

ANA PAULA FONSECA DOS SANTOS NEDOCHEKTO

**PEÇAS REFRAATÁRIAS CERÂMICAS A PARTIR DO RESÍDUO
DA RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO POR PLASMA
TÉRMICO**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Engenharia.

**CONSULTA
FT-2604**

São Paulo
2008

ANA PAULA FONSECA DOS SANTOS NEDOCHEKTO

**PEÇAS REFRAATÁRIAS CERÂMICAS A PARTIR DO RESÍDUO
DA RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO POR PLASMA
TÉRMICO**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

São Paulo
2008

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu marido, José Renato, e a meus filhos, Edu e Gui, pela paciência, apoio, incentivo e carinho. A meu pai, que sempre acreditou na minha capacidade e à minha mãe que me ensinou a ser “gente”.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Samuel M. Toffoli, que além de orientar os trabalhos com maestria, possibilitou o surgimento de uma grande amizade.

Ao meu co-orientador, Dr. Antonio Carlos da Cruz, que não mediu esforços para contribuir com este trabalho, além de permitir o envolvimento do IPT nessa realização.

Agradeço ao Dr. Waldir Resende, pela contribuição para este trabalho, em especial por permitir a realização de testes na Indústria Brasileira de Artigos Refratários Ltda. – IBAR.

À Fosfertil pela colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

À Cosipa, à Reichhold e à Nacional de Grafite pelos materiais que foram cedidos como contribuição para a realização desse projeto.

Ao CEFET- SP, em especial à Unidade de Cubatão, por incentivar o desenvolvimento de seus profissionais. E aos meus alunos que sempre me incentivaram ao longo desse período.

Agradeço aos professores, alunos e técnicos do LMPSol que direta ou indiretamente contribuíram para essa realização.

Aos técnicos: Danilo, José Rubens, Lívio, Cláudio, Marina e Vinícius, pela colaboração indispensável durante este projeto.

RESUMO

O resíduo proveniente da reciclagem de alumínio das borras brancas pelos métodos convencionais, os quais usam fluxo salino, é considerado prejudicial ao meio ambiente. Fez-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para recuperar esse alumínio. A mais recente delas é aquela que utiliza o plasma térmico, dando origem a um resíduo livre de sais e rico em alumina. Este trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade do uso desse resíduo rico em alumina como matéria prima na produção de peças refratárias para uso siderúrgico.

Após a avaliação do resíduo puro, peças cerâmicas produzidas com e sem a adição de grafite foram tratadas em diferentes temperaturas (1000, 1250 e 1500°C) e caracterizadas quanto às suas propriedades de interesse cerâmico, análises térmicas (TG e DTA), presença de fases (difração de raios X), além de terem sido observadas em microscópio eletrônico de varredura com analisador de energia dispersiva (EDS). O comportamento das peças refratárias em relação à resistência ao ataque de escória (método estático) também foi analisado.

Os resultados obtidos foram analisados com base nas características dos refratários estudados na literatura para uso na indústria siderúrgica e indicam que o resíduo apresenta potencial para ser utilizado como matéria-prima para a fabricação de refratários cerâmicos.

ABSTRACT

Recycling aluminum from white drosses by conventional process, generates a hazardous waste. The development of new technologies to recuperate this aluminum has been studied, such as the thermal plasma furnace technology. This process generates an aluminum rich by-product, free from the conventional auxiliary coverage salts. The purpose of the present work is to study an alternative use for this waste, as a potential raw material in the fabrication of carbon-containing refractories for the steel industry.

After the characterization of the waste, specimens containing up to 20 wt.% of graphite were treated at temperatures between 1000 and 1500°C, were characterized by thermal analysis (TG and DTA), X-ray diffraction, and were observed by SEM (with an EDS analyser). Their ceramic interesting properties were also obtained (water absorption, porosity, flexural strength, etc.) as well as their behavior under slag attack.

The results indicate that the alumina rich waste can be considered as a potential raw-material for the fabrication of ceramic refractories.

Doutoranda: Ana Paula Fonseca dos Santos Nedochoetko

Orientador: Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
10	21 ^a	Classe III	Classe II B
23	1 ^a	a maioria	alguns
23	1 ^a	é produzida	são produzidos
23	1 ^a	prensagem isostática	prensagem de alta capacidade
23	Tabela V	fundição contínua	lingotamento contínuo
23	Tabela V	válvula gaveta, bocais	válvulas longas, submersas
23	Tabela V	fornalhas	fornos
24	5 ^a	preferencialmente ao carbono	preferencialmente com o oxigênio
25	18 ^a	resistência mecânica	resistência mecânica a quente
25	23 ^a	panelas de aço	panelas de aço e nos conversores
26	28 ^a	vazadouro e cobertura da calha	distribuidores
29	26 ^a	ataque do agregado	ataque da matriz
30	7 ^a	da fornalha	do equipamento
30	14 ^a	incluir item	➤ Formação de fases de menor refratariedade pela reação com a escória
32	15 ^a	interface escória / metal	interface material refratário / escória / metal
34	6 ^a	precipitação	formação
35	27 ^a	item IV.3	item IV.3 e IV.4
35	31 ^a	item IV.4	item IV.5
37	Tabela VI	Resultado da análise de espectrometria por FRX da borra de alumínio Alcoa M1A	Resultados da análise de espectrometria por FRX das fases de baixa proporção da borra de alumínio Alcoa M1A
37	Tabela VI	Faixa Granulométrica	Faixa Granulométrica (mm)

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
38	Figura 14	Retirada das pontas da pilha de material	Ilustração da retirada das pontas da pilha de material submetido ao método da pilha alongada
40	17 ^a	4 temperaturas diferentes	4 temperaturas diferentes por 2 horas
42	7 ^a	retração linear	variação linear dimensional
66	Figura 35	presente na figura 38	presente na figura 36
73	1 ^a	composição não ocorre	composição provavelmente não ocorre
78	15 ^a	figura 48	figura 48 região 2
85	21 ^a	curva de DRX	curva de DRX da Figura 58
89	1 ^a	Melhor resultado quanto à resistência	Melhor resultado, dentro das limitações que o teste fornece, quanto à resistência

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	x
I . INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	3
III. REVISÃO DA LITERATURA	4
III.1 – Borra de Alumínio	4
III.1.1 – Obtenção da Borra de Alumínio	4
Borra de Alumínio – classificação	6
III.1.2 – Técnicas de Recuperação do Alumínio Metálico ...	6
Processo Convencional – queimadores ar/óleo	7
Processo Oxi-Combustão	8
Processo Alurec	8
Processo Altek – Air Products	9
Processos de Aquecimento por Plasma	10
a) Processo Alcan	10
b) Processo Drosscar – Hydro-Quebec	10
c) Forno a Plasma do IPT	12
III.1.3 – Comparativo entre as Técnicas	15
III.2 – Refratários	16
III.2.1 – Definição	16
III.2.2 – Classificação	18
III.2.3 – Refratários à base de Carbono	21
III.2.3.1 – Classificação dos Refratários à base de Carbono	22
III.2.3.2 – Adição de Anti-oxidantes	24
III.2.3.3 – Principais Refratários à base de Carbono.	25
Refratários MgO-C	25

Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$	26
Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ (AMC) e MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (MAC)	27
III.2.3.4 – Corrosão dos Refratários ao Carbono	28
III.2.3.5 – Mecanismos de Corrosão dos Refratários ao Carbono	29
Refratários MgO-C	31
Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$	32
Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ (AMC) e MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (MAC)	33
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	35
IV.1 – Caracterização da Borra Branca	36
IV.2 – Caracterização da Borra Seca	37
IV.3 – Caracterização das Peças Cerâmicas	39
IV.4 – Ensaio de escorificação	44
IV.5 – Caracterização de Escória.....	45
V. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
V.1 – Caracterização da Borra Seca	46
a) Determinação do Teor de Alumínio Livre	46
b) Análise Química	47
c) Distribuição Granulométrica	49
V.2 – Caracterização das Peças Cerâmicas	50
a) Propriedades Cerâmicas	50
b) Resistência Mecânica	58
c) Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	62
d) Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura	64
Composição 0%	65
Composição 10%	73
Composição 20%	80
e) Ensaio de Escorificação	85
Caracterização da Escória	85

Composição 0%	90
Composição 10%	97
Composição 20%	103
V.3 – Considerações Finais	108
VI. CONCLUSÕES	110
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de operação de fornos rotativos aquecidos por ar-combustão	7
Figura 2 – Esquema do processo Alurec	9
Figura 3 – Forno basculante do processo Drosscar	11
Figura 4 – Regime de operação do processo Drosscar	12
Figura 5 – Forno inclinado, em fase de montagem, no IPT	13
Figura 6 – Diagrama esquemático do forno aquecido por plasma e conjunto de equipamentos periféricos	13
Figura 7 – Etapas do processamento da reciclagem do alumínio em forno plasma e produtos gerados	14
Figura 8 – Esquema geral do mecanismo de corrosão dos refratários óxido – carbono	30
Figura 9 – Esquema de dissolução da matriz de MgO em presença de escória.....	31
Figura 10 – Esquema do mecanismo de corrosão dos refratários $Al_2O_3 - C$	33
Figura 11 – Esquema do mecanismo de corrosão dos refratários AMC em presença de escória.....	34
Figura 12 – Curvas de difração de raios X das frações granulométricas da borra de alumínio Alcoa M1A	36
Figura 13 – Disposição da borra seca na forma de uma pilha alongada .	38
Figura 14 – Retirada das pontas da pilha de material	38
Figura 15 – Forno EDG usado para curar os corpos de prova prismáticos	41
Figura 16 – Forno EDG usado para curar os corpos de prova prismáticos (vista interna).....	41
Figura 17 – Corpos de prova para ensaio de escorificação	44
Figura 18 – Escória utilizada para ensaio de escorificação	45

Figura 19 – Dispositivo utilizado para análise de alumínio livre, no IPT ...	47
Figura 20 – Distribuição granulométrica da borra seca moída	49
Figura 21 – Corpos de prova prismáticos das composições 10% e 20%, após tratamento térmico a 1000°C	50
Figura 22 – Comparativo do comportamento da retração linear em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.....	53
Figura 23 – Comparativo do comportamento da absorção de água em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.....	53
Figura 24 – Comparativo do comportamento da porosidade aparente em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.....	54
Figura 25 – Curva de gresificação do material sem adição de grafite.....	55
Figura 26– Curva de gresificação do material com adição de 10% de grafite	55
Figura 27 – Curva de gresificação do material com adição de 20% de grafite	56
Figura 28 – Comparativo do comportamento da massa específica aparente em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento	56
Figura 29 – Comparativo do comportamento da massa específica aparente da parte sólida em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento	57
Figura 30 – Comparativo do comportamento da resistência mecânica em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento	58
Figura 31 – ATD e TG para o material sem adição de grafite	63
Figura 32 – ATD e TG para o material com adição de 10% de grafite.....	63
Figura 33 – ATD e TG para o material com adição de 20% de grafite.....	64
Figura 34 – Fases encontradas na DRX do material sem grafite	65
Figura 35 – Composição 0%, curada a 190°C	66
Figura 36 – EDS da composição 0%, curada a 190°C.....	66
Figura 37 – Composição 0%, tratada a 1250°C	67
Figura 38 – EDS da região 1 da Figura 37	68
Figura 39 – EDS da região 2 da Figura 37.....	68
Figura 40 – Composição 0%, tratado a 1250°C, atacado termicamente ..	69

Figura 41 – Composição 0%, tratado a 1500°C	70
Figura 42 – EDS da região 3 da composição 0%, tratado a 1500°C.....	71
Figura 43 – Fases encontradas na DRX do material com 10% de grafite .	72
Figura 44 – Material com 10% de grafite, tratado a 1000°C	73
Figura 45 – EDS da região 1 no material com 10% de grafite, tratado a 1000°C	74
Figura 46 – Material com 10% de grafite, tratado a 1000°C	75
Figura 47 – Material com 10% de grafite, tratado a 1250°C	76
Figura 48 – Composição 10%, tratado a 1500°C	77
Figura 49 – EDS da região 1 no material com 10% de grafite, tratado a 1500°C	77
Figura 50 – EDS da região 2 no material com 10% de grafite, tratado a 1500°C	78
Figura 51 – Fases encontradas na DRX do material com 20% de grafite.....	79
Figura 52 – Micrografia da composição 20%, tratada a 1000°C.....	80
Figura 53 – EDS da região 1 da Figura 52	81
Figura 54 – Material com 20% de grafite, tratado a 1250°C	82
Figura 55 – Material com 20% de grafite, tratado a 1500°C.....	83
Figura 56 – Detalhe da região 1 marcada na micrografia do material com composição 20%, tratado a 1500°C	83
Figura 57 – EDS da região 1 da Figura 55	84
Figura 58 – Curva de DRX da escória	86
Figura 59 – Corpos de prova após ensaio de escorificação	88
Figura 60 – Corpos de prova cortados após ensaio de escorificação	88
Figura 61 – Micrografia do corpo de prova sem grafite, após ensaio de escorificação	90
Figura 62 – Material sem grafite, após ensaio de escorificação, região da escória	91
Figura 63 – EDS da região clara (1) da escória no corpo de prova sem grafite, da Figura 62	91
Figura 64 – EDS da região escura (2) da escória no corpo de prova	

sem grafite, da Figura 62	92
Figura 65 – Material sem grafite, após ensaio de escorificação, região da interface.....	93
Figura 66 – EDS da região 3 da Figura 65	94
Figura 67 – Material sem grafite, após ensaio de escorificação, região do “tijolo”.....	95
Figura 68 – Corpo de prova com 10% de grafite, após ensaio de escorificação	97
Figura 69 – Micrografia da região da escória do corpo de prova do material com 10% de grafite	98
Figura 70 – Micrografia da região da interface do corpo de prova do material com 10% de grafite	99
Figura 71 – Micrografia da região do “tijolo” do corpo de prova do material com 10% de grafite	100
Figura 72 – EDS da região (1) do “tijolo”, marcada na Figura 71	100
Figura 73 – Micrografia do corpo de prova com 20% de grafite, após ensaio de escorificação	102
Figura 74 – Micrografia do corpo de prova com 20% de grafite, após ensaio de escorificação, região da escória.....	103
Figura 75 – Micrografia do corpo de prova com 20% de grafite, após ensaio de escorificação, região da interface	104
Figura 76 – Micrografia do corpo de prova com 20% de grafite, após ensaio de escorificação, região do “tijolo”	105

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Consumo específico de refratários na indústria siderúrgica mundial	17
Tabela II – Influência do desenvolvimento tecnológico da indústria de refratários brasileira no setor siderúrgico	17
Tabela III – Evolução no desempenho dos refratários na siderurgia brasileira	18
Tabela IV – Classificação dos produtos refratários conforme “Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”	21
Tabela V – Refratários que contêm grafite, segundo “Refractories Manual”.....	23
Tabela VI – Resultado da análise de espectrometria por fluorescência de raios X da borra de alumínio Alcoa M1A	37
Tabela VII – Tabela das composições das matérias-primas utilizadas na confecção das peças cerâmicas e seus códigos de identificação ...	40
Tabela VIII – Análises químicas da borra seca	48
Tabela IX – Resultados médios para as propriedades cerâmicas e resistência mecânica das composições contendo 0, 10 e 20% de grafite, em peso, curadas a 190°C e tratadas nas temperaturas de 1000, 1250 e 1500°C	51
Tabela X – Comparativo entre diferentes refratários	61
Tabela XI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, curada a 190°C, no ponto1 identificado na Figura 35	67
Tabela XII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos pontos 1 e 2 identificados na Figura 37, na composição 0%, tratada a 1250°C.....	69
Tabela XIII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos pontos 1, 2 e 3 identificados na Figura 40, na composição 0%, tratada a 1250°C.....	70
Tabela XIV – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos pontos	

1, 2 e 3 identificados na Figura 41, na composição 0%, tratada a 1500°C.....	71
Tabela XV – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, tratada a 1000°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 44.....	74
Tabela XVI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, tratada a 1000°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 46.....	75
Tabela XVII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, tratada a 1250°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 47.....	76
Tabela XVIII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, tratada a 1500°C, nos pontos 1 e 2 identificados na micrografia da Figura 48.....	78
Tabela XIX – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, tratada a 1000°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 52.....	81
Tabela XX – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, tratada a 1250°C, nos pontos 1 e 2 identificados na micrografia da Figura 54.....	82
Tabela XXI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, tratada a 1500°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 55.....	84
Tabela XXII – Análise química da escória.....	87
Tabela XXIII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, nos pontos 1 e 2 identificados na micrografia da Figura 62.....	92
Tabela XXIV – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, no ponto 3 identificado na Figura 65.....	94
Tabela XXV – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, no ponto 1, identificado na Figura 67.....	95
Tabela XXVI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na	

composição 10%, nos pontos 1 e 2, identificados na Figura 69.....	98
Tabela XXVII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, no ponto 1 identificado na Figura 70	99
Tabela XXVIII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, no ponto 1, da Figura 71	101
Tabela XXIX – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, nos pontos 1 e 2 identificados na Figura 74	103
Tabela XXX – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, no pontos 1 identificado na Figura 75	105
Tabela XXXI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, no pontos 1 identificado na Figura 76	106

I – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e tecnológico pelo qual o Brasil e o mundo têm passado interfere diretamente sobre o meio ambiente. A preocupação com as condições ambientais, reaproveitamento e diminuição da geração de resíduos indesejáveis e agressivos tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores. A adoção de normas mais rígidas para preservação ambiental e controle de poluição tem conduzido as empresas a uma maior preocupação com seu processo produtivo, trabalhando na otimização de seus resultados, aliados à diminuição do consumo energético, evitando, sempre que possível, a geração de resíduos perigosos e indesejáveis.

A produção de metais é responsável pela geração de grande quantidade de resíduos. A necessidade de diminuir essa geração e reaproveitar todo material que possa ser recuperado ou reciclado faz com que estudos sejam desenvolvidos para contribuir com esses objetivos. Além disso, a produção de metais, principalmente alumínio e aço, vem aumentando significativamente em todo o mundo. Com isso, a recente busca e aprimoramento de processos industriais que sejam considerados “limpos”, ou seja, que minimizem a agressão ao meio ambiente e que sejam economicamente viáveis, passou a ser um fator de alta importância. A prospecção e exploração de jazidas onde se buscam as matérias primas necessárias à produção, o consumo de energia necessário ao empreendimento e a geração cada vez maior de resíduos que precisam ser descartados na natureza, são os maiores problemas enfrentados pelas grandes empresas que produzem metais, principalmente o alumínio metálico.

No Brasil, com a necessidade de promover o uso racional de recursos naturais e energéticos e de reduzir o impacto ambiental causado pelos rejeitos da produção do alumínio, detectou-se a importância de estudar o possível reaproveitamento dos rejeitos. O alumínio é tido como um material infinitamente reciclável. O alto valor agregado ao material recuperado,

aliado ao consumo energético reduzido utilizado em sua recuperação (aproximadamente 15 a 20 vezes menor do que o necessário para a produção primária), faz do alumínio um excelente material a ser recuperado. Estima-se que atualmente a reciclagem represente uma redução de aproximadamente 10% no custo de produção de alumínio ⁽¹⁾.

Existem vários processos de recuperação do alumínio metálico presente nas borras brancas geradas na produção primária de alumínio, nas plantas de laminação, de extrusão e fundições. Os mais utilizados fazem uso de uma cobertura de sais (fluxo salino) para proteger o metal fundido da oxidação. Os mais elaborados envolvem a utilização de plasma térmico, dispensando o fluxo salino.

Esses processos de recuperação apresentam características diferentes quanto ao resíduo gerado. Os convencionais geram um rejeito denominado borra preta, resíduo ABNT Classe I, que deve ser descartado em aterros industriais, devido à presença dos sais de cobertura. Já o pó gerado no processo por plasma pode ser reutilizado, pois não faz uso do fluxo salino, evitando a geração de resíduo rico em sais solúveis que podem contaminar o solo, rios ou lençóis freáticos.

Apesar do processo de plasma térmico necessitar de um maior capital inicial e operadores mais qualificados, o resultado de sua eficiência, a qualidade e quantidade dos resíduos gerados e a qualidade do alumínio recuperado, faz com que seja observado e adotado em países desenvolvidos como Estados Unidos e Canadá. Por isso, verifica-se que os desenvolvimentos devem caminhar no sentido de se agregar valor ao rejeito gerado pela recuperação de alumínio via plasma térmico, auxiliando assim na viabilização de uso desse processo e também auxiliar na preservação do meio ambiente, evitando a geração de resíduos perigosos.

II – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é verificar a potencialidade da utilização do resíduo do processo de recuperação do alumínio contido em borra branca, por plasma térmico, como matéria prima principal na confecção de peças refratárias para uso na indústria siderúrgica.

Objetivos específicos:

- caracterizar o resíduo quanto à sua composição química, distribuição granulométrica e fases cristalinas presentes;
- formular e queimar a altas temperaturas, peças cerâmicas contendo o resíduo e grafite;
- caracterizar as peças refratárias obtidas quanto às suas propriedades cerâmicas e resistência mecânica à flexão, além de caracterizá-las microestruturalmente por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e quanto ao comportamento em presença de escória (a quente).

III – REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma revisão dos principais estudos encontrados na literatura a respeito, inicialmente, do processamento da borra de alumínio, apresentando as técnicas conhecidas para recuperação do alumínio metálico contido em borra branca. Posteriormente serão abordados tópicos a respeito de materiais refratários, sua classificação e tipos, além de abordar os mecanismos de corrosão dos refratários ao carbono.

III.1 – Borra de Alumínio.

III.1.1 – Obtenção da Borra de Alumínio.

O alumínio pode ser considerado um dos elementos mais importantes na atividade humana, pois é o 1º metal e o 3º elemento em abundância na crosta terrestre. Além de estar presente em inúmeras aplicações industriais: petroquímica, eletro-eletrônicos, metalurgia, produtos de higiene; também é encontrado na construção civil, em transportes, linhas de transmissão de energia, demonstrando sua importância econômica no mundo contemporâneo ⁽²⁾. O alumínio não é encontrado na forma elementar e é obtido através do refino da bauxita, com a utilização do processo Bayer ^(2,3), através do qual se obtém a alumina. A maior parte, ou seja, 90% da alumina mundial obtida pela calcinação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é usada no processo eletrolítico Hall-Héroult ^(2,4) para a preparação do alumínio metálico. Os demais 10% são utilizados em aplicações diversas para fabricação de materiais refratários, abrasivos, velas de ignição, cerâmicas e outros.

Em todo o mundo, são disponibilizados, aproximadamente, 28 milhões de toneladas de alumínio, anualmente, incluindo produção primária e secundária ^(1,5). A necessidade de se diminuir o impacto ambiental causado pela produção de alumínio tornou-se um fator de alta importância, levando as indústrias à busca e aprimoramento de processos industriais que

sejam considerados “limpos”, ou seja, que tentem minimizar a agressão ao meio ambiente ⁽⁵⁻¹⁵⁾.

No Brasil, com a necessidade de se promover o uso racional dos recursos naturais e de se reduzir o impacto ambiental causado pelos rejeitos da produção do alumínio, detectou-se a importância de estudar o possível reaproveitamento desses rejeitos como matéria prima industrial ^(1,5).

O alumínio é tido como um material infinitamente reciclável. O balanço energético favorável faz deste material um excelente produto a ser recuperado. A produção secundária de alumínio é responsável por 40% do suprimento total de alumínio e suas ligas em todo o mundo. No Brasil, a indústria do alumínio secundário processa materiais diversos, tais como sucatas, vasilhames, cavacos de usinagem, borra de alumínio, sendo responsável por aproximadamente 11% das quase 1,4 milhões de toneladas produzidas anualmente ^(1,5,12,15).

Se comparada à produção primária, a reciclagem do alumínio apresenta um consumo de energia 15 a 20 vezes menor. Estima-se que atualmente a reciclagem represente uma redução de aproximadamente 10% no custo de produção do alumínio ⁽¹⁾.

Em razão dos transtornos causados pela mineração da bauxita, a reciclagem do alumínio tem um considerável impacto sobre o meio ambiente. Assim, para cada tonelada de alumínio reciclado, aproximadamente 4 toneladas de minério bruto deixam de ser consumidos, e cerca de 2 toneladas de lama vermelha deixam de ser produzidas ^(1,7).

A reciclagem tal qual praticada presentemente requer o uso de sais de cobertura (uma mistura de NaCl e KCl) para proteção do metal contra oxidação, o que resulta na geração de um subproduto contendo óxido de alumínio e sais adicionados, denominado borra preta. A presença do sal torna a borra preta um subproduto não reutilizável. Como resíduo, é classificada como ABNT – Classe I, e deve ser destinada a aterros industriais ^(1,5-14).

Borra de Alumínio - classificação

A borra ou drosse de alumínio é o resíduo que ocorre em função da oxidação do metal durante sua fusão. A quantidade e o tipo de borra produzida dependem do processo utilizado. Existem três tipos de borra: branca, preta e *saltcake* ⁽⁶⁻¹³⁾.

- **Borra branca** – gerada na produção primária de alumínio, plantas de laminação, plantas de extrusão e fundições. Não possui fluxo salino, apresenta cor clara e tem alto teor de alumínio metálico, podendo chegar a 80%. A determinação do teor de alumínio nas borras branca foi objeto de estudo de Gómez ⁽¹³⁾.
- **Borra preta** – encontrada na produção secundária de alumínio, onde ocorre a utilização de fluxo salino para reduzir a oxidação na superfície do metal líquido. A presença desses sais a altas temperaturas leva ao escurecimento da drosse. O resultado desse processo é uma borra escura, com sais e menores teores de alumínio, não ultrapassando os 20%.
- **Saltcake** – esse tipo de borra é resultante da reciclagem da borra branca. Ocorre a utilização de fluxo salino, tornando-a escura. Apresenta menor quantidade de metal do que a borra preta, não ultrapassando os 10%.

III.1.2 – Técnicas de Recuperação do Alumínio Metálico.

O processo empregado comumente para a recuperação do alumínio baseia-se no emprego de fornos rotativos. A prática comum envolve o aquecimento desses fornos pelo uso de queimadores ar / óleo. Recentemente, novas tecnologias para fornos rotativos têm sido propostas, baseando-se, principalmente, no controle da atmosfera de processo, através de diferentes técnicas de aquecimento, como o aquecimento por oxidação e por plasma ^(1,4-27).

As várias técnicas citadas serão descritas a seguir, abordando os principais aspectos de processo:

Processo Convencional – queimadores ar/óleo^(1,15).

É o processo mais utilizado para fusão de sucatas e recuperação do alumínio livre de drosses. Envolve o uso de fornos rotativos, como ilustrado na Figura 1⁽¹⁾.

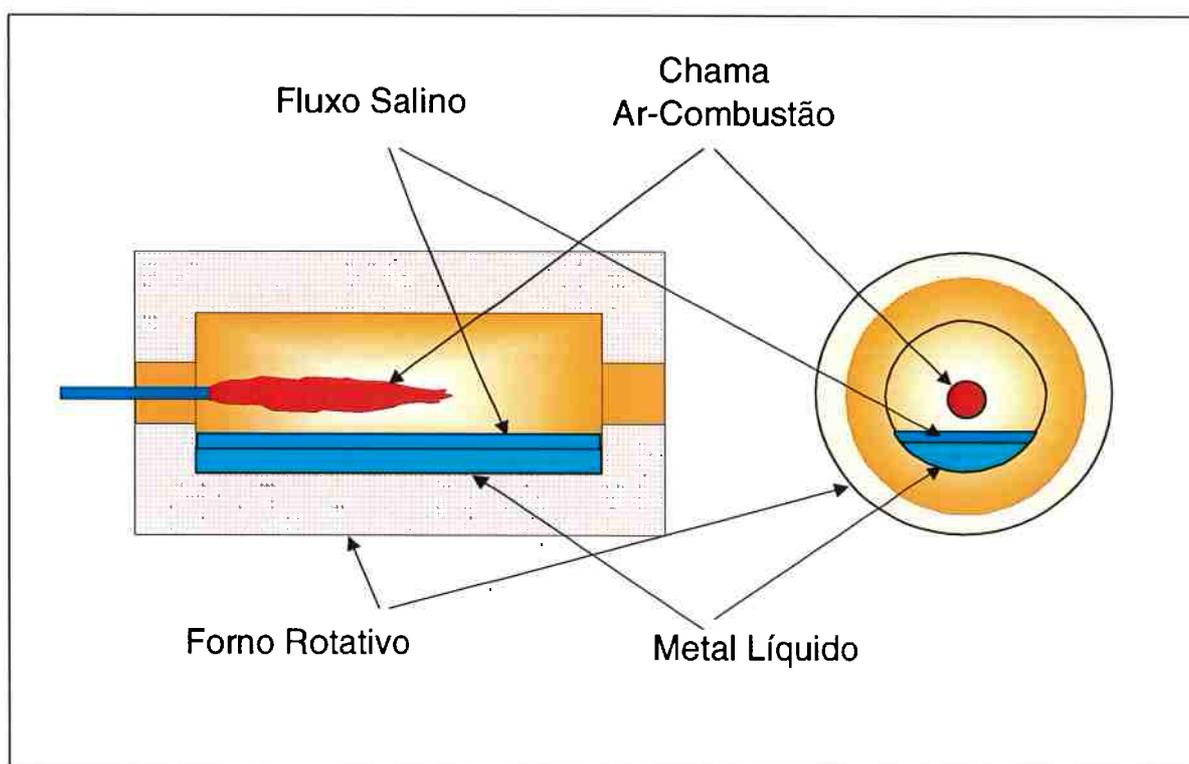


Figura 1 – Esquema de operação de fornos rotativos aquecidos por ar-combustão⁽¹⁾.

Estes fornos operam em temperaturas entre 700° e 800°C, com o seu eixo de rotação fixo na posição horizontal. O queimador ar – óleo é posicionado em uma das extremidades do forno. Os gases de combustão são retirados pela extremidade oposta. Para aumentar o rendimento metálico, esse processo faz uso de fluxos salinos numa proporção de 10% a 40% da carga. Esse fluxo é formado por uma mistura de aproximadamente 50:50 de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl)^(1,7,8). O principal objetivo do emprego de sais é a formação de uma camada protetora sobre a superfície do banho líquido para minimizar perdas metálicas por oxidação. Uma mesma carga de sais é utilizada para processar duas ou três corridas, após o que esse material é descartado.

As principais vantagens desse processo são: o uso de combustível fóssil queimado ao ar, facilidade de operação e baixo valor de investimento. A sua principal desvantagem é a geração de um subproduto (borra preta) que contém altos teores de sais, facilmente lixiviáveis pela água, podendo contaminar o solo, os rios e lençóis freáticos. A legislação ambiental exige que resíduos dessa natureza sejam dispostos em aterros industriais a um custo considerável.

Processos Oxi – Combustão ^(10,11,15,16)

Baseia-se, fundamentalmente, no controle da atmosfera no interior do forno para reduzir as perdas por oxidação, e, assim, tentar eliminar o uso de sais.

As temperaturas de chama obtidas a partir da substituição total ou parcial do ar de combustão são maiores do que as obtidas por combustão a ar.

O balanço geral é bastante favorável, resultando em ciclos menores de operação, com aumento de produtividade, redução do consumo de combustível e, se não a completa, a considerável redução do uso de sais fundentes, com geração de um menor volume de resíduos.

As desvantagens desse processo são: o custo do oxigênio e o maior grau de sofisticação do aquecimento, que resulta em mais alto investimento inicial, além de exigir operadores mais qualificados.

Processo ALUREC ^(1,8,14,18)

Foi desenvolvido pela AGA AB e Hoogovens Aluminium Hüttenwerk GmbH. Trata-se de um forno rotativo basculante, que opera com queimador oxi-combustão, de acordo com a Figura 2 ^(1,8).

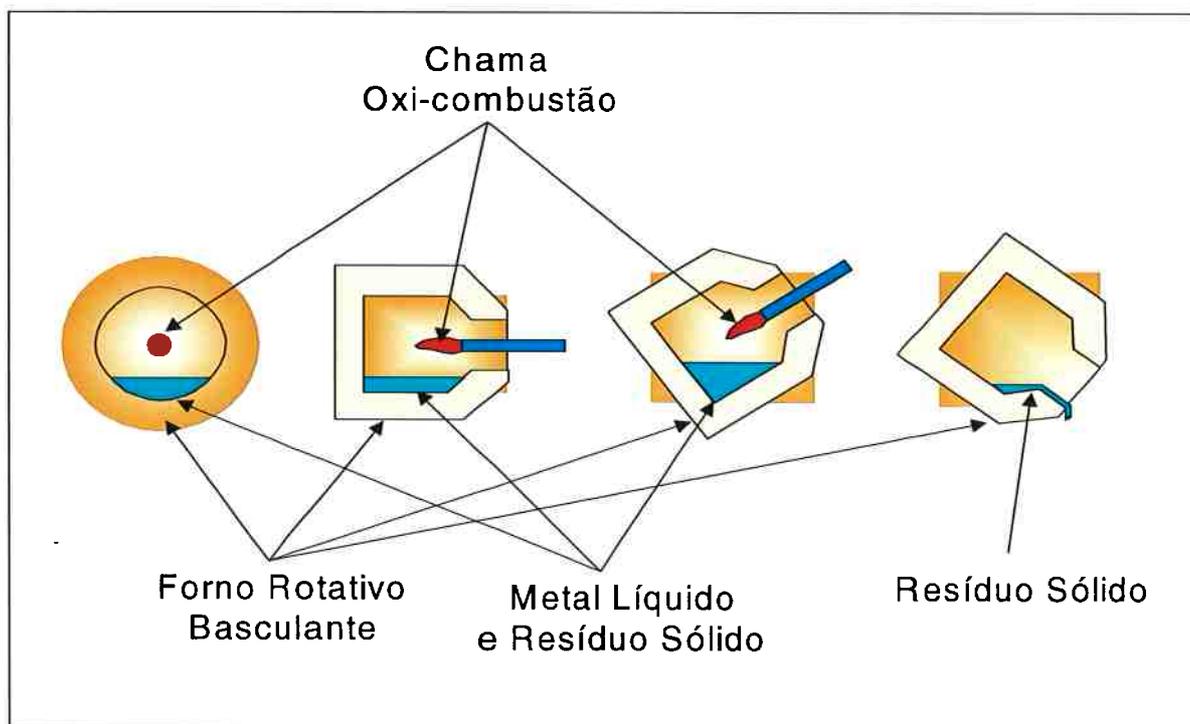


Figura 2 – Esquema do processo Alurec ⁽⁸⁾.

A princípio, esse processo foi desenvolvido para o processamento de drosse branca. A ação mecânica da agitação da carga pela rotação do forno promove a quebra tanto do filme de óxido que envolve as gotículas de metal, quanto da estrutura sólida da drosse. Essa agitação promove, ainda, a aglomeração do metal fundido e disperso na drosse, que é coletado no fundo da cavidade na forma de banho. Sobre esse banho flutua a fração sólida não-metálica. Como não há fluxo salino, a fração sólida é seca e não pode ser vazada, como no processo convencional. Uma vez vazado o metal, o descarregamento desse resíduo se dá pela porta de carga, pela inclinação e rotação simultânea do vaso.

Processo ALTEK – AIR PRODUCTS ^(1,8,17).

As empresas Altek International e a Air Products and Chemicals Inc. noticiaram a comercialização conjunta de um forno rotativo basculante, cuja descrição se assemelha ao forno Alurec.

O sistema combina a tecnologia Altek para fornos rotativos com o sistema oxi-combustão da Air Products em um novo conceito de forno,

visando redução de custos, melhoria da eficiência de recuperação e qualidade do alumínio, menores ciclos de operação e redução de emissões e resíduos de processo.

O uso de sais fundentes não é descartado, mas é reduzido em até 70%.

Processos de Aquecimento por Plasma ^(5,17-27)

Dentre as novas tecnologias propostas, destaca-se o emprego do plasma gerado através de arco elétrico. Isto permite que o alumínio seja recuperado eficientemente, sob atmosfera inerte, sem a necessidade de uso de sais fundentes.

Os processos a plasma fazem uso de fornos rotativos similares aos aquecidos por combustão. Unidades comerciais em operação no Canadá, França e África do Sul, que usam tochas de plasma, dedicam-se exclusivamente à recuperação do alumínio contido em borras primárias (brancas).

a) Processo ALCAN

O processo desenvolvido pela Alcan, no Canadá, utiliza um forno rotativo basculante, semelhante ao descrito no processo oxi-combustão.

Este processo visa a recuperação do alumínio contido na drosse branca, sem uso de fluxo salino, produzindo, assim, um resíduo ANBT – Classe III, capaz de ser descartado em aterro sanitário.

A partir de 1989 a Alcan deixou de usar plantas piloto e construiu unidades comerciais para o tratamento da drosse branca, pelo uso do plasma.

b) Processo DROSSCAR – Hydro – Quebec

A Hydro – Quebec desenvolveu uma nova tecnologia para tratamento da drosse branca, usando um forno basculante aquecido por um plasma do tipo arco transferido, estabelecido entre dois eletrodos de grafite, montados sobre o eixo de rotação do forno (Figura 3). Este processo é mais eficiente

energeticamente, conduz a uma melhor recuperação do alumínio e requer menos capital.

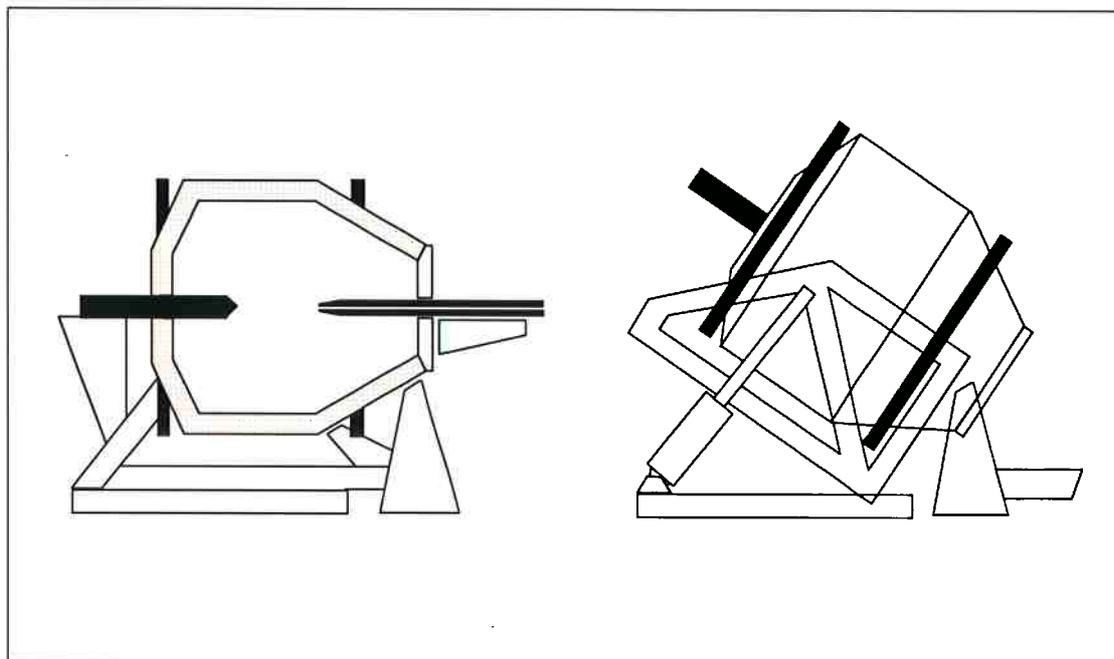


Figura 3 – Forno basculante do processo Drosscar ^(1,8,14).

O processo de tratamento da drossa branca é ilustrado na Figura 4. O forno rodando durante o aquecimento da drossa promove a agitação mecânica, que leva à quebra do óxido que envolve o alumínio, além de promover o coalescimento do metal fundido. Com a conclusão do aquecimento, o metal é vazado e o resíduo sólido (um pó aglomerado de cor cinza) é retirado basculando o forno.

Os ensaios realizados nessa planta mostraram uma recuperação de alumínio livre contido na drossa da ordem de 94%.

A Figura 4 mostra, passo a passo, o esquema de funcionamento do referido forno, desde o carregamento, aquecimento, vazamento do metal e descarte do resíduo.

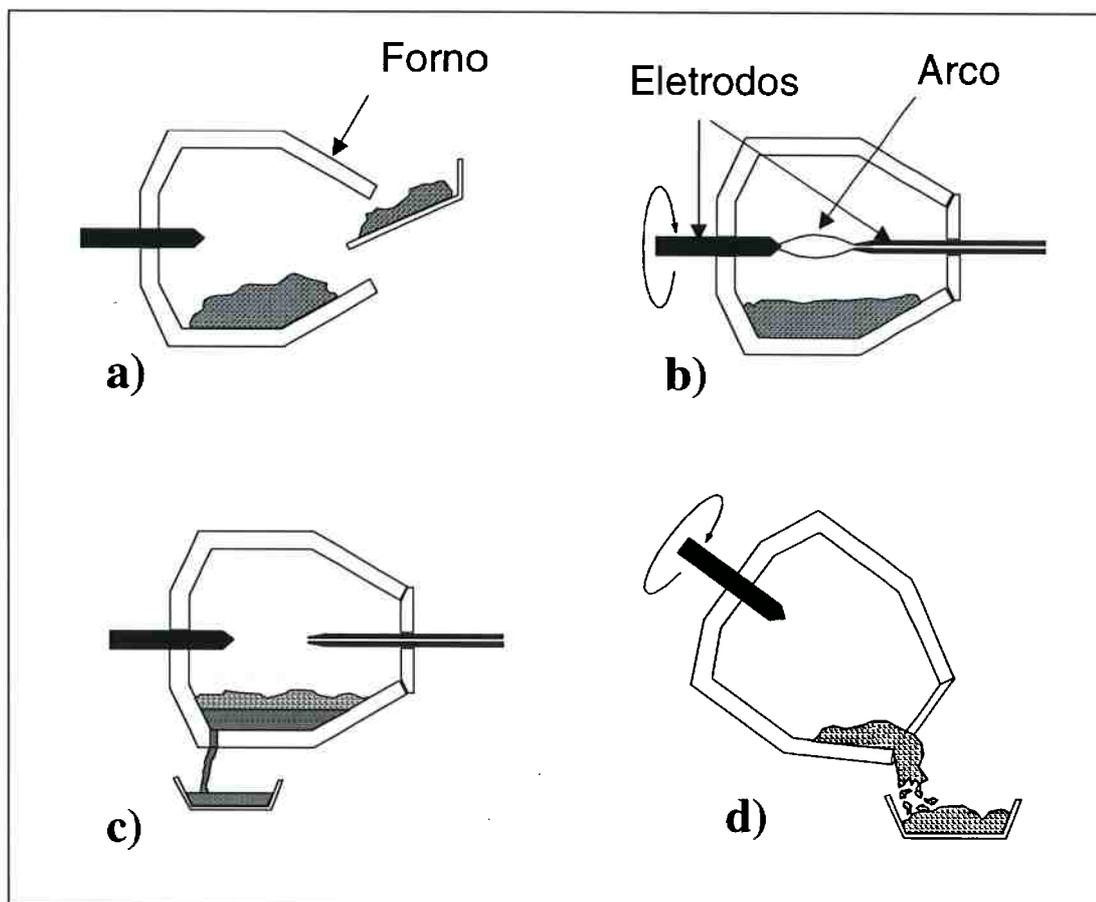


Figura 4 – Regime de operação do processo Drosscar: (a) carregamento; (b) aquecimento; (c) vazamento do alumínio; e (d) descarregamento do resíduo sólido^(1,8,14).

c) Forno a Plasma do IPT

O forno desenvolvido no Laboratório de Plasma do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT^(1,5) é dotado de uma única abertura frontal através da qual se dá o carregamento de matéria-prima (borra primária ou branca) e o descarregamento de resíduo não-metálico acumulado no seu interior. O vazamento do metal recuperado é realizado através de um canal localizado no lado da porta de carga / descarga. Quando carregado e em operação, a carcaça do forno pode ser inclinada para cima, em, no máximo, 45° em relação à posição horizontal (inclinação positiva). Para descarga de resíduos sólidos não-metálicos após fusão e vazamento do metal, a carcaça pode ser inclinada na direção oposta (inclinação negativa). A carcaça pode girar nos sentidos horário e anti-horário. Uma vista lateral do forno é mostrada na Figura 5⁽⁵⁾.

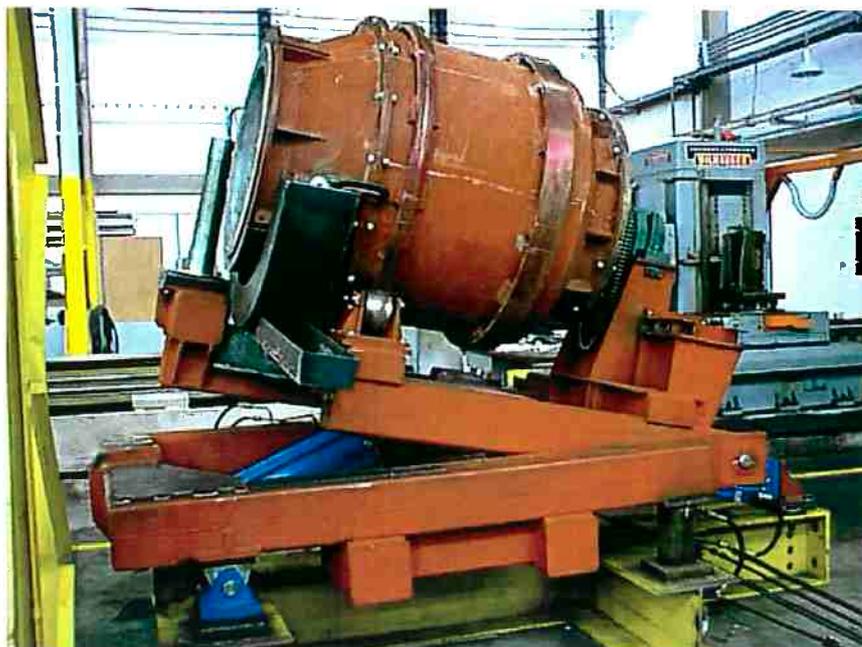


Figura 5 – Forno inclinado, em fase de montagem, no IPT ⁽⁵⁾.

A Figura 6 mostra um diagrama esquemático do sistema, composto por: forno rotativo, tocha de plasma, fonte de potência, alimentação do gás de plasma, circuito de água de refrigeração e controle e aquisição de dados.

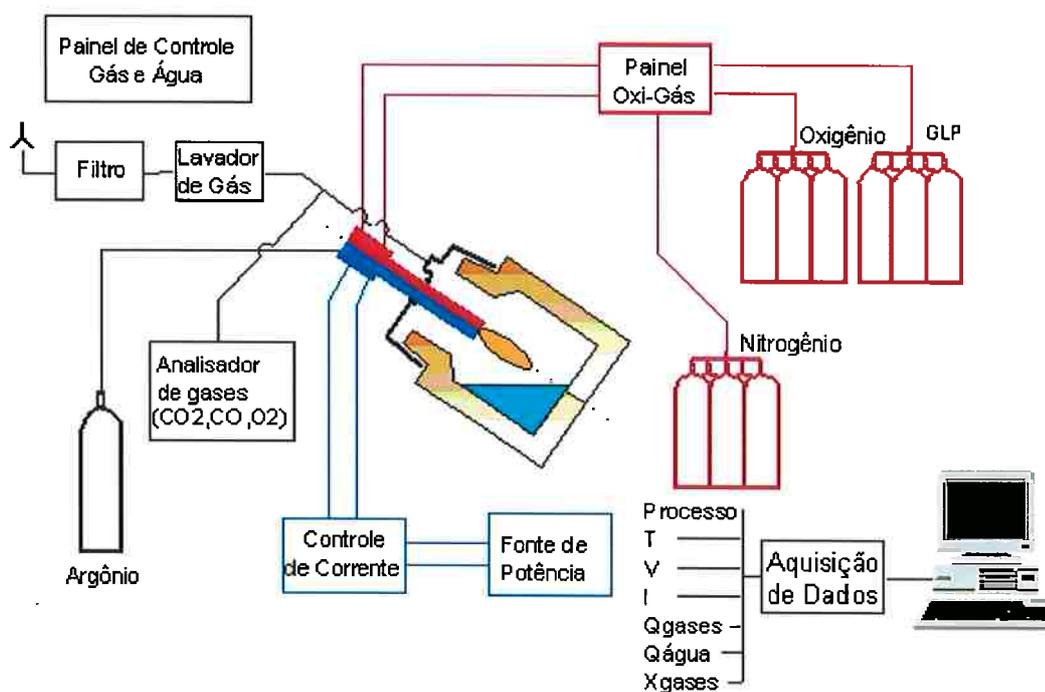


Figura 6 – Diagrama esquemático do forno aquecido por plasma (lado azul) / oxi-combustão (lado vermelho) e conjunto de equipamentos periféricos ⁽⁵⁾.

Como no sistema convencional, uma vez aquecido o forno, o processo se desenvolve ciclicamente, segundo as seguintes operações genéricas: carregamento de material; aquecimento, revolvimento da carga; vazamento do metal; descarregamento do resíduo sólido não-metálico gerado no processo. Fotos de algumas dessas operações são mostradas na Figura 7 ⁽⁵⁾.

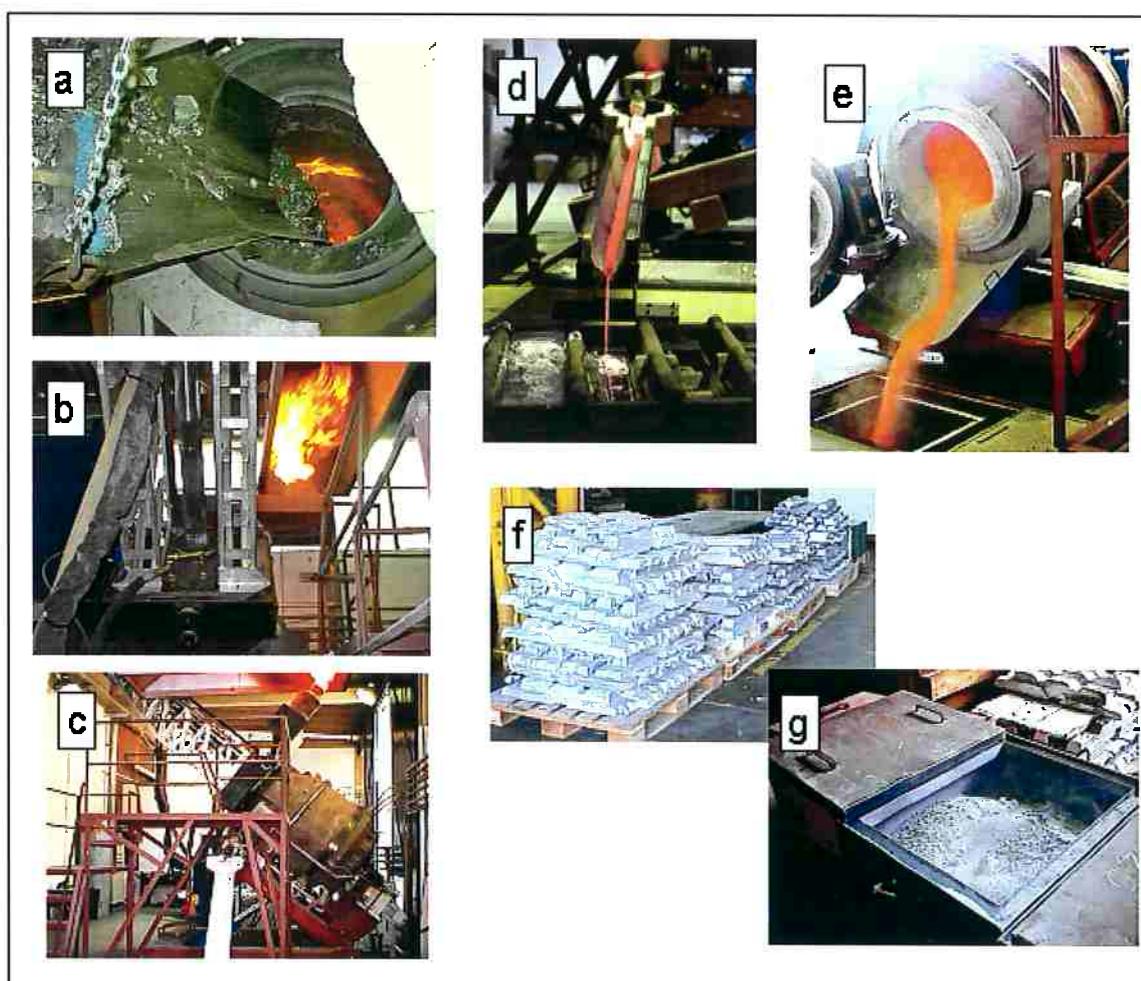


Figura 7 – Etapas do processamento da reciclagem do alumínio em forno plasma e produtos gerados: a) carregamento; b) limpeza da sucata; c) aquecimento e fusão; d) vazamento; e) descarregamento da borra seca; f) lingotes de Al; e g) borra seca resfriada ⁽⁵⁾.

Dependendo do teor de alumínio contido na carga, variações no procedimento foram desenvolvidas experimentalmente, como, por exemplo, na fusão de materiais com teor elevado de alumínio como chaparia e blocos fundidos. Nesse caso, o forno é carregado progressivamente, de 100 em 100 kg, até aproximadamente 500 kg, para depois ser submetido a um ciclo de vazamento de 200 a 300 kg de material de uma só vez, mantendo-se um banho sobre o qual o carregamento é recuperado até a carga máxima. Borrás brancas que contêm elevado teor de óxidos são processadas em bateladas entre 150 e 200 kg.

III.1.3 – Comparativo entre as técnicas.

Da comparação das técnicas apresentadas anteriormente, pode-se concluir que o processo que utiliza plasma tem como principal benefício a não utilização do fluxo salino, evitando a geração da borra preta, resíduo ABNT – Classe I, que exige cuidados especiais para ser descartada. Apesar do processo por plasma necessitar maior capital inicial e operadores mais qualificados, o resultado de sua eficiência, a qualidade e quantidade dos resíduos gerados e a qualidade do alumínio recuperado, levam à simplificação do processo, fazendo com que seja observado e adotado em países desenvolvidos como Estados Unidos e Canadá. Assim, uma maior atenção deve ser dada à possibilidade de viabilização do uso de plasma térmico.

III.2 – Refratários.

III.2.1 – Definição.

Refratários são materiais que apresentam suficiente estabilidade física e química, capaz de torná-los elementos estruturais. São utilizados em aplicações nas quais estão sujeitos a altas temperaturas, como fornos e similares em diferentes processos industriais. Além das altas temperaturas, os materiais refratários trabalham sob outras condições que podem comprometer seu desempenho, como por exemplo, tensões mecânicas, choques térmicos, erosão e corrosão por gases quentes e materiais fundidos, como metais, escórias ou vidros. Atualmente, a produção de metais, cimento, vidro, derivados do petróleo, cerâmicas e tantos outros materiais são totalmente dependentes da utilização de refratários⁽²⁸⁻³⁶⁾.

A partir da Revolução Industrial, em pouco mais de um século, a produção mundial de aço saltou de menos de 1 milhão, para as atuais 1,29 bilhões de toneladas por ano. O Brasil, em meados de 1960, produzia 2,6 milhões de toneladas de aço. Hoje, o país produz aproximadamente 41 milhões de toneladas de aço por ano e 450 mil toneladas de refratários anuais para uso em siderurgia^(30,32).

O aumento da produção de aço está relacionado ao desenvolvimento da tecnologia siderúrgica, que levou à concomitante evolução da pesquisa no setor de refratários, visando melhora da eficiência, qualidade e desempenho dos mesmos. Afinal, 70% de todo refratário produzido é consumido pela indústria do ferro e aço^(33,35). O resultado das pesquisas desenvolvidas nesta área pode ser comprovado no trabalho de Silva⁽³⁶⁾, onde é mostrada a evolução do consumo específico de refratários na indústria siderúrgica mundial entre 1970 e 1999 (Tabela I), a contribuição do refratário no custo de produção (Tabela II) e o desempenho do refratário na siderurgia brasileira (Tabela III).

O custo direto do refratário por tonelada de metal produzido pode ser pequeno, mas quando este material falha, sua importância é revelada, daí a constante preocupação em se melhorar o seu desempenho tecnológico.

Tabela I – Consumo específico de refratários na indústria siderúrgica mundial ⁽³⁶⁾.

Ano	Consumo Específico (kg / ton aço)		
	EUA	Japão	Brasil
1970	29	27	-
1975	25	20	-
1980	19	16	28
1985	18	14	22
1990	14	12	15
1995	11	10	12
1999	10	9	11

Tabela II – Influência do desenvolvimento tecnológico da indústria de refratários brasileira no setor siderúrgico ⁽³⁶⁾.

Setor Siderúrgico	Unidade	1985	1998	Variação (%)
Produção de Aço	Milhões de toneladas	19,7	25,8	+ 31
Consumo Refratário	Milhares de toneladas	424	283	- 33
Preço Médio	US\$ / tonelada	820	824	+1
Gastos com Refratários – Usinas Siderúrgicas	US\$ Milhões	347	233	- 33
Custo específico com Refratários	US\$ / tonelada	17,6	9	- 49

Tabela III – Evolução no desempenho refratário na siderurgia brasileira ⁽³⁶⁾.

Equipamento	1980 / 1985	1995 / 2000	Aumento de desempenho
LD / BOF	500 corridas	3.000 – 7.500 corridas	6 – 15 vezes
Panela de aço	30 corridas	80 – 150 corridas	3 – 5 vezes
Carro torpedo	100.000 ton	400.000 – 500.000 ton	4 – 5 vezes
Alto-forno	8 anos	15 – 20 anos	2 – 3 vezes
Alto-forno / área de corrida	30.000 ton	100.000 – 120.000 ton	3 – 4 vezes

III.2.2 – Classificação.

Segundo Ewais ⁽²⁸⁾, os refratários são classificados primariamente com base nas suas composições químicas e se são conformados ou não. Numa extensão menor, esses materiais podem ser classificados quanto às suas aplicações ou quanto ao processo de fabricação.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) a classificação dos refratários está descrita na norma NBR 10237, onde esses são divididos em conformados e não-conformados, conforme os critérios considerados relevantes sob o ponto de vista de fabricação, identificação, comercialização e aplicação dos mesmos. Os refratários também são classificados quanto a sua natureza química, e essa classificação é mostrada na referida norma.

Segundo a norma NBR 10237 da ABNT, os materiais refratários podem ser classificados quanto:

a) à forma:

➤ conformados:

- formatos padronizados
- formatos especiais

➤ não-conformados:

- argamassas
- concretos densos e isolantes

- massas de socar
- massas plásticas
- massas de projeção
- massas granuladas secas

b) ao processo de fabricação:

➤ conformados:

- queimados
- impregnados
- quimicamente ligados
- eletrofundidos
- ligados (curados ou não) a piche, a alcatrão, a resinas

➤ não-conformados.

c) ao processo de conformação:

➤ classe:

- prensados
- extrudados
- moldados manualmente (por socagem)
- moldados por colagem
- moldados por vibração
- moldados por vertimento
- eletrofundidos

d) à natureza química e mineralógica dos constituintes:

➤ ácidos:

- silicosos ou de sílica
- silicoaluminosos ou de sílica-alumina

➤ básicos:

- magnesianos ou de magnésia
- magnesianos-cromíticos ou de magnésia-cromita

- cromomagnesianos ou de cromita-magnésia
- dolomíticos ou de dolomita
- de magnésia-carbono
- neutros:
 - aluminosos ou de alumina
 - de alumina-carbono
 - de alumina-carbeto-carbono, de silício carbono
 - aluminosos-cromíticos ou de alumina-cromita
 - cromíticos ou de cromita
 - de carbono
 - grafíticos ou de grafita
- especiais:
 - de carbeto de silício
 - de cordierita
 - de mulita

e) ao grau de densidade (massa específica aparente).

f) à resistência ao ataque por ácidos (H_2SO_4 ou HCl).

Os refratários também podem ser classificados quanto às características que limitam seu uso ⁽³⁷⁻⁴⁰⁾. Assim, a classificação padrão utilizada pela “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry” ⁽³⁷⁾ é feita com respeito à sua constituição química e microestrutural, conforme mostra a Tabela IV.

Tabela IV – Classificação dos produtos refratários conforme a “Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”⁽³⁷⁾:

Produtos	Conteúdo do principal constituinte
Alta alumina – grupo 1	$56\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3$
Alta alumina – grupo 2	$45\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 56\%$
Aluminosos	$30\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 45\%$
Sílico -aluminosos	$10\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ e $\text{SiO}_2 < 85\%$
Sílicosos	$85\% \leq \text{SiO}_2 < 93\%$
Básicos : Magnésia Magnésia – cromo Cromo – magnésia Cromita Forsterita Dolomita	$80\% \leq \text{MgO}$ $55\% \leq \text{MgO} < 80\%$ $25\% \leq \text{MgO} < 55\%$ $25\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO} \leq 25\%$ MgSiO_4 , principalmente $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$, principalmente
Produtos Especiais	Produtos contendo carbono, zircônio, nitretos, boretos, etc.

Embora exista uma grande variedade de tipos de refratários utilizados industrialmente, deve-se reconhecer que poucos elementos os compõem. A sua grande maioria é composta por óxidos à base de silício, alumínio, magnésio, cálcio, cromo e zircônio, ou pela combinação de alguns destes óxidos. Recentemente, a combinação desses óxidos com carbono, vem sendo muito utilizada, principalmente na indústria do aço^(28,29,31,32-33,37-42). Como se sabe, a indústria siderúrgica é a grande consumidora de materiais refratários, daí a importância dos estudos referentes aos refratários contendo carbono, pois estes não são molhados por silicatos líquidos, o que justifica seu extenso uso na fabricação de ferro e aço.

III.2.3 – Refratários à base de Carbono.

Após a Segunda Guerra Mundial, a necessidade de melhorar a qualidade dos produtos levou os pesquisadores a procurar um refratário que fosse mais adequado às severas características de operação da indústria do aço. Depois de várias pesquisas, descobriu-se que o carbono, adicionado a alguns tipos de refratários, pode trazer grandes benefícios, uma vez que consegue transferir suas propriedades ao material. O carbono utilizado como

matéria prima para esses refratários pode ser natural ou não, tal como grafite natural, piche, coque de petróleo e grafite artificial. A grafite, normalmente utilizada como matéria prima adicionada ao refratário, transfere suas propriedades ao material, mesmo que em grau inferior, em função de sua estrutura química e características. Essas propriedades físico-químicas, bastante interessantes, tais como sua baixa molhabilidade por materiais fundidos, excelente resistência ao choque térmico, alta condutividade térmica e elétrica, além de baixo coeficiente de expansão térmica, tornam os refratários à base de carbono capazes de serem aproveitados num vasto campo de aplicação. Contudo, são limitados pela atmosfera de utilização, que não deve ser rica em oxigênio, evitando a oxidação do carbono do refratário ^(28,29,33-36,41-58).

III.2.3.1 – Classificação dos Refratários à base de Carbono.

Vários tipos de refratários óxidos-carbono vêm sendo utilizados em diferentes áreas na indústria siderúrgica. A combinação do carbono oriundo do piche ou da resina ou ainda, adicionado na forma de pó ou lamelas de grafite, com óxidos do tipo Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 e MgO vem sendo estudada e sua utilização vem aumentando nas diversas etapas dos processos industriais .

Muitos pesquisadores ^(28,33,35,40,41,44,48,51-54,56) têm estudado os refratários à base de carbono e diferentes maneiras de classificá-los são encontradas. A classificação básica é aquela que difere os refratários básicos dos não básicos. Entre os refratários básicos (contendo magnésia e/ou dolomita), o mais conhecido e estudado é o MgO-C , cujas principais propriedades são alta resistência mecânica e térmica, alta refratariedade, boa resistência à penetração de escória e ao choque térmico ^(42,43,52,53). Os refratários não básicos são divididos em ligados, ou não, a argila. Desses, devemos destacar os não ligados a argila ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$, $\text{ZrO}_2\text{-C}$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-espinélio-C}$ e SiC-C) devido à sua grande utilização na indústria siderúrgica.

A maioria dos refratários não básicos é produzida por prensagem isostática dos óxidos com a adição de resina fenólica ou piche, além da grafite e do anti-oxidante. Os tijolos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ são caracterizados por apresentar ótima resistência à corrosão por escória e ao choque térmico, além de ótima estabilidade estrutural ^(33,51,54-56).

Devido à importância dos refratários ao carbono para a indústria siderúrgica uma classificação em função de suas aplicações está descrita na Tabela V⁽³⁸⁾.

Tabela V – Refratários que contêm grafite, segundo o “Refractories Manual” ⁽³⁸⁾.

Tipo	Aplicação
Chamote – alta alumina e grafite	Fundição de peças de aço – nas válvulas gaveta e bocais dos moldes.
Piche ou ligados a resina Al_2O_3 – SiO_2 – SiC - C	Carros torpedo.
Al_2O_3 – C	Fundição contínua de peças de aço – nas válvulas gaveta, bocais e moldes.
Zr_2O – C	Fundição contínua de peças de aço – nas válvulas gaveta, bocais e moldes.
MgO – C	Fundição contínua de peças de aço – nas válvulas gaveta, bocais e moldes. Coversores e tijolos das paredes de fornalhas tipo EAF e BOF, painéis de aço.

Recentemente, o desenvolvimento de uma nova classe de refratários à base de carbono, vem apresentando bons resultados na indústria siderúrgica. Essa classe visa aproveitar o alto desempenho dos tijolos de MgO-C e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. Este novo material é obtido através da prensagem de magnésia, alumina e grafite e/ou piche, com auxílio de resina fenólica, dando origem aos refratários AMC ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$) e MAC ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) ^(33,57,58).

III.2.3.2 – Adição de Anti-oxidantes.

Em função da alta susceptibilidade à oxidação apresentada pelo carbono contido nos refratários ao carbono, a adição de anti-oxidantes tem sido objeto de estudo para muitos pesquisadores ^(42-46,50,59-64), pois esses reagem preferencialmente ao carbono, diminuindo a taxa de consumo de carbono. A consequência direta oriunda da oxidação dos refratários que contêm carbono é a perda da resistência mecânica decorrente do aumento da porosidade que conduz à redução da resistência, à penetração do ar e escória, intensificando o processo de deterioração do material. Conforme estudo de Luz e Pandolfelli ⁽⁵⁹⁾ e Zhang e Lee ⁽⁶¹⁾ a seleção do anti-oxidante mais adequado ao uso depende do material que compõe a matriz do refratário. A utilização de anti-oxidantes como aditivos dos refratários básicos (especialmente os de MgO – C), além de prevenir a oxidação da grafite, auxilia no aumento da resistência mecânica a quente do material ^(42,62).

Os anti-oxidantes mais utilizados em refratários são os metálicos (na forma de pós) e os não metálicos, (na forma de carbetos e boretos) ou uma combinação destes:

- **pós metálicos** (Al, Mg, Si, ou ligas metálicas) - são muito utilizados devido ao seu baixo custo e proteção efetiva. Na literatura encontram-se vários trabalhos ⁽⁵⁹⁻⁶⁴⁾ dedicados ao uso de alumínio metálico como anti-oxidante. Nestes existe um consenso que o teor ótimo varia entre 3 e 5%, e que a formação de novos compostos devido à reação do alumínio com carbono, nitrogênio, oxigênio e o material refratário é acompanhada por um aumento de volume, resultando no preenchimento parcial dos poros e redução da entrada de gases para o interior do material, prevenindo a oxidação do carbono. A formação da fase espinélio nos refratários que contêm magnésio é desejável não somente por atuar na prevenção da oxidação do carbono, mas também porque pode proporcionar um aumento na sua resistência mecânica. Os estudos visando a utilização de pó de magnésio são em

menor número do que os que usam alumínio, em função do caráter pirofórico deste pó. Assim, o uso de ligas Al-Mg é mais freqüente. O mecanismo de atuação dos anti-oxidantes na forma de ligas é a combinação dos mecanismos de cada componente que a forma. O silício pó também tem sido utilizado com sucesso, principalmente nos refratários MgO-C, numa faixa de 5% ^(34,59).

- **carbetos** (SiC, B₄C) – alguns estudos demonstram que o SiC tende a formar a fase SiO₂ sob condições oxidantes, agindo como bloqueador dos poros. Entretanto, quando a quantidade de SiC excede 5% ocorre a formação em excesso da fase SiO₂, levando à diminuição da resistência à corrosão. O B₄C age como anti-oxidante, estimulando a formação de uma camada densa de óxido na superfície quente do refratário que atua na prevenção da oxidação do carbono ⁽⁵⁹⁾.
- **boretos** (ZrB₂, CaB₂) – os anti-oxidantes à base de boro atuam bloqueando os poros dos refratários, reduzindo a oxidação do carbono pela formação de fases líquidas. Os boretos, inclusive o B₄C, são caros e a formação dessas fases líquidas a altas temperaturas leva à diminuição da resistência mecânica e à corrosão dos refratários quando submetidos a altas temperaturas ⁽⁵⁹⁾.

III.2.3.3 – Principais Refratários à base de Carbono.

Refratários MgO-C.

A utilização dos refratários MgO-C é comum em fornos elétricos e nas painéis de aço, onde o contato com o metal fundido e a escória é inevitável. Seu uso está associado à sua alta refratariedade, boa resistência à corrosão por escórias básicas e baixa taxa de desgaste.

Os refratários MgO-C são fabricados utilizando-se como matérias primas a magnésia sinterizada ou eletrofundida, grafite lamelar (10 a 35%), ligante orgânico (alcatrão, piche ou resina fenólica) e aditivos anti-oxidantes

na forma de pós metálicos, tais como silício, alumínio e mistura de ambos (33,50,52,53,59,61-64,68,69,72,73,115-119).

Lee e Zhang ⁽³³⁾, Calafiore e colaboradores ⁽⁶⁴⁾, investigaram os mecanismos de corrosão dos refratários que contêm carbono, principalmente o MgO-C. Em outro artigo, Lee e Zhang ⁽⁶¹⁾ discutem a influência do teor e tipo do anti-oxidante na taxa de oxidação do carbono e de dissolução do MgO em escória ácida, explicando o comportamento deste tipo de refratário básico.

Khalil e colaboradores ⁽⁵⁷⁾ descrevem restrições ao uso de tijolos de MgO-C quando são colocados na calha de vazamento do metal durante a produção de aço baixo carbono. Além de ocorrer o seqüestro do carbono do refratário, a alta condutividade térmica do MgO-C provoca a diminuição da temperatura do aço fundido, causando problemas durante a fundição contínua.

Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$.

Os refratários não básicos à base de alumina e carbono são produzidos com alumina calcinada ou eletrofundida, carbono na forma de grafite, ligante (geralmente resina fenólica) e aditivos anti-oxidantes, como no MgO-C.

Os refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ são utilizados nas indústria do ferro / aço nos alto-fornos, nas calhas e nos carros torpedo. Sua utilização vem sendo estudada por muitos pesquisadores ^(33,39,42,60,63,66,69-72,116,117), principalmente no que diz respeito a garantir melhor desempenho quando sujeito a choque térmico ⁽⁶⁶⁾ e em relação à resistência ao ataque por escória.

Os refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ^(50,51,54,60), na indústria siderúrgica, são utilizados, predominantemente, em partes que ficam submersas, como entrada do vazadouro e cobertura da calha. Também são encontrados nos processos de produção contínua de peças de aço (fundição), nas calhas de derramamento e nas válvulas gavetas ^(28,33,34,35,43,45,54). Embora esses

materiais apresentem boas propriedades térmicas, químicas e mecânicas, desgastam-se por oxidação e com a constante troca da linha metal/escória ⁽⁵⁷⁾.

Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{C}$ (AMC) e $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ (MAC).

Os refratários AMC são constituídos principalmente por Al_2O_3 num teor que varia entre 80 e 95%. Já os MAC são constituídos por MgO em teores que variam entre 80 e 90%. Os teores de carbono mais utilizados estão entre 5 e 15%. Nandy e colaboradores ⁽⁵⁸⁾ estudaram refratários AMC com teores de MgO variando entre 6 e 25% e teor de grafite fixo de 8%. No trabalho de Khalil e colaboradores ⁽⁵⁷⁾ os refratários AMC estudados apresentam teor de Al_2O_3 variando entre 85 e 90% e um quantidade fixa de 10% de grafite. No mesmo estudo, também são investigados os refratários de MAC com teores de MgO variando entre 80 e 90% e com quantidade fixa de 10% de grafite.

Os refratários AMC e MAC ^(57,58,66) vêm apresentando ótimo comportamento na indústria metalúrgica, principalmente na produção de aço, podendo ser utilizados na linha de escória e nas calhas de vazamento, onde ocorre o impacto do aço fundido. Tais resultados são garantidos em função:

- da formação “in-situ” de espinélio (MgAl_2O_4) que é responsável pela alta expansão volumétrica residual ^(57,58,67,71,74-89,92,122-128);
- da não ocorrência de abertura das juntas entre tijolos e camadas refratárias, evitando a penetração de metal líquido e de escória;
- da baixa condutividade térmica apresentada pelos refratários AMC;
- alta resistência ao impacto; e
- melhor resistência ao choque térmico.

Khalil e colaboradores ⁽⁵⁷⁾, baseados no trabalho de Nandy e colaboradores ⁽⁵⁸⁾, estudaram as melhores composições dos tijolos AMC ligados a resina. Observaram a influência do teor de MgO na taxa de

expansão dos tijolos acima dos 1300°C. Verificaram que o aumento de MgO leva à diminuição da resistência ao choque térmico, pois o MgO apresenta alta condutividade térmica.

III.2.3.4 – Corrosão dos Refratários ao Carbono.

Refratários contendo carbono não são molhados por silicatos líquidos ^(90-94,96-100), o que justifica seu extenso uso na fabricação de ferro e aço. A característica de molhabilidade dá uma indicação quanto à penetração, mas não quanto ao ataque ou corrosão. Muitos pesquisadores têm estudado o comportamento dos refratários em diferentes condições / ambientes para elucidar os mecanismos de corrosão ^(33,35,41,42,45,52-58,60-64,68-71,74-78,88-102,126-130).

Muitos métodos têm sido utilizados para simular o ambiente / condições de trabalho a que os refratários são submetidos. Cada teste tem suas vantagens e limitações. Esses testes são divididos em estáticos, onde não há a tentativa de simular o movimento do fluido corrosivo, e, dinâmicos, onde o fluido corrosivo está em movimento em relação ao refratário.

Testes de corrosão estáticos:

- “**drop test**” – ou teste da gota – onde uma quantidade de escória é depositada sobre o refratário e é aquecida e mantida nesta temperatura por tempo suficiente para que a escória molhe e reaja com o refratário;
- “**finger test**” – ou de imersão – onde um corpo de prova cilíndrico de material refratário é imerso em escória fundida por tempo determinado para que ocorra interação entre o meio corrosivo e o refratário;
- “**brick test**” – ou teste do cadinho – onde um bloco de refratário é escavado para formar um cadinho, onde será introduzida escória. O conjunto deve ser aquecido a altas temperaturas para promover a interação escória-refratário;

- **“induction furnace test”** – teste em forno de indução. Corpos de prova do refratário são colocados dentro do forno de indução, juntamente com a escória e metal. O conjunto é aquecido e a temperatura, seu gradiente de temperatura e a atmosfera podem ser controlados.

Testes de corrosão dinâmicos:

- **“rotating finger test”** – desenvolvido por fabricantes de refratários para indústria do vidro, pois simula os fluxos de calor nos tanques de vidro;
- **“rotary slag test”** – é o mais comum dos testes, onde a escória é fundida por chama oxidante em tambor cilíndrico contendo corpos de prova do material refratário que são girados em relação ao eixo horizontal.

III.2.3.5 – Mecanismos de Corrosão dos Refratários ao Carbono.

A corrosão dos refratários óxidos por escórias envolve, basicamente, a penetração da fase líquida e a dissolução do óxido. O processo de dissolução pode ser direto ou indireto. Este último envolve a formação de um ou mais produtos de reação na interface agregado/escória ⁽¹¹⁶⁾. Esses produtos são importantes, pois agem como barreira para um posterior ataque. Lee e Zhang ⁽¹⁰¹⁾ em seu trabalho estudam a importância de usar os diagramas de equilíbrio de fases para prever os produtos de reação que podem ser formados e que atuarão como barreira para a continuidade do processo de corrosão.

O principal aspecto a ser estudado para entendimento da corrosão química dos refratários óxidos está no estudo do ataque do agregado refratário pela escória.

As características já descritas para os refratários que contêm carbono e sua crescente utilização na indústria do ferro e aço justificam o

entendimento, ainda que superficial, dos mecanismos de corrosão que estão envolvidos na degradação dos principais refratários desta classe. O esquema geral que explica esse mecanismo de corrosão está descrito na Figura 8. Alguns desses estágios ocorrem simultaneamente:

- Formação da camada descarbonetada, devido à oxidação da grafite e/ou piche do refratário, principalmente pelo FeO da escória ou pela atmosfera oxidante da fornalha;
- Infiltração da escória na camada descarbonetada e erosão dos grãos de óxido pela penetração da escória somada à alta temperatura que afeta os silicatos que atuam como ligantes, além da dissolução dos grãos de óxido na escória e no aço fundido;
- Redução dos grãos de óxido pela reação com carbono à alta temperatura (~1600°C).

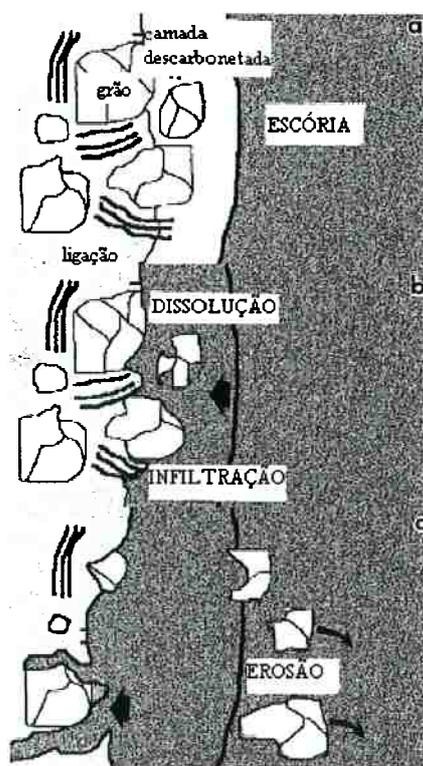


Figura 8 – Esquema geral do mecanismo de corrosão dos refratários óxido-carbono, adaptado do trabalho de Zhang e Lee ⁽³³⁾.

Refratários MgO-C.

O mecanismo de corrosão para os tijolos de MgO-C, quando em contato com escória líquida do tipo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ a diferentes temperaturas, foi estudado por Jansson e colaboradores ⁽⁶⁸⁾. Os resultados experimentais obtidos mostram que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da temperatura e agitação da escória, e decresce com a saturação da escória por magnésia. Os resultados obtidos pelos pesquisadores reforçam a hipótese de que a difusão do óxido de magnésio através da escória controla o processo de corrosão. Esse processo pode ser descrito, simplificadaamente, como envolvendo a dissolução do MgO seguida pela penetração da escória nos poros e contornos de grão e a dispersão dos grãos de MgO na escória. Isso ocorre até a saturação da escória pela magnésia.

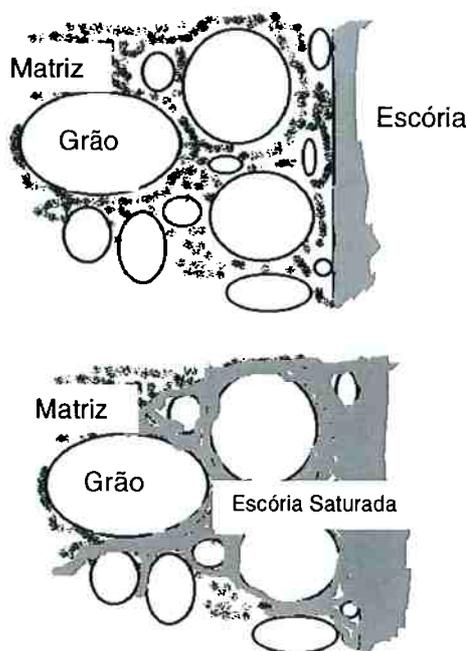


Figura 9 - Esquema de dissolução da matriz de MgO em presença de escória, adaptado do trabalho de Lee e Zhang ⁽¹¹⁶⁾.

Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$.

Mukai, Toguri e Yoshitomi ⁽⁶⁹⁾ estudaram a corrosão na interface escória/metal nos refratários alumina-grafite através de testes de imersão, com a utilização da técnica de difração de raios X a altas temperaturas. Com as observações feitas, um mecanismo de corrosão local foi desenvolvido. Este é baseado num ciclo onde ocorre a dissolução da alumina e da grafite na escória e na fase metálica, respectivamente. O mecanismo de corrosão pode ser descrito de maneira simples, por um ciclo onde a parede do cadinho é recoberta com um filme de escória, que não só molha o óxido do refratário, mas também o dissolve preferencialmente em relação à grafite. Isto resulta numa camada rica em grafite. A fase metálica molha e dissolve preferencialmente a grafite em relação ao óxido. Assim, a fase metálica arrasta a superfície de ataque do espécime, pela dissolução da grafite. Com o desaparecimento da camada de grafite, nova penetração da escória para dissolver a camada de óxido ocorre, repetindo o processo. Este ciclo produz a corrosão da interface escória/metal. Quanto maior for a duração de um ciclo destes, especialmente com baixa concentração de carbono, maior será a vida útil do refratário.

A Figura 10 mostra um esquema do mecanismo de corrosão dos refratários $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$:

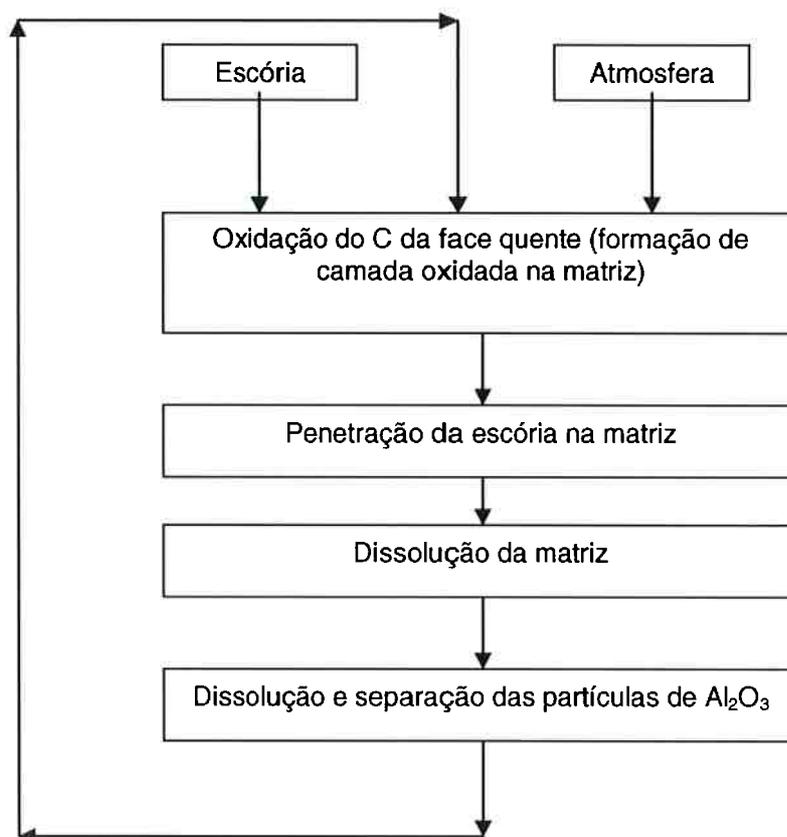


Figura 10 – Esquema do mecanismo de corrosão dos refratários $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$, adaptado do trabalho de Lee e Zhang ⁽³³⁾.

Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{C}$ (AMC) e $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ (MAC).

Ganesh e colaboradores ⁽⁷¹⁾ descrevem em seu trabalho o mecanismo de corrosão dos refratários AMC (alumina – magnésia – carbono). Para entender esse mecanismo, devemos lembrar que essas matérias primas, em altas temperaturas, levam à formação de espinélio de alumínio e magnésio “in situ”. Este processo é chamado de espinelização ^(57,58,60,67,70,71,89,122-123,126-128), e é totalmente responsável pelo comportamento do refratário quando em presença de escória do tipo $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO/Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. O comportamento desse tipo de refratário pode ser previsto pelo estudo dos diagramas de equilíbrio de fases dos materiais que o compõem, conforme evidenciado pelos trabalhos de Lee e Zhang ^(101,116) e de Resende e colaboradores ⁽¹²²⁾. Nesses estudos verifica-se que as diversas fases que se

formam podem ser previstas em função da composição química, temperatura de trabalho e local de utilização dos referidos refratários e dos materiais com os quais estes entram em contato.

Simplificadamente, pode-se descrever que o processo de corrosão se dá quando o CaO da escória reage com a alumina do refratário, tornando a escória rica em alumina, levando à precipitação de $\text{CaO} - 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) e $\text{CaO} - 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) na face quente. O espinélio do refratário reage com o MnO e FeO/ Fe_2O_3 formando espinélios complexos. Na parte mais interna do refratário, à medida que o CaO e a Al_2O_3 vão sendo consumidos para formar as fases CA_2 e CA_6 , o aumento relativo de sílica leva à formação de uma escória com mais alta viscosidade e temperatura de fusão, limitando sua penetração, desacelerando o processo de corrosão. Um esquema simples deste processo está esquematizado na Figura 11.



Figura 11 - Esquema do mecanismo de corrosão do refratário AMC, em presença de escória. Adaptado de Korgul e Lee.⁽⁸⁹⁾.

IV – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o resíduo proveniente da recuperação do alumínio metálico contido em borra branca, com a utilização de plasma térmico. O forno utilizado para o processo de recuperação do metal por plasma foi desenvolvido pelo grupo do Dr. Antonio Carlos da Cruz, do Laboratório de Plasma do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. A borra branca processada foi proveniente da empresa Alcoa Alumínio (Poços de Caldas, MG), tendo sido identificada com a sigla M1A. Ensaio prévios de caracterização por difração de raios X e análise química, foram realizados pelo próprio IPT conforme Relatórios Técnicos nº 69.111 e 71.175 ⁽¹³¹⁾ e são apresentados no item IV.1.

O resíduo utilizado neste trabalho, obtido após tratamento da borra branca em forno plasma será aqui intitulado borra seca. Uma amostra inicial de borra seca de cerca de uma tonelada foi quarteada, para garantir homogeneidade e permitir a retirada de amostras representativas. Esse material teve sua caracterização realizada através de difração de raios X, teor de alumínio metálico, análise química, distribuição granulométrica e análise térmica diferencial e termogravimétrica, para verificar a possibilidade de uso na confecção de peças cerâmicas de alta alumina para uso em processo siderúrgico (item IV.2). Após esta etapa, foram fabricadas peças cerâmicas refratárias, contendo ou não grafite, utilizando o resíduo como principal matéria prima. As peças foram caracterizadas quanto às suas propriedades cerâmicas e resistência mecânica à flexão em 3 pontos, além de ter sua microestrutura avaliada por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Por fim, corpos de prova cilíndricos foram preparados para caracterizar o comportamento do material em presença de escória (item IV.3).

A escória utilizada para ensaio de corrosão foi proveniente da Companhia Siderúrgica de São Paulo – COSIPA (Cubatão, SP), e também foi caracterizada quanto à sua composição química e por difração de raios X, conforme descrito no item IV.4.

IV.1 – Caracterização da Borra Branca.

Este tópico mostra os resultados da caracterização da borra branca (M1A), feita pelo IPT, antes desta ser processada em forno plasma. O material foi submetido à difração de raios X e a análise dos picos presentes (Figura 12) revelou a presença das seguintes fases cristalinas: alumínio (Al); Al_2O_3 ; MgAl_2O_4 ; AlN e $\text{K}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$.

Borra de Alumínio Alcoa-M1A

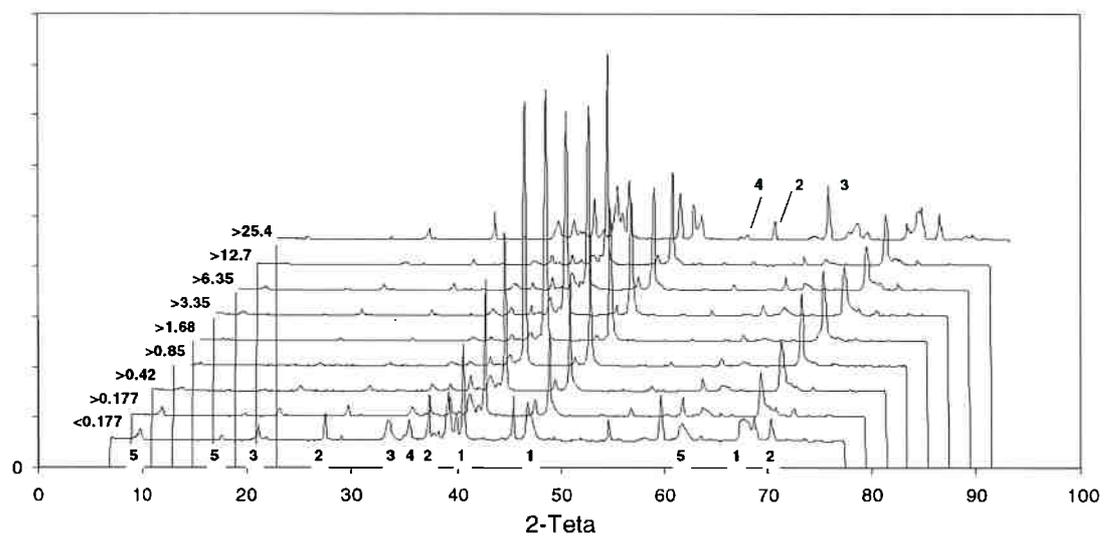


Figura 12 – Curvas de difração de raios X das frações granulométricas de borra de alumínio Alcoa M1A: 1-Al, 2- Al_2O_3 , 3- MgAl_2O_4 , 4- AlN , 5- $\text{K}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$.

A análise química qualitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) das diversas frações granulométricas da borra M1A é mostrada na Tabela VI.

Tabela VI – Resultado da análise de espectrometria por fluorescência de raios X da borra de alumínio Alcoa M1A.

Faixa Granulométrica	Pequenas Proporções	Traços
< 0,177	Mg, Si, K, Fe, Na, Ti, Ca, Zr, S	Mn, Ni, Cu, P, Zn, Cr, Ga, F
> 0,177	Mg, Si, K, Fe, Na, Ti, Ca, Zr, S	Mn, Ni, Cu, P, Zn, Cr, Ga, F
> 0,42	Mg, Si, K, Fe, Na, Ti, Ca, Zr, S	Mn, Ni, Cu, P, Zn, Cr, Ga, F
> 0,85	Mg, Si, K, Fe, Na, Ti, Ca, Zr, S	Mn, Ni, Cu, P, Zn, Cr, Ga, F
> 1,68	Mg, Si, K, Fe, Na, Ti, Ca, Zr, S	Mn, Ni, Cu, P, Zn, Cr, Ga, F
> 3,35	Mg, Si, K, Fe, Na, Ti, Ca, Zr, S	Mn, Ni, Cu, P, Zn, Cr, Ga, F
> 6,35	Mg, Si, K, Fe, Na, Ti, Ca, Zr, S	Mn, Ni, Cu, P, Zn, Cr, Ga, F
> 12,7	Mg, Si, K, Fe, Na, Ti, Ca, Zr, S	Mn, Ni, Cu, P, Zn, Cr, Ga, F
> 25,4	Si, Mg, Fe, Ti, K, Na, Ca, Ba Zr, S	Cr, Sr, Mn, Ni, Cu, P, Zn, Ga

IV. 2 – Caracterização da Borra Seca.

O pó oriundo do processamento da borra branca em forno de plasma térmico utilizado neste trabalho foi homogeneizado e reduzido por quarteamento para que as amostragens fossem as mais representativas possíveis do material a ser analisado.

Os procedimentos de homogeneização e quarteamento foram realizados segundo critério utilizado pelo Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais – LTMR, do IPT, para padronização de operações de amostragem (método da pilha alongada).

A homogeneização segundo o método da pilha alongada consiste em alimentar o material em baldes e depositá-lo em camadas sucessivas sobre o piso, na forma de uma fileira alongada. Cada camada se inicia no final da anterior, até a formação de uma pilha única. Feita a pilha, as pontas são cortadas e o material das pontas é distribuído novamente sobre a pilha (Figuras 13 e 14).



Figura 13 – Disposição da borra seca na forma de uma pilha alongada.



Figura 14 – Retirada das pontas da pilha de material.

Uma vez homogeneizada, foram separados 50 kg dessa borra seca para análise e utilização neste trabalho, de acordo com as seguintes caracterizações:

- **Difração de raios X** – destinada à identificação das fases cristalinas presentes na borra seca. A análise foi realizada com o auxílio de um equipamento Philips X'PERT MPD, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, na rotina $\theta/2\theta$ de 2 – 90°, com passos de 0,02° e tempo de 1 segundo de permanência, pertencente ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (LMPSol), da EPUSP;

- **Teor de alumínio livre** – esta determinação foi realizada com base na norma NBR 8959 da ABNT, para determinação de alumínio metálico via úmida, segundo procedimento utilizado pelo Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais – LTMR do IPT;
- **Análise química** – esta técnica foi utilizada para se determinar a composição química da borra seca, mediante a utilização da técnica semi-quantitativa de fluorescência de raios X (FRX), em equipamento Philips, disponível no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP e por ICP (emissão ótica com plasma induzido) realizado pela empresa Elfusa (São João da Boa Vista, SP);
- **Distribuição granulométrica** – esta técnica visa a determinação da distribuição do tamanho das partículas do material analisado por dispersão a laser. O equipamento utilizado foi um Malvern Mastersizer E, do LMPSol-EPUSP.

IV.3 – Caracterização das Peças Cerâmicas.

Para a confecção das peças cerâmicas contendo a borra seca como matéria-prima principal, esta foi misturada, em laboratório, a teores diferentes de grafite. O pó de grafite utilizado foi do tipo MICROGRAF 9930MA, fornecido pela empresa Nacional de Grafite Ltda (São Paulo, SP). As formulações cerâmicas preparadas e seus códigos de identificação são apresentados na Tabela VII e estão diretamente vinculados ao teor de grafite da composição.

A preparação das referidas formulações consistiu na mistura manual das matérias-primas, conforme recebidas, com a adição de um ligante, para auxiliar a conformação das peças cerâmicas. O ligante utilizado foi a resina fenólica líquida RESAFEN 8121, obtida junto à empresa Reichhold do Brasil

Ltda (Mogi das Cruzes, SP). Este foi adicionado à mistura numa faixa de 5% em massa.

Tabela VII – Tabela das composições das matérias-primas utilizadas na confecção das peças cerâmicas e seus códigos de identificação.

Matéria-Prima (%)	Código de Identificação		
	0%	10%	20%
Borra Seca	100	90	80
Grafite	0	10	20

As diferentes composições dos materiais foram prensadas uniaxialmente em matriz metálica a 25 MPa, utilizando os procedimentos para avaliação de matéria-prima e caracterização de corpos de prova cerâmicos descritos por Souza Santos ⁽¹³²⁾, visando a obtenção de corpos de prova prismáticos de seção retangular, nas dimensões iniciais de (60 x 20 x 5) mm³. O número de corpos de prova prensados para cada composição foi tal que garantisse uma quantidade mínima de 6 amostras para cada condição de ensaio. Como essas condições envolveram tratamentos térmicos a 4 temperaturas diferentes (190, 1000, 1250 e 1500°C), foram prensados mais de 100 corpos de prova.

Para uma avaliação do comportamento das diversas composições à alta temperatura, foi realizada análise térmica DTA e TG (análise térmica diferencial e termogravimétrica) para cada uma delas.

A cura de todos os corpos de prova prensados foi realizada em forno elétrico de laboratório, com taxa de aquecimento de 5°C / min, com patamar final de 2 horas a 190°C. O forno utilizado está mostrado nas Figuras 15 e 16 e pertence ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (LMPSol), da EPUSP.



Figuras 15 e 16 - Forno EDG usado para curar os corpos de prova prismáticos.

Os corpos de prova já curados foram tratados termicamente a 1000, 1250 e 1500°C, em atmosfera redutora, simulando o ambiente de trabalho de materiais com carbono. Os tratamentos a 1000 e 1250° foram realizados em leito de carbono, com injeção de nitrogênio em forno elétrico tipo mufla, da Brasimet, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP. O tratamento a 1500°C foi realizado em forno industrial na Indústria Brasileira de Artigos Refratários – IBAR Ltda., garantindo a condição de atmosfera inerte.

Os corpos de prova curados e tratados termicamente foram submetidos à caracterização quanto:

- **Propriedades cerâmicas** – ensaios para determinação da retração linear (RL), absorção de água (AA), e massa específica aparente (MEA) foram realizados. Para tanto, os corpos de prova foram pesados e medidos quanto à espessura, largura e comprimento, a verde e depois de serem submetidas ao tratamento térmico. Com isso, pôde-se medir a retração linear (RL). Foram, então, colocados em água sob ebulição por 2 horas, após o que foram novamente

pesados para avaliar a absorção de água (AA). Por fim, foram pesados imersos, para determinação da massa específica aparente (MEA), massa específica aparente da parte sólida (MEAs) e porosidade aparente (PA), conforme método de Arquimedes. As determinações foram realizadas para um conjunto de 8 corpos de prova para cada condição, de maneira a se determinar um resultado médio. Os valores obtidos para retração linear (RL) foram calculados segundo a fórmula:

$$RL = (L_o - L_f) \times 100 / L_o \quad (1)$$

Onde: L_o é o comprimento inicial do corpo de prova seco, pós cura;

L_f é o comprimento final após tratamento térmico.

A absorção de água (AA), a porosidade aparente (PA), a massa específica aparente (MEA) e a massa específica da parte sólida (MEAs) foram calculadas de acordo com as fórmulas:

$$AA = (m_u - m_s) \times 100 / m_s \quad (2)$$

$$PA = (m_u - m_s) \times 100 / m_u - m_i \quad (3)$$

$$MEA = m_s / (m_u - m_i) \quad (4)$$

$$MEAs = m_s / (m_s - m_i) \quad (5)$$

Onde: m_u = massa úmida;

m_s = massa seca;

m_i = massa imersa.

- **Resistência mecânica** – para determinação da resistência mecânica à flexão, os corpos de prova das diferentes composições (0, 10 e 20%) tratados a 190, 1000, 1250 e 1500°C foram testados em máquina universal de testes Panambra Versat 500, em três pontos, com distância entre apoios $L = 40$ mm, utilizando velocidade de cabeçote fixa de 0,5 mm/min. A referida máquina pertence ao LMPSol – EPUSP. As determinações foram realizadas para um conjunto de 6 corpos de prova para cada condição. A resistência mecânica à flexão em 3 pontos foi calculada com auxílio da fórmula (6):

$$\sigma = 3 / 2 [PL / bd^2] \quad (6)$$

Onde : σ = resistência à flexão (MPa);

P = carga aplicada (N);

L = distância entre apoios = 40 mm;

b = largura do corpo de prova (mm);

d = espessura do corpo de prova (mm).

- **Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG)** – para avaliação do comportamento das diferentes composições das peças cerâmicas, ao longo do aquecimento até a temperatura de 1000°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de ar sintético;
- **Difração de raios X** – destinada à análise das transformações de fases cristalinas que ocorreram nas peças cerâmicas após tratamento térmico em diferentes temperaturas. A análise foi realizada com o auxílio de um equipamento Philips X'PERT MPD utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, na rotina $\theta/2\theta$ de 2 – 90°, com passos de 0,02° e tempo de 1 segundo de permanência, pertencente ao LMPSol–EPUSP;
- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)** – esta técnica foi utilizada para avaliar a evolução microestrutural, após tratamento térmico a diferentes temperaturas, em superfícies polidas, atacadas termicamente e em superfícies de fratura. O ataque térmico foi realizado em forno elétrico de laboratório, aquecendo-se o material a uma temperatura de 1000°C, com 30 minutos de patamar. A análise por EDS forneceu uma análise semi-quantitativa de elementos presentes. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips modelo XL-30, com filamento de tungstênio, tensão de 20kV, detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retro-espalhados (BSE) e micro-sonda EDAX, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da EPUSP.

IV.4 – Ensaio de Escorificação

O ensaio de resistência à corrosão em contato com escória foi feito com a utilização de corpos de prova cilíndricos com 40 mm de diâmetro e 50 mm de altura, para as três composições estudadas, prensados em prensa EMIC até 300 kN, pertencente ao PMT-EPUSP. A carga utilizada foi de 35 kN, resultando numa compactação de 28,5 MPa. Depois de curados, os corpos de prova foram escavados manualmente para confecção de um orifício com, aproximadamente, 20 mm de diâmetro, para colocação da escória. O acabamento superficial da cavidade foi feito usando lixa 280. A cura foi feita em forno elétrico a 190°C numa taxa de aquecimento de 5°C / min, com patamar final de 2 horas, conforme Figura 17. O ensaio de escorificação foi realizado na Ibar – Indústria Brasileira de Artigos Refratários Ltda., com a utilização de 6 gramas de escória por corpo de prova, em atmosfera oxidante, sendo submetidos a 1500°C por 2 horas – ensaio estático.

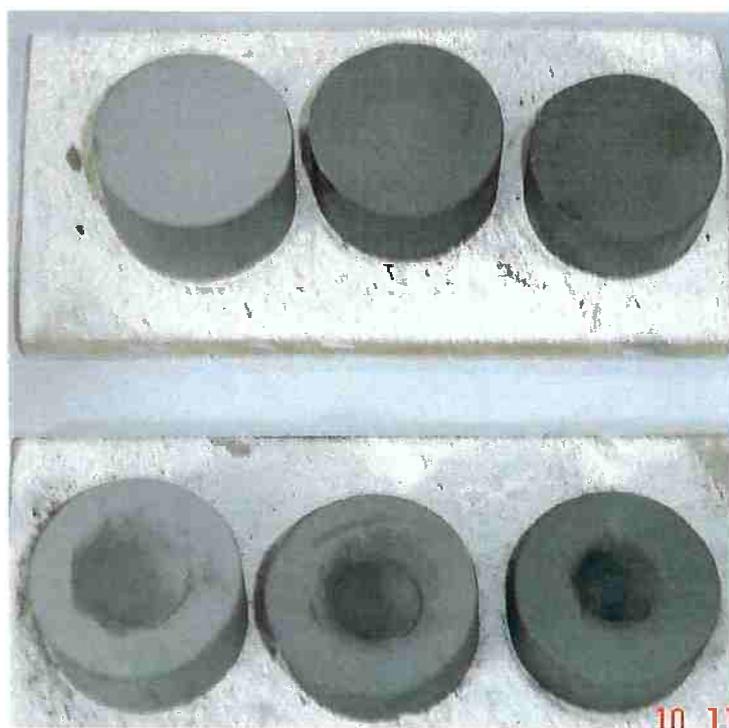


Figura 17- Corpos de prova curados para ensaio de escorificação. Da esquerda para direita, amostras com 0, 10 e 20% de grafite.

IV.5 – Caracterização da Escória.

A escória utilizada para o ensaio é oriunda de carro torpedo (Figura 18), da Companhia Siderúrgica Paulista – COSIPA. Trata-se de um dos tipos de escórias mais corrosivas da indústria siderúrgica. A escória foi moída em almofariz para ser caracterizada quanto à análise química (por fluorescência de raios X, realizada no LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP) e difração de raios X – utilizando difratômetro Philips X'PERT MPD do LMPSol-EPUSP.



Figura 18 - Escória utilizada para ensaio de escorificação.

V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos, os resultados obtidos na caracterização da borra seca (resíduo da recuperação de alumínio metálico por plasma térmico) e das peças cerâmicas produzidas, bem como os resultados obtidos no ensaio de escorificação, incluindo a caracterização da escória utilizada nesse ensaio estático. No item V.3 são feitas algumas considerações sobre os resultados obtidos.

V.1 – Caracterização da Borra Seca.

a) **Determinação do teor de alumínio livre** – foram realizadas 6 análises, para uma quantidade de 50 kg de material reservado após moagem e novo quarteamento. A média dos valores obtidos para o teor de alumínio residual presente foi de 3,0 %.

Sendo o alumínio um dos anti-oxidantes metálicos utilizados nos refratários que contêm carbono, numa faixa de 3 a 5% ⁽⁵⁹⁻⁶⁴⁾, espera-se que sua presença não interfira negativamente no desempenho do material, mas que venha a contribuir para a preservação do carbono na matriz refratária.

O ensaio foi realizado no LTMR do IPT, conforme norma NBR 8959 da ABNT, com a utilização do equipamento mostrado na Figura 19.



Figura 19 - Dispositivo utilizado para análise de alumínio livre, no IPT.

b) Análise química – a Tabela VIII mostra as análises químicas que foram realizadas no resíduo proveniente do tratamento da borra branca por plasma térmico. Duas metodologias de análises foram utilizadas, FRX e ICP, consolidando os resultados obtidos. Um aspecto a ser destacado é que além do já esperado elevado teor de Al_2O_3 encontrado, um alto teor de óxido de magnésio (MgO) foi registrado. A presença deste último fez com que fossem novamente observadas as pesquisas realizadas por Nandy e colaboradores⁽⁵⁸⁾ com os refratários AMC. Estes pesquisadores estudaram composições de refratários contendo o Al_2O_3 como matéria prima principal, além de uma quantidade fixa de 8% de carbono e uma variação do conteúdo de MgO numa faixa de 6 a 25%. Como conclusão, eles indicam que a presença do óxido de magnésio é responsável pelo comportamento do refratário em relação ao choque térmico e à erosão dos tijolos que compõem o fundo e a parede das panelas de aço.

Tabela VIII – Análises químicas da borra seca (resíduo obtido após tratamento da borra branca por plasma térmico).

Substância	Análise 1⁽ⁱ⁾ Teor (%)	Análise 2⁽ⁱⁱ⁾ Teor (%)
Al ₂ O ₃	80,3513	85,49
MgO	10,0138	9,12
F	4,1477	
SiO ₂	1,8519	0
CaO	1,0215	0,75
Na ₂ O	0,7403	0,65
K ₂ O	0,6808	0,63
SO ₃	0,3156	
Fe ₂ O ₃	0,2783	0,23
TiO ₂	0,1997	0,15
ZrO ₂	0,1756	0,42
NiO	0,0523	
MnO	0,0507	
P ₂ O ₅	0,0260	
SnO ₂	0,0257	
V ₂ O ₅	0,0254	
Cr ₂ O ₃	0,0216	0
CuO	0,0087	
ZnO	0,008	
SrO	0,005	
Total	99,9919	97,44

(i) Análise 1 – FRX ; (ii) Análise 2 – ICP

Os resultados das análises químicas mostram que este material pode apresentar comportamento refratário, pois apresenta alto teor de óxido de alumínio e uma quantidade significativa de óxido de magnésio. As presenças de Ca e F indicam que podem ser encontrados teores entre 2 e 8% de fluorita (CaF₂). A fluorita apresenta ponto de fusão de 1360°C e sua presença pode influenciar na sinterização via fase líquida das composições tratadas à temperatura de 1500°C.

c) **Distribuição granulométrica** – a borra seca, como recebida, foi submetida ao ensaio e apresentou como resultado uma larga faixa de distribuição granulométrica, desde partículas finas, da ordem de alguns micrometros até partículas com tamanhos acima de 100 μm , com $d_{50} = 16,3 \mu\text{m}$. A curva com o resultado da distribuição encontrada é apresentada na Figura 20.

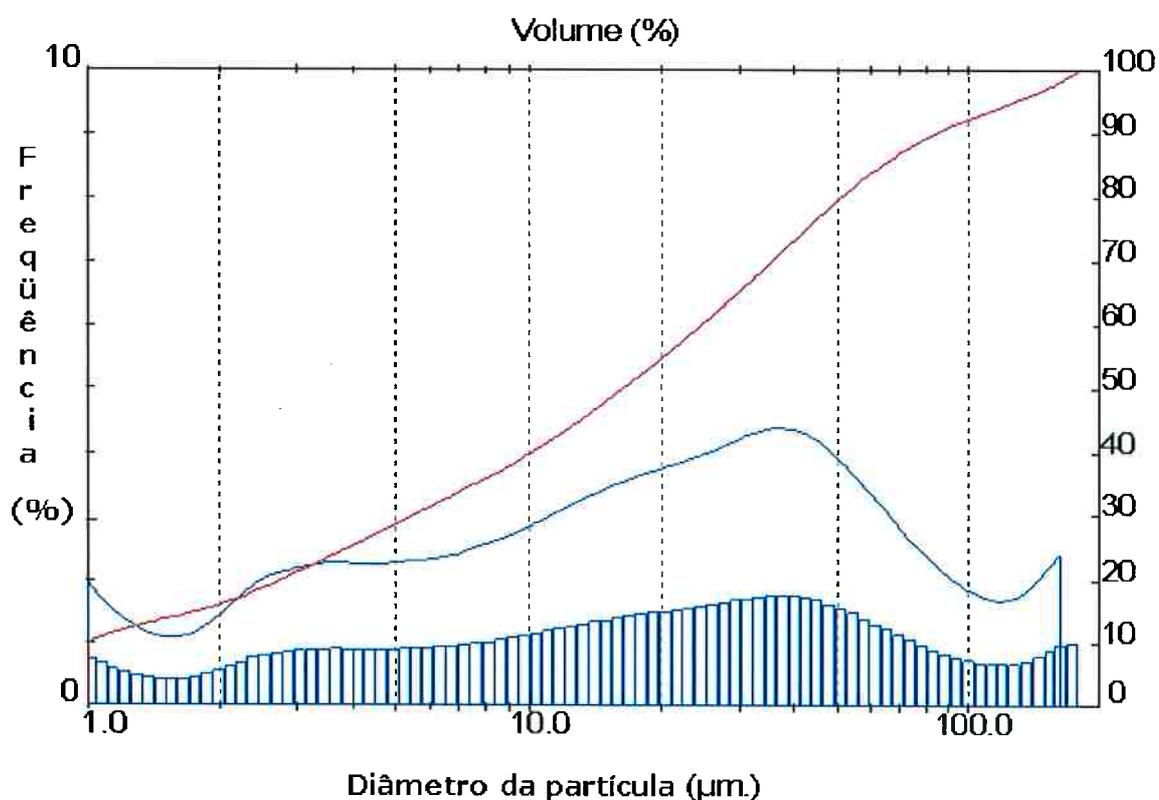


Figura 20 – Distribuição granulométrica, por dispersão a laser, da borra seca, conforme recebida, após a moagem realizada no IPT.

A dispersão de valores obtida conduz a uma avaliação sobre a necessidade de nova moagem para homogeneização do material. Neste trabalho, entretanto, decidiu-se por trabalhar com a borra na distribuição granulométrica recebida.

V.2 – Caracterização das Peças Cerâmicas.

Exemplos de corpos de prova utilizados para caracterização são apresentados na Figura 21. A seguir, são apresentados os resultados obtidos para os ensaios das propriedades cerâmicas, resistência mecânica à flexão, DTA, TG, DRX e MEV realizados nas diferentes condições de tratamento.



Figura 21 - Corpos de prova prismáticos das composições 10% (esquerda) e 20% após tratamento térmico a 1000°C.

a) Propriedades cerâmicas – Os valores das propriedades cerâmicas são importantes para verificar a potencialidade do uso da borra seca em refratários. Nas formulações estudadas neste trabalho foram variadas as quantidades de grafite para analisar o seu efeito nas propriedades finais das peças cerâmicas. Foram realizadas prensagens uniaxiais de corpos de provas que foram submetidos à cura a 190°C. Depois de curados, um lote de cada composição foi separado e os demais foram submetidos a tratamentos térmicos a 1000, 1250 e 1500°C em atmosfera inerte, garantindo a manutenção da grafite na estrutura.

Foram utilizados 8 corpos de prova para cada condição de ensaio, sendo que os valores relacionados na Tabela IX são médias aritméticas dessas séries de resultados, acrescidos dos desvios padrão calculados.

Os dados apresentados na Tabela IX correspondem a:

T = temperatura de tratamento (°C),

AA = absorção de água (%),

PA = porosidade aparente (%),

RL = retração linear (%),

MEA = massa específica aparente (g/cm³),

MEAs = massa específica aparente da parte sólida (g/cm³),

σ = resistência mecânica à flexão (MPa).

Tabela IX – Resultados médios para as propriedades cerâmicas e resistência mecânica das composições contendo 0, 10 e 20% de grafite, em peso, curadas a 190°C e tratadas nas temperaturas de 1000, 1250 e 1500°C:

Teor de Carbono (%)	T (°C)	AA (%)	PA (%)	RL (%)	MEA (g/cm ³)	MEAs (g/cm ³)	σ (MPa)
0	190						1,8 ± 0,3
0	1000	26,2 ± 1,7	47,6 ± 1,8	-1,02	1,82 ± 0,06	3,48 ± 0,03	14,9 ± 2,3
0	1250	25,2 ± 1,5	46,3 ± 1,6	-1,04	1,84 ± 0,05	3,43 ± 0,02	19,6 ± 1,0
0	1500	23,4 ± 0,9	43,7 ± 1,0	4,1	1,87 ± 0,03	3,32 ± 0,01	22,2 ± 1,5
10	190						2,0 ± 0,3
10	1000	26,97 ± 0,82	46,1 ± 0,8	-1,55	1,71 ± 0,02	3,17 ± 0,01	5,06 ± 0,6
10	1250	25,80 ± 0,90	44,3 ± 1,1	-1,91	1,72 ± 0,02	3,08 ± 0,04	3,76 ± 1,1
10	1500	22,98 ± 1,95	39,3 ± 3,2	-2,01	1,71 ± 0,11	2,83 ± 0,03	3,85 ± 1,1
20	190						2,7 ± 0,8
20	1000	24,8 ± 1,4	42,4 ± 1,6	-0,98	1,85 ± 0,04	2,98 ± 0,03	2,87 ± 0,8
20	1250	24,5 ± 1,5	41,8 ± 1,6	-1,72	1,71 ± 0,04	2,94 ± 0,01	3,32 ± 0,6
20	1500	12,5 ± 1,5	18,6 ± 2,4	-3,8	1,49 ± 0,03	1,83 ± 0,09	0,58 ± 0,1

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que apenas a composição 0%, tratada a 1500°C, apresentou retração linear (valor de RL positivo), indicando que houve densificação, enquanto todos os outros apresentaram expansão (valores de RL negativos). A presença de fluorita na borra seca, confirmada nas análises de difração de raios X para todas as composições a 190°C (Figuras 34, 43 e 51) e ainda presente após tratamento a 1500°C somente na composição 0%, pode explicar esse resultado, uma vez que esta funde a 1360°C, formando fase líquida, levando o material a uma melhor densificação, acompanhada de 4,1% de retração linear.

A composição 10% apresentou expansão linear crescente em função do aumento da temperatura do tratamento térmico, indicando que a formação de novas fases pode ser a responsável por esse comportamento. Essa afirmação poderá ser confirmada pela presença de novas fases identificadas no ensaio de difração de raios X.

A composição 20% foi a que apresentou maior expansão volumétrica, principalmente após tratamento a 1500°C. A hipótese mais provável para tais resultados é a formação de novas fases. Através da difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, poder-se-á confirmar se a expansão volumétrica observada é ou não função da formação "in situ" de espinélio de alumina-magnésio, que pode ocorrer a partir dos 1300°C nas composições que contêm Al_2O_3 e MgO .

É importante conhecer-se a retração linear do material, pois esse é um dos parâmetros que tem que ser levado em conta na previsão do comportamento do refratário quando em condição de uso, uma vez que o aparecimento de trincas e fissuras em paredes refratárias pode ser função dessa retração/expansão.

A Figura 22 mostra a evolução da retração linear das composições estudadas, em função da temperatura de tratamento.

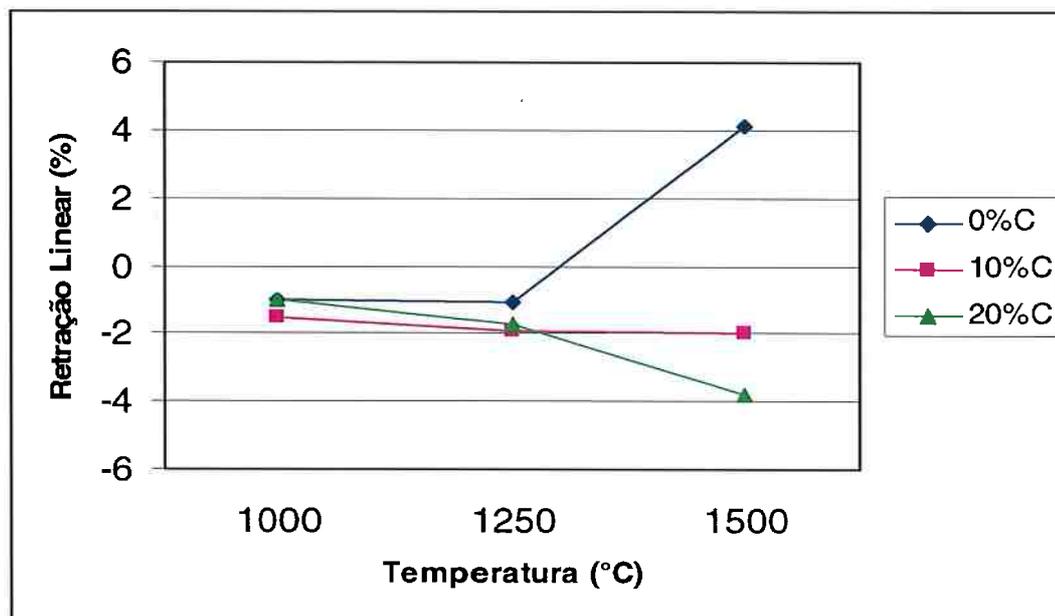


Figura 22 – Comparativo do comportamento da retração linear do material em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.

As Figuras 23 e 24 apresentam o comportamento das propriedades de absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) para as composições estudadas, em função da temperatura de tratamento térmico. Esses comportamentos são importantes para se avaliar o uso da borra em materiais cerâmicos.

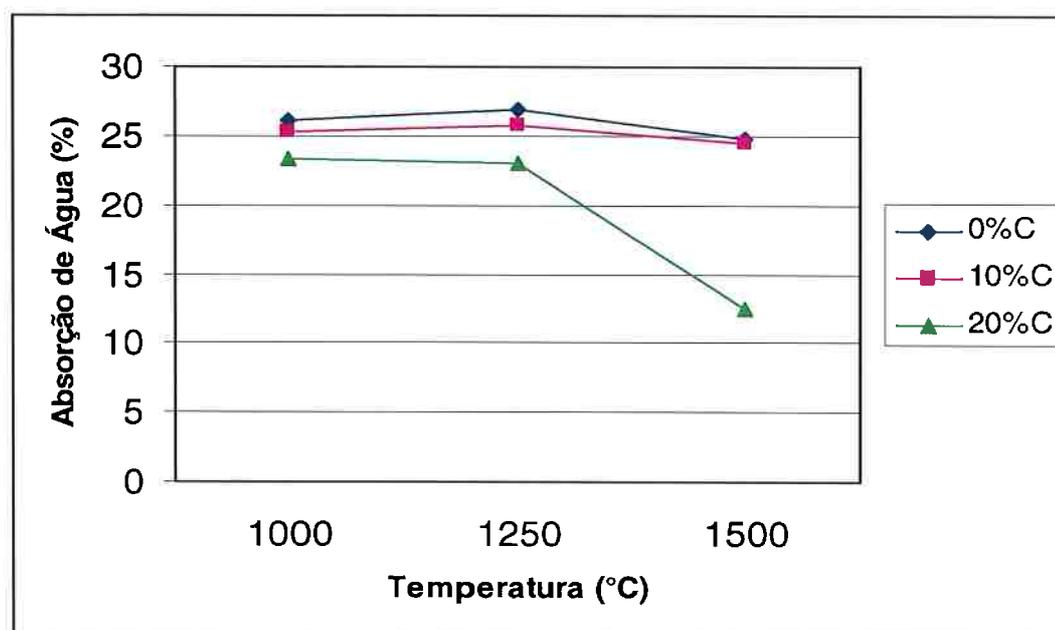


Figura 23 – Comparativo do comportamento da absorção de água do material em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.

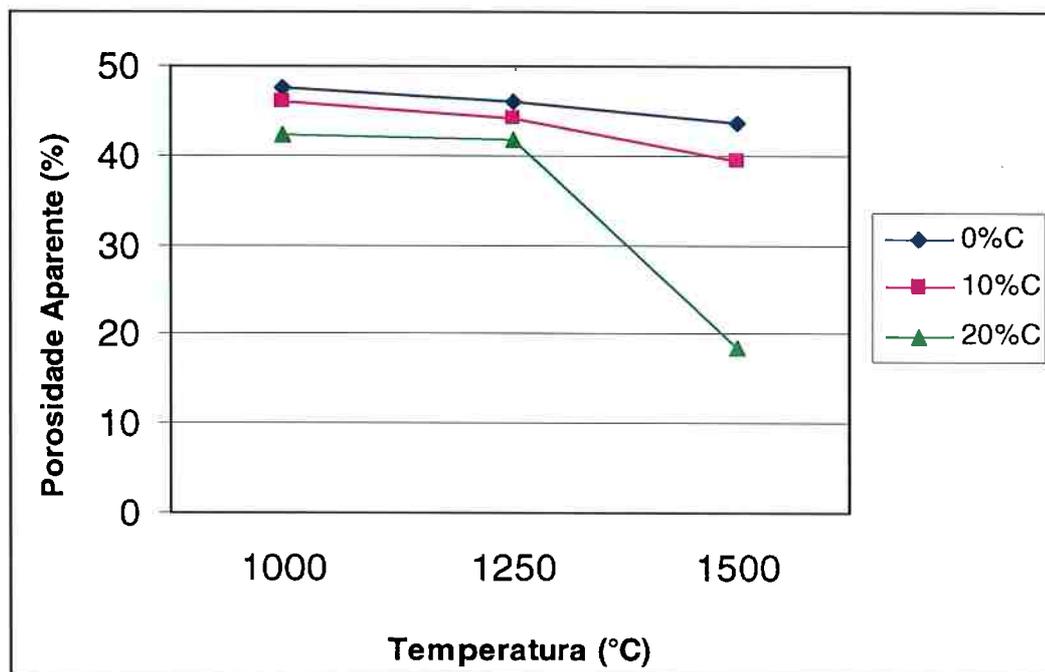


Figura 24 – Comparativo do comportamento da porosidade aparente do material, em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.

Os resultados obtidos para essas propriedades mostram que quanto maior a temperatura de tratamento do material, menores os valores obtidos. A porosidade aparente observada não leva a valores apreciavelmente baixos, indicando que uma sinterização total não foi obtida, além de mostrar que a utilização de 25 MPa para a prensagem pode não ter sido suficiente para compactar adequadamente os corpos de prova, daí a obtenção de valores ainda altos para absorção de água e porosidade aparente. A variação dessas propriedades foi mais sentida para o material com 20% de grafite, onde a absorção de água variou numa faixa de 12,5 a 25,0%. Essa melhor densificação pode indicar que este material apresentou melhor compactação, em função da maior quantidade de grafite presente e de sua característica lubrificante.

As figuras 25, 26 e 27 mostram o comportamento da absorção aparente e retração linear das formulações com 0, 10 e 20% de grafite em função da temperatura de tratamento (curvas de gresificação).

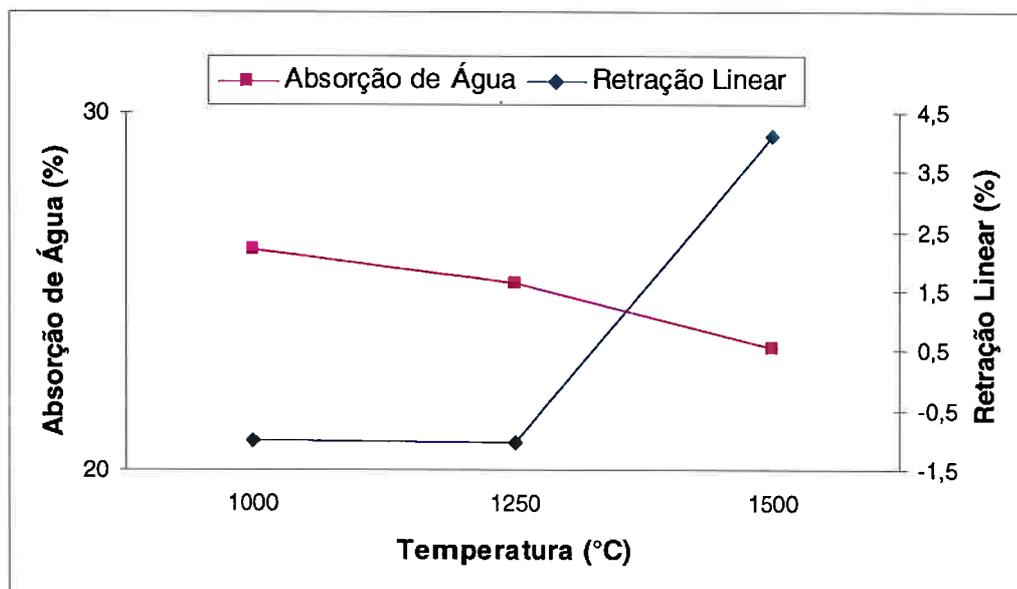


Figura 25 – Curva de gresificação da composição 0%.

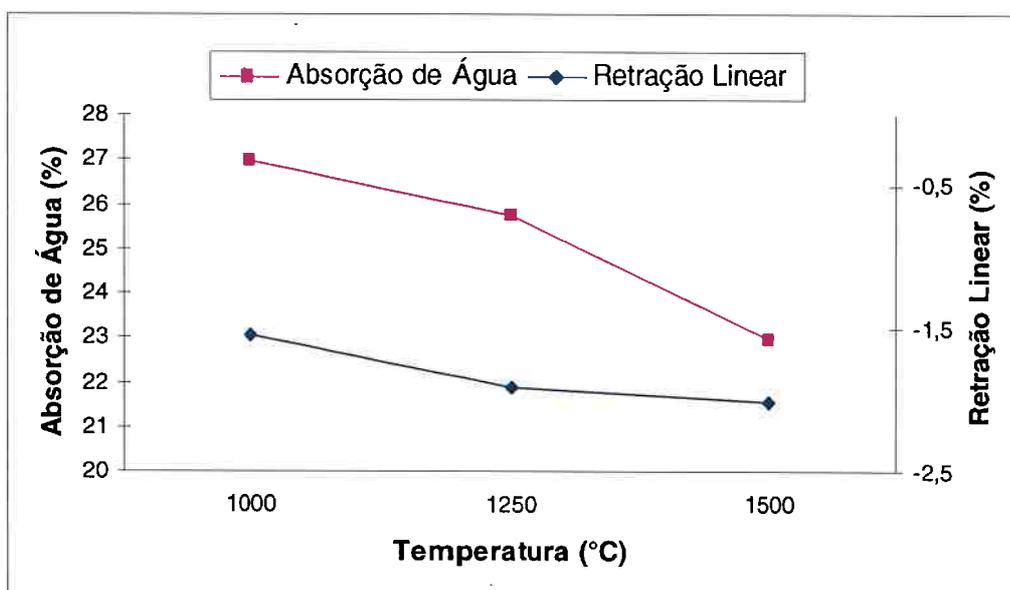


Figura 26 – Curva de gresificação da composição 10%.

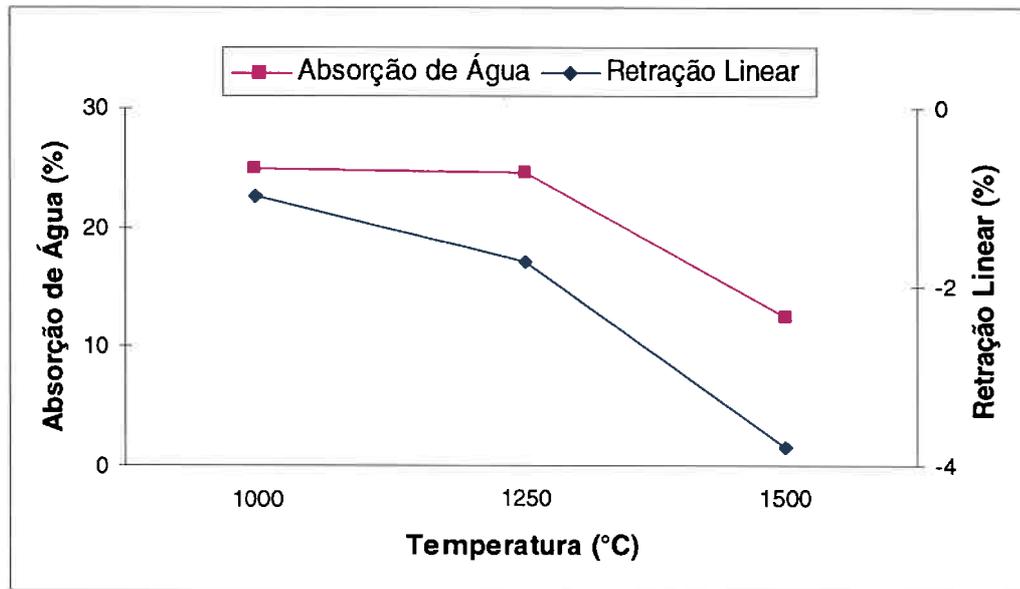


Figura 27 – Curva de gresificação da composição 20%.

As Figuras 28 e 29 mostram a tendência do comportamento da MEA e MEAs para as diferentes formulações em função das temperaturas de tratamento térmico.

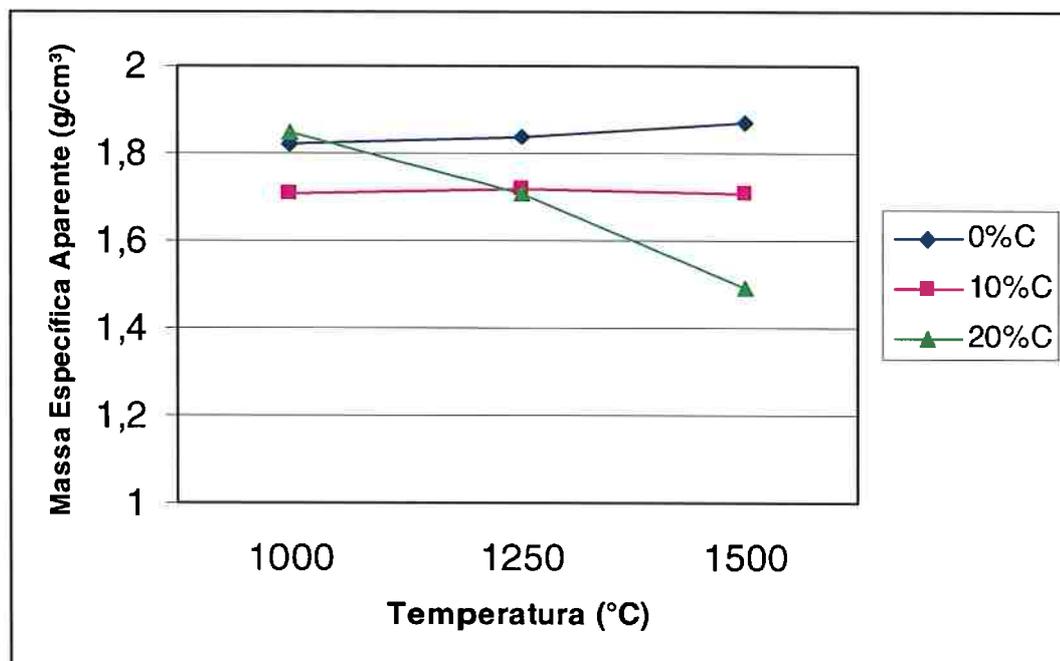


Figura 28 – Comparativo do comportamento da massa específica aparente do material, em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.

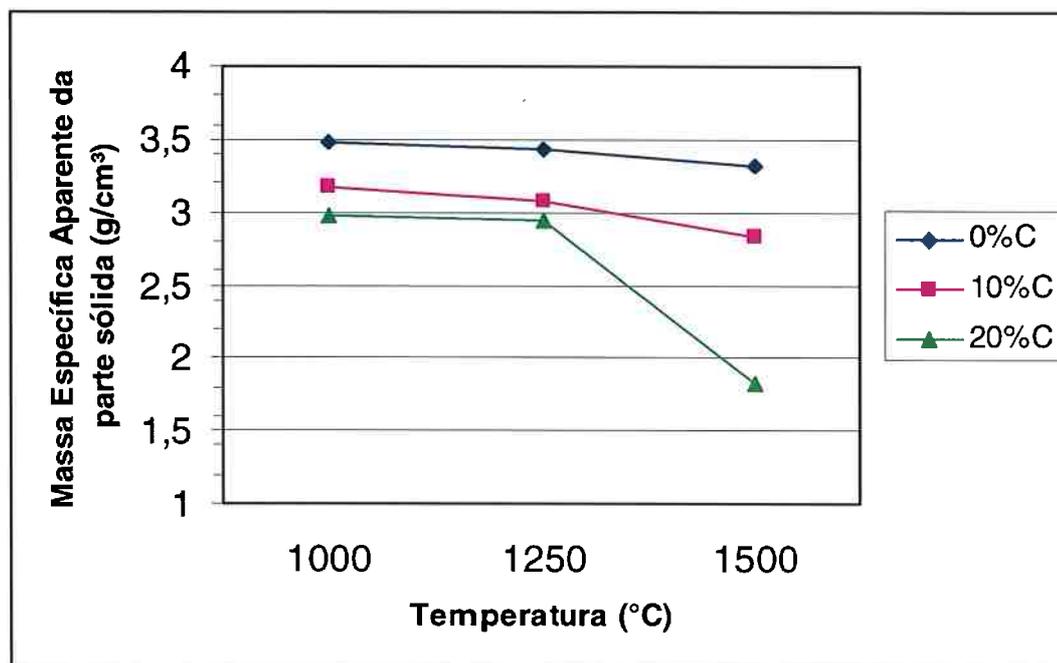


Figura 29 – Comparativo do comportamento da massa específica aparente da parte sólida do material, em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.

A massa específica aparente (MEA) e a massa específica aparente da parte sólida (MEAs) são propriedades importantes para conhecimento do comportamento das formulações em função das temperaturas de tratamento térmico. A MEA é importante para que se possa comparar os materiais estudados em relação aos materiais que estão sendo pesquisados e desenvolvidos para uso na indústria siderúrgica, conforme citado na revisão bibliográfica. A MEAs calcula a densidade do material descontando a porosidade aberta e a MEA é a densidade volumétrica do material. Ambas as propriedades estão diretamente ligadas ao comportamento do material quando compactado e sinterizado. Os valores obtidos para essas propriedades apresentam uma variação pequena, mesmo com a variação da temperatura de tratamento. Para a composição 0%, os valores da MEA aumentam com o aumento da temperatura, indicando que o processo de sinterização leva à densificação. No caso dessa composição, a presença da fluorita, verificada na análise química, pode ter levado o material a sinterizar via fase líquida, auxiliando no aumento da densidade, conforme explicado anteriormente. Para a composição 10% não ocorre variação significativa em

função da temperatura. Já a composição 20% apresenta uma queda significativa na MEA quando tratado a 1500°C. A presença de trincas no material com 20% de grafite pode ser a principal causa para a queda nesse valor. Essa explicação fica mais evidente quando se observa os valores da resistência mecânica para essa composição.

b) Resistência mecânica – Neste trabalho foi estudado o comportamento apresentado pelas composições propostas quanto à resistência mecânica em função da temperatura de tratamento. Os corpos de prova das 3 formulações (0, 10 e 20% de grafite) curados a 190°C e tratados a 1000, 1250 e 1500°C em atmosfera inerte, foram ensaiados à flexão em 3 pontos.

Para melhor visualização das tendências de comportamento das formulações propostas, a Figura 30 traz o comparativo da resistência mecânica à flexão em três pontos em função da temperatura de tratamento e do teor de grafite presente na composição.

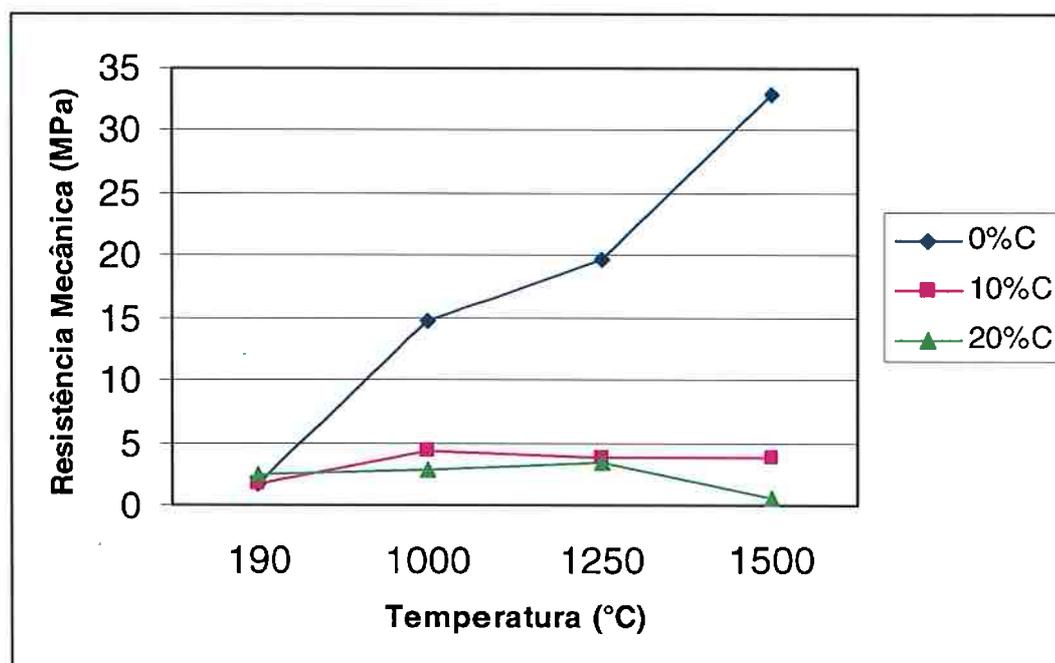


Figura 30 – Comparativo do comportamento da resistência mecânica do material, em função do teor de grafite e da temperatura de tratamento.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos levam à conclusão que a presença de grafite auxilia na compactação a verde, aumentando significativamente os resultados em função do aumento do teor de grafite. Quando são submetidas às altas temperaturas, as amostras sem grafite (composição 0%) apresentam um aumento significativo de resistência com o aumento da temperatura de tratamento, indicando que ocorre uma melhor sinterização. Sabendo-se da presença da fluorita nessa composição à temperatura de 1500°C (Figura 34), pode-se concluir que uma das causas para o aumento de resistência pode ser função da sinterização via fase líquida a partir dos 1360°, ponto de fusão da fluorita. As amostras com 10% de grafite apresentam um aumento significativo da resistência quando tratados a 1000°C, em atmosfera inerte, seguido de uma queda de aproximadamente 30% a partir do tratamento a 1250°C, mantendo-se nessa faixa de resistência mesmo quando a temperatura de tratamento é de 1500°C. As amostras com 20% de grafite apresentam um aumento da resistência dos materiais curados até tratamento a 1250°C. Quando essas peças são tratadas a 1500°C, ainda em atmosfera inerte, apresentaram baixa resistência mecânica (0,58 MPa) e isto pode ser explicado pelo surgimento de trincas nas amostras. Essas trincas podem ser provenientes da formação da fase espinélio, que provoca expansão volumétrica. A identificação da fase espinélio nas análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras da composição 20%, tratadas a 1500°C, vem de encontro à informação que a formação de espinélio "in situ" se dá a partir de 1300°C. Por se tratar de reação no estado sólido, a maior compactação conseguida com os 20% de grafite, proporciona maior área de contato e menores distâncias para difusão, com a conseqüente maior possibilidade de formação da referida fase.

O comportamento dos materiais em relação à resistência mecânica e a observação das propriedades de porosidade aparente e absorção de água desses materiais em função da temperatura de tratamento, indicam que a pressão de compactação utilizada (25MPa) está abaixo da que deveria ser

usada para garantir maior densificação, menor porosidade e aumento significativo na resistência mecânica.

Para que se possam comparar os resultados obtidos com a borra seca utilizada como matéria prima para peças refratárias, a Tabela X mostra um resumo dessas propriedades, onde essas foram colocadas lado a lado aos valores encontrados para alguns dos refratários discutidos na revisão bibliográfica e de valores de tijolos refratários disponíveis comercialmente, segundo o catálogo de seu fabricante. Na Tabela X, a seguir, "Ref." refere-se ao artigo estudado e listado nas referências bibliográficas e "Tese" refere-se aos resultados encontrados neste trabalho.

Tabela X – Comparativo entre diferentes refratários:

Teor de Carbono (%)	Ref.	T (°C)	AA (%)	PA (%)	Ret. (%)	MEA (g/cm ³)	MEAs (g/cm ³)	σ (MPa)
0	Tese	190						1,8 ± 0,3
0	Tese	1000	26,2 ± 1,7	47,6 ± 1,8	-1,02	1,82 ± 0,06	3,48 ± 0,03	14,9 ± 2,3
0	Tese	1250	25,2 ± 1,5	46,3 ± 1,6	-1,04	1,84 ± 0,05	3,43 ± 0,02	19,6 ± 1,0
0	Tese	1500	23,4 ± 0,9	43,7 ± 1,0	4,1	1,87 ± 0,03	3,32 ± 0,01	22,2 ± 1,5
10	Tese	190						2,0 ± 0,3
10	Tese	1000	26,97 ± 0,8	46,1 ± 0,8	-1,55	1,71 ± 0,02	3,17 ± 0,01	5,06 ± 0,6
10	Tese	1250	25,80 ± 0,9	44,3 ± 1,1	-1,91	1,72 ± 0,02	3,08 ± 0,04	3,76 ± 1,1
10	Tese	1500	22,98 ± 1,9	39,3 ± 3,2	-2,01	1,71 ± 0,11	2,83 ± 0,03	3,85 ± 1,1
20	Tese	190						2,7 ± 0,8
20	Tese	1000	24,8 ± 1,4	42,4 ± 1,6	-0,98	1,85 ± 0,04	2,98 ± 0,03	2,87 ± 0,8
20	Tese	1250	24,5 ± 1,5	41,8 ± 1,6	-1,72	1,71 ± 0,04	2,94 ± 0,01	3,32 ± 0,6
20	Tese	1500	12,5 ± 1,5	18,6 ± 2,4	-3,8	1,49 ± 0,03	1,83 ± 0,09	0,58 ± 0,1
MgO-C (10%C)	72	1400/5h		9,2 – 8,6		2,95-3,00		8,4-12,3
Al ₂ O ₃ – C (8%)	72	1400/5h		9,0		3,23		14,8
AMC (7%)	72	1400/5h		14,2		2,95		10,3
Al ₂ O ₃	72	1400/5h		9,2		2,95		15,3
AMC (C1)	58			5,7		3,01		15,3
AMC (C2)	58			7,2		2,97		13,8
AMC (C3)	58			7,3		2,95		12,2
AMC (C4)	58			7,2		2,96		13,2
AMC (C5)	58			6,7		3,03		17,5
MgO-C (9%C)	71			3 - 4		3 - 3,5		
High Al ₂ O ₃	71			18 - 21		2,8		
MAC	38					3,6		
MgO	38					3,4 - 3,6		
Castibar 7C	lbar			6		3,21		
Castibar 783	lbar			7		3,08		
Castibar 8075	lbar			8		3,14		
Alumibar 90	lbar			16		3,31		

Analisando a tabela, deve-se ressaltar que os materiais formulados nesse trabalho usaram as matérias primas conforme recebidas, e foram compactados a 25 MPa. Os demais materiais listados para comparação têm sua composição e processamento trabalhados, visando uma distribuição

granulométrica, que conduza a uma melhor compactação e sinterização, e, conseqüentemente, a valores mais baixos de absorção e porosidade, além de maior resistência mecânica. A peça refratária aqui estudada utiliza uma matriz de resíduo como recebido, com distribuição granulométrica alongada, e que poderia ser trabalhada para compor uma matriz mais compacta, conduzindo a valores melhores para as propriedades em questão.

Apesar disso, o comportamento do material a verde e pós-tratamento mostra seu potencial para ser utilizado em peças refratárias. Ou seja, ao se comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles reportados pelos pesquisadores citados na Tabela X, pode-se dizer que existe potencial para se aproveitar o resíduo da reciclagem de alumínio numa matriz refratária, com características próximas daquelas solicitadas de componentes para emprego em processo siderúrgico.

c) Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica – os corpos de prova curados, com 0, 10 e 20% de grafite em peso, foram submetidos à ATD e TG até a temperatura de 1000°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de ar sintético. As curvas obtidas estão mostradas nas Figuras 31, 32 e 33, onde se pode verificar a perda de massa de aproximadamente 4%, referente à queima da resina adicionada, acompanhada de um pico exotérmico. Para a composição com 0% de grafite verifica-se um aumento de massa de 5,14% a partir dos 700°C, indicando a ocorrência da oxidação de alumínio metálico e/ ou a formação de novas fases, com rearranjo cristalino, acompanhado de pico exotérmico.

Para as composições com 10 e 20% de grafite, nova perda de massa é verificada, acompanhada de pico exotérmico, indicando a ocorrência da queima total da grafite. Como além da queima da grafite, ocorre a oxidação do alumínio metálico e a formação de novas fases, as perdas verificadas são de apenas 5,66% para o material com 10% de grafite e de 14,3% para a composição 20%.

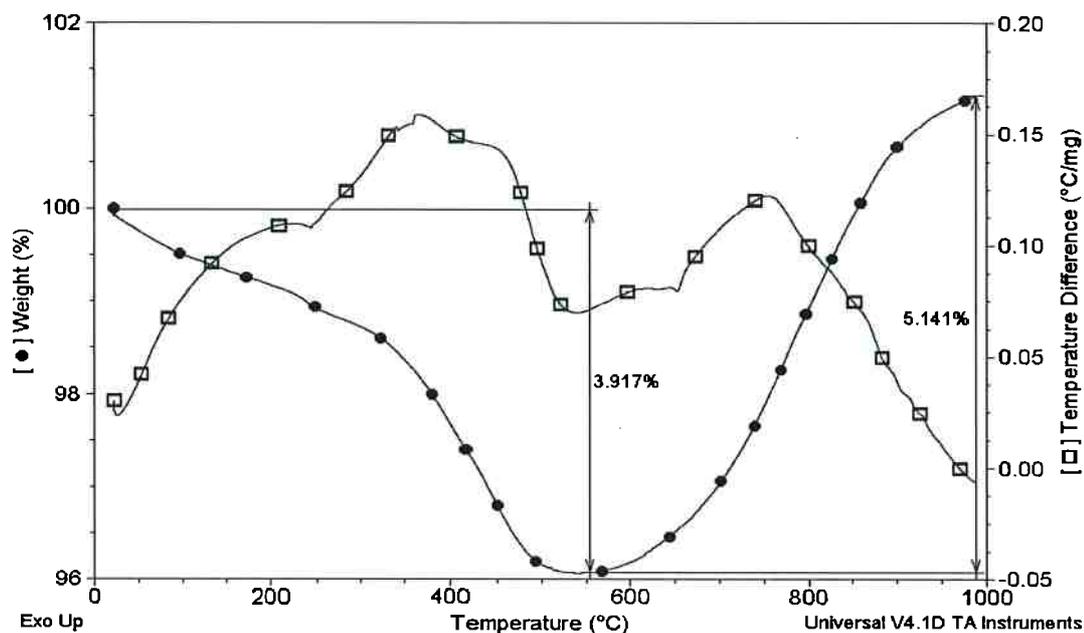


Figura 31 – ATD e TG para a composição 0%, mostrando a queima da resina com pico exotérmico a partir dos 550°C, e o aumento de massa a partir dos 700°C, também acompanhada de pico exotérmico.

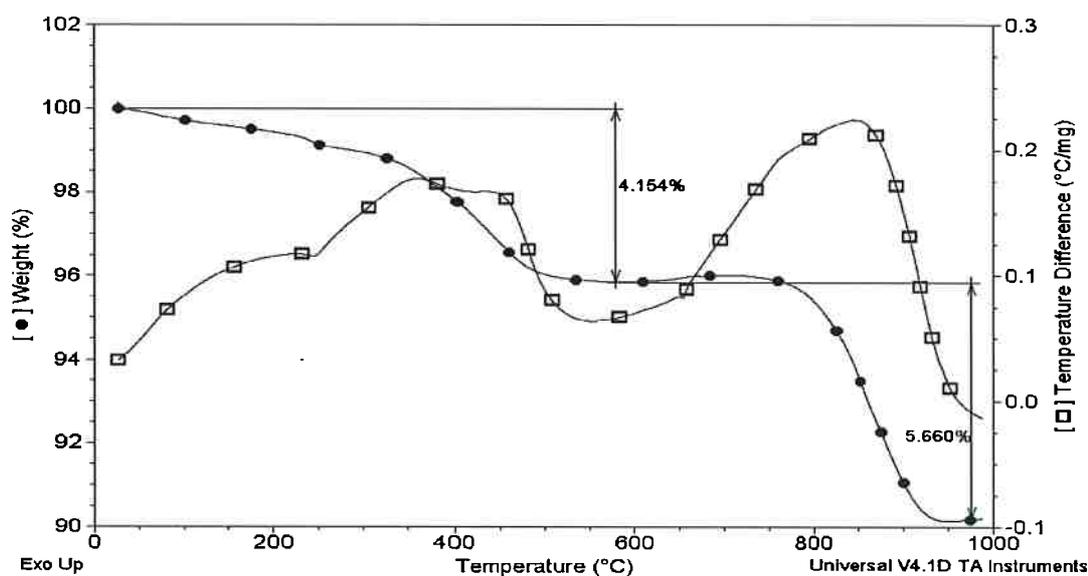


Figura 32 – ATD e TG para a composição 10%, mostrando a queima da resina com pico exotérmico a partir dos 550°C, e a perda de massa de 5,66% a partir dos 700°C, também acompanhada de pico exotérmico.

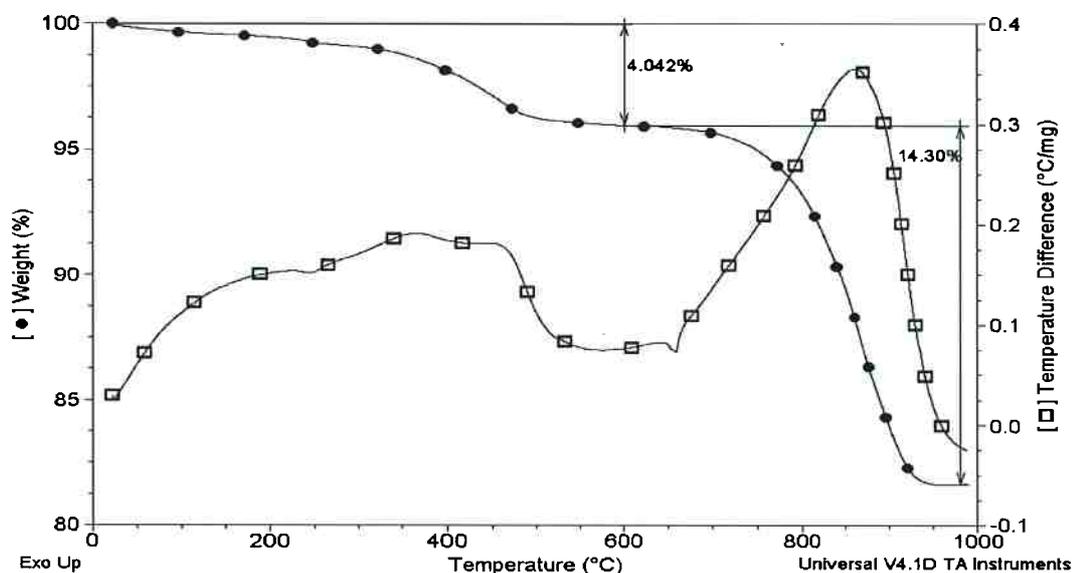


Figura 33 – ATD e TG para a composição 20%, mostrando a queima da resina com pico exotérmico a partir dos 550°C, e a perda de massa de 14,3% a partir dos 700°C, também acompanhada de pico exotérmico.

d) Difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura – foram realizadas análises de DRX para as composições estudadas, nas condições de temperatura em que os materiais foram tratados, ou seja, 190, 1000, 1250 e 1500°C. Os picos difratados foram comparados com dados das fichas compiladas pela JCPDS–ICDD (*“Joint Committee on Powder Diffraction Data – International Centre for Diffraction Data”*). Também foram realizadas análises de MEV, utilizando um detector de elétrons secundários (SE) e retro-espalhados (BSE), para as composições estudadas. Serão apresentadas as microanálises semi-quantitativas dos elementos químicos presentes nas várias composições e condições de tratamento por EDS (espectroscopia de energia dispersiva). Os resultados das microanálises estarão tabelados e, algumas vezes, os espectros de EDS serão omitidos para tornar a leitura e a interpretação dos resultados mais objetiva.

Composição 0%, sem a adição de grafite.

A Figura 34 apresenta a DRX da composição 0%, onde são identificadas as fases cristalinas encontradas nas diferentes temperaturas de tratamento.

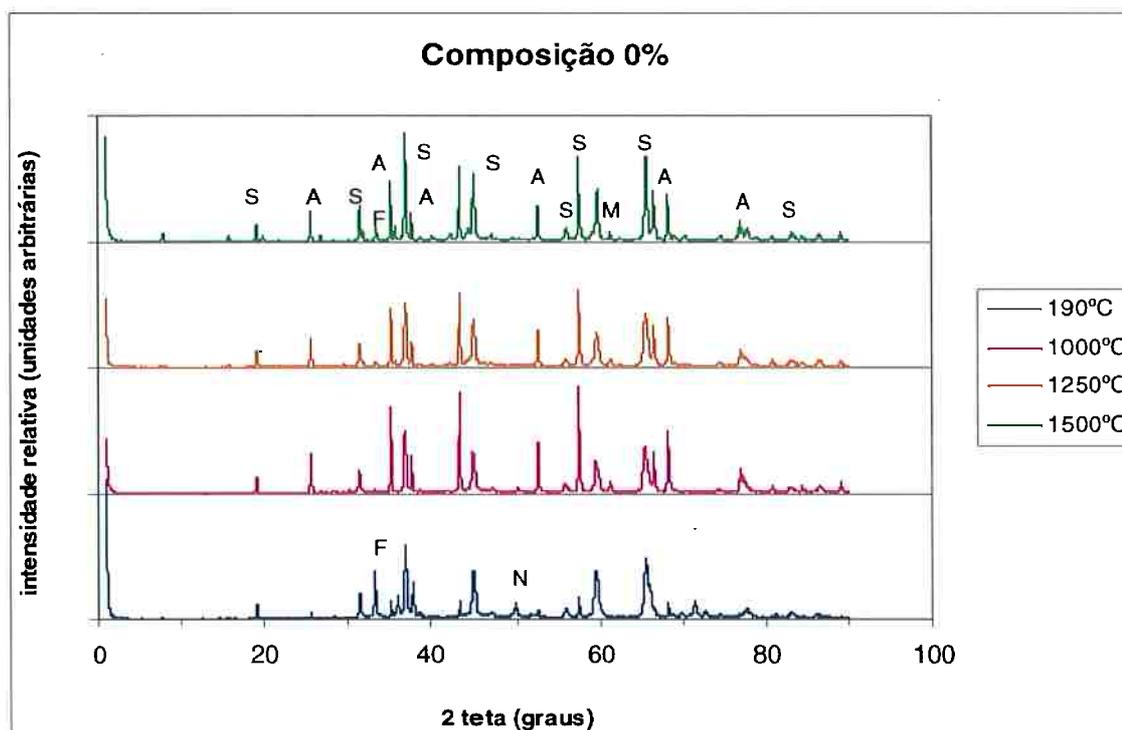


Figura 34 – Fases encontradas na DRX do material sem grafite, composição 0%. A legenda das fases encontradas é: A= Al_2O_3 (JCPDS#43-1484); S= MgAl_2O_4 (JCPDS#21-1152); N= AlN (JCPDS# 25-1133); F= CaF_2 (JCPDS#35-0816); M= MgO (JCPDS# 45-0946).

Na Figura 34 pode-se verificar o aumento da quantidade de MgAl_2O_4 , a manutenção dos picos de Al_2O_3 e o desaparecimento total da fase AlN com o aumento da temperatura, além da presença da fluorita (CaF_2) a 190 e 1500°C. A presença da fluorita no material tratado a 1500°C indica que esta pôde ter auxiliado no aumento da resistência mecânica, uma vez que seu ponto de fusão é de 1360°C, podendo influenciar o processo de sinterização, fazendo com que este aconteça com auxílio de fase líquida.

As figuras que se seguem mostram a microestrutura do material da composição 0%, bem como suas análises por EDS.

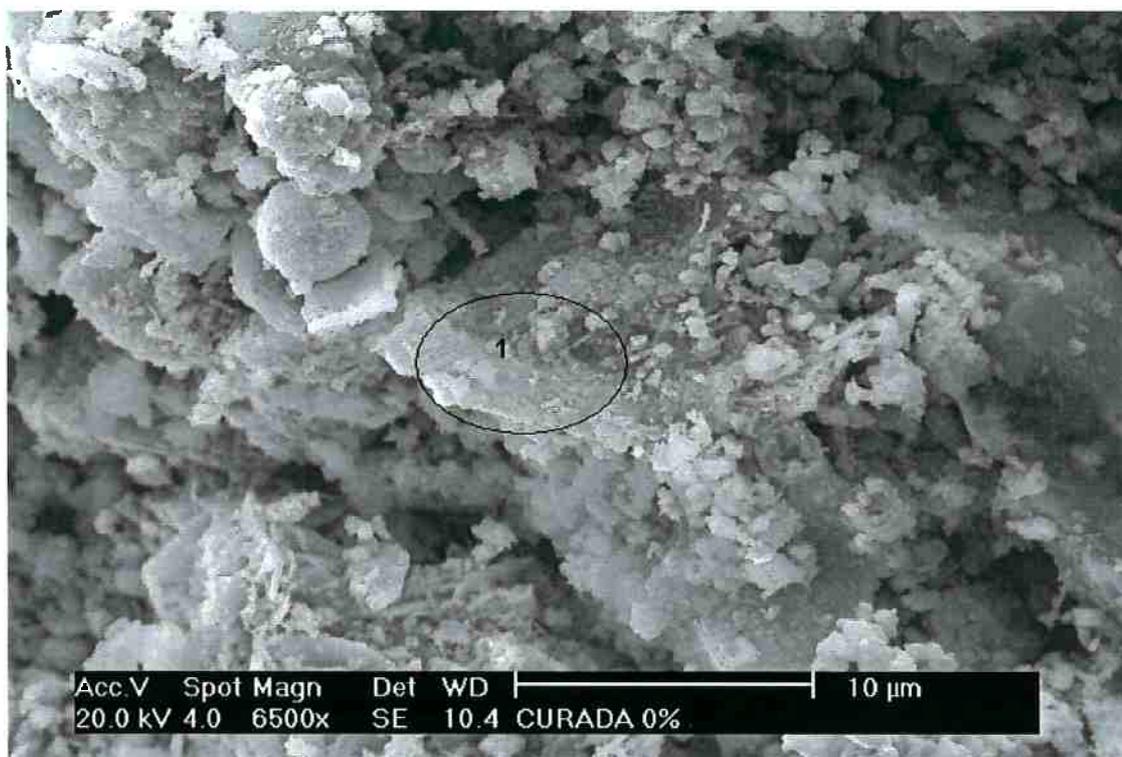


Figura 35 – Composição 0%, curada a 190°C. No ponto 1 foi realizada a micro-análise presente na figura 38 e na Tabela XI.

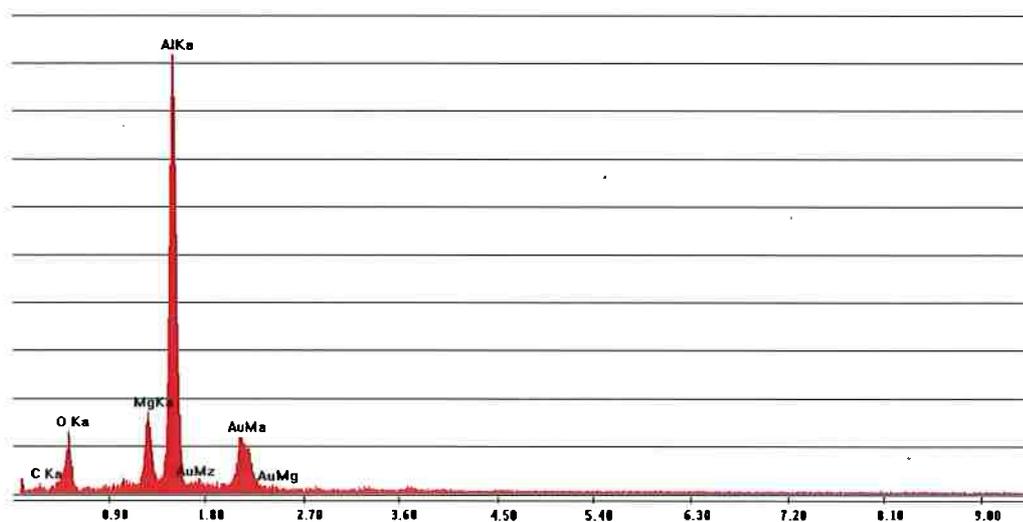


Figura 36 – EDS da composição 0% curada a 190°C, no ponto 1.

Tabela XI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, curada a 190°C, no ponto1 identificado na micrografia da Figura 35:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	0,00
Al	50,82
Mg	7,73
O	41,45



Figura 37 – Composição 0%, tratada a 1250°C. Nos pontos 1 e 2 foram feitos EDS e os resultados estão nas Figuras 38 e 39 e na Tabela XII.

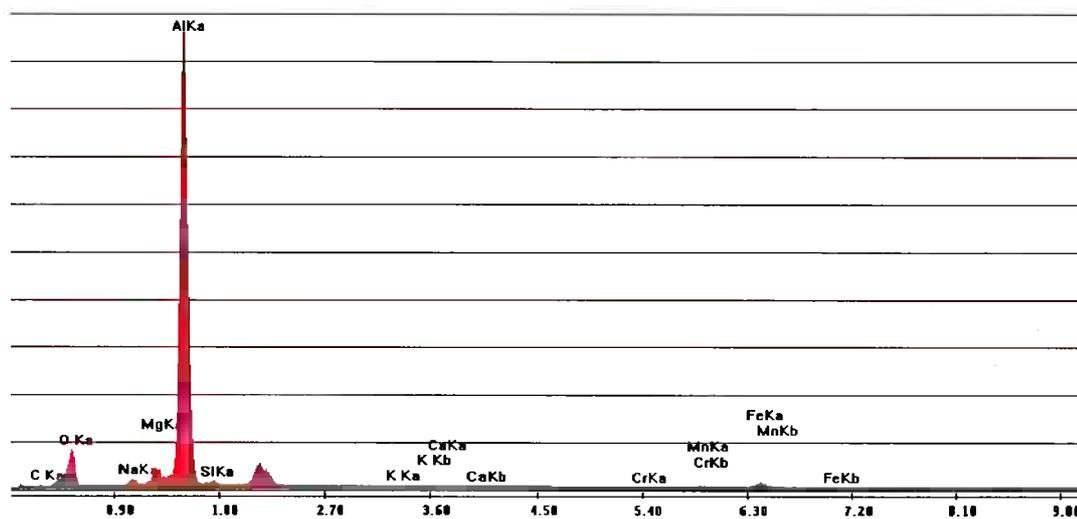


Figura 38 – EDS da região 1 da Figura 37.

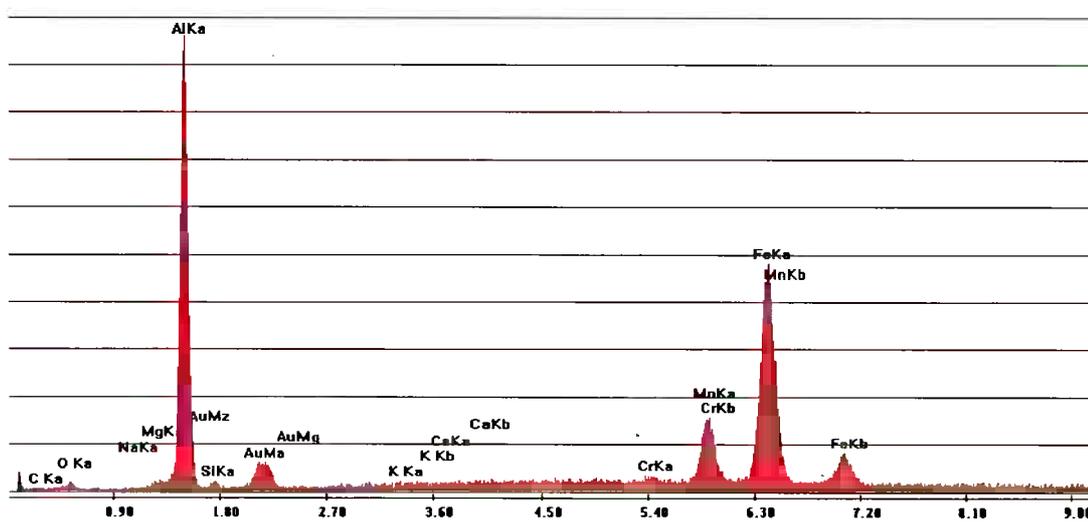


Figura 39 – EDS da região 2 da Figura 37.

Tabela XII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, tratada a 1250°C, nos pontos 1 e 2 identificados na Figura 37:

Elemento	Átomos %	
	Ponto 1	Ponto 2
C	0,00	0,00
Al	58,23	49,75
Mg	2,64	1,02
O	43,91	1,37
Mn	0,58	9,75
Fe	1,70	35,44

A presença de Mn e Fe pode ser devida a contaminações, as quais podem ter ocorrido durante a moagem ou quando o corpo de prova estava sendo polido para verificação microscópica.

A composição 0%, tratada a 1250°C, foi atacada termicamente (1000°C por 30 minutos), depois foi polida e submetida à MEV com detectores de elétrons retro-espalhados (BSE), conforme Figura 40.

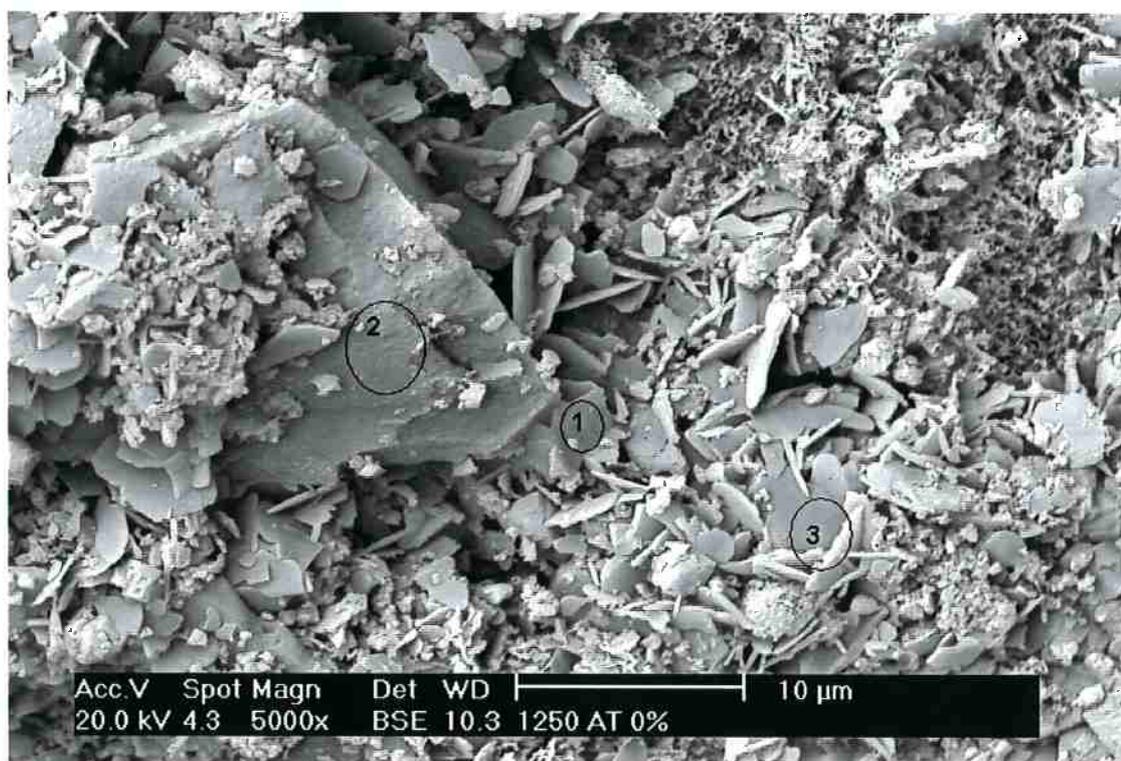


Figura 40 – Composição 0%, tratado a 1250°C. Nos pontos 1, 2 e 3 foram feitos EDS e os resultados estão na Tabela XIII.

Tabela XIII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, tratada a 1250°C, nos pontos 1, 2 e 3 identificados na Figura 40:

Elemento	Átomos %		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
C	0,00	0,00	0,87
Al	53,39	50,86	46,90
Mg	5,96	12,39	8,88
O	39,97	27,70	42,92
Mn	0,06	0,22	0,05
Fe	0,21	0,39	0,11
Si	0,00	2,32	0,00
Ca	0,24	3,89	0,17

A composição 0% tratada a 1500°C foi atacada termicamente a 1000°C por 30 minutos. Posteriormente, a amostra foi polida e submetida à MEV com detectores de elétrons secundários (SE) e retro-espalhados (BSE). Os resultados obtidos estão nas Figuras 41 e 42, e na Tabela XIV.



Figura 41 – Imagem do material com 0% de grafite, tratado a 1500°C e atacado termicamente. Os pontos 1, 2 e 3 foram analisados por micro-análise. Nos detalhes marcados em branco, pontos "3", pode-se verificar a formação de espinélio, conforme evidenciado por EDS.

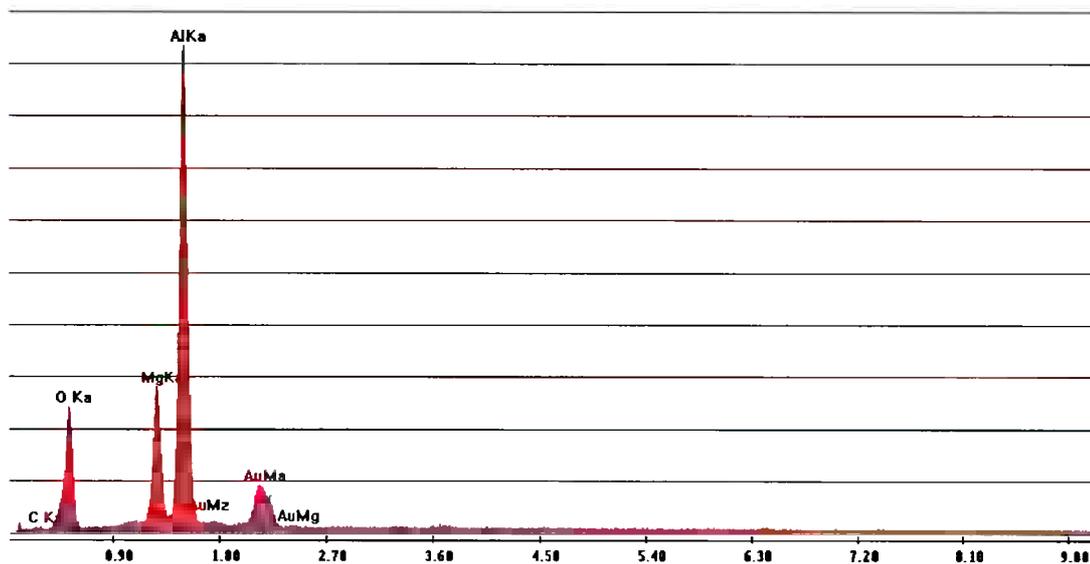


Figura 42 – EDS da região 3 da composição 0%, tratado a 1500°C. O pico mais intenso de Mg confirma a formação de espinélio evidenciada na Figura 41.

Tabela XIV – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, tratada a 1500°C, nos pontos 1, 2 e 3 identificados na Figura 41:

Elemento	Átomos %		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
C	0,00	0,00	0,00
Al	53,29	47,78	44,53
Mg	3,36	1,66	12,34
O	41,38	50,56	43,13
Mn	0,00	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00	0,00
Si	0,00	0,00	0,00
Ca	0,90	0,14	0,00

Os resultados para o material com composição 0%, ou seja, sem a adição de grafite, mostram a presença de alumina em toda microestrutura, conforme evidenciado nos pontos 1 e 2, além do início da formação de espinélio (ponto 3), encontrado no material tratado a 1500°C.

Composição 10%, com a adição de 10% de grafite, em peso.

A Figura 43 mostra as análises de difração de raios X feitas na composição 10% nas diferentes condições de tratamento térmico.

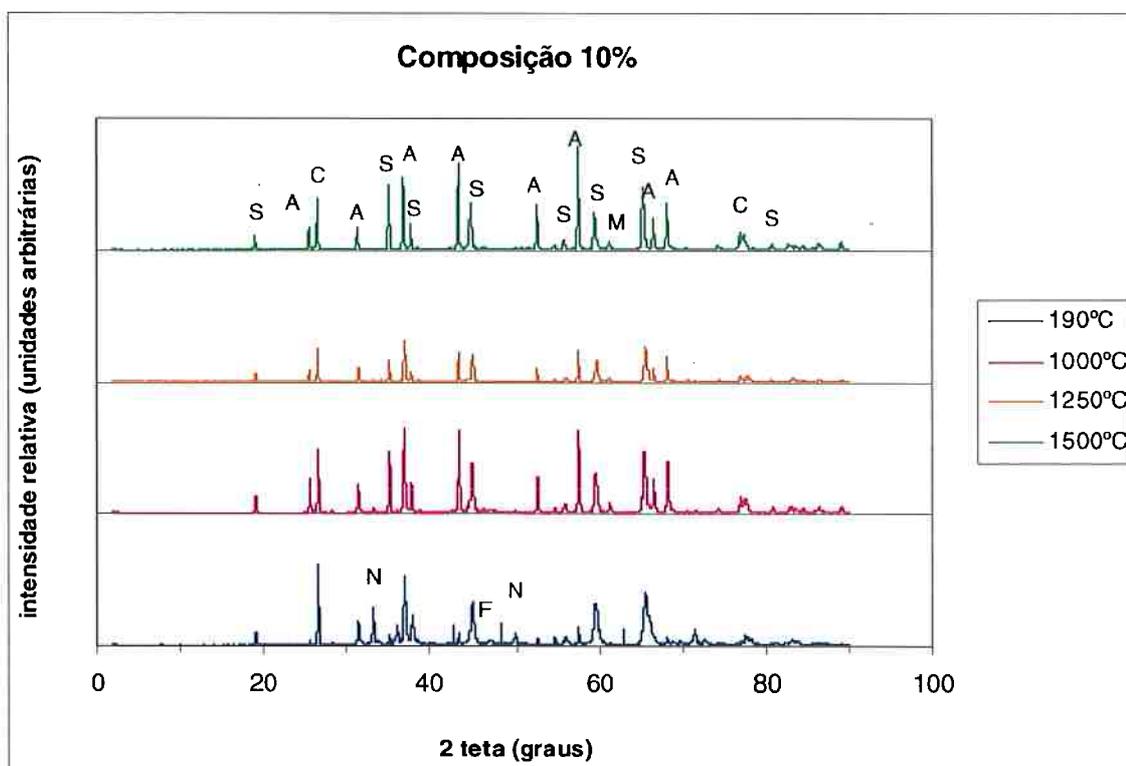


Figura 43 – Fases encontradas na DRX do material com 10% grafite, composição 10%. A legenda das fases encontradas é: A= Al_2O_3 (JCPDS# 43-1484); S= MgAl_2O_4 (JCPDS# 21-1152); N= AlN (JCPDS# 25-1133); F= CaF_2 (JCPDS# 35-0816); M= MgO (JCPDS# 45-0946); C= Grafite (JCPDS# 26-1079).

Analisando as curvas da Figura 43, verifica-se a presença das principais fases esperadas: alumina, espinélio, grafite e magnésia. Nota-se o total desaparecimento das fases AlN e CaF_2 a partir da temperatura de

1000°C, evidenciando que a sinterização dessa composição não ocorre via fase líquida, como pôde ter acontecido com a composição 0%.

As Figuras 44 a 50 e as Tabelas XV a XVIII dizem respeito à composição 10% tratada nas diferentes temperaturas, com suas micro-análises, seguidas das tabelas com as composições químicas obtidas por EDS.

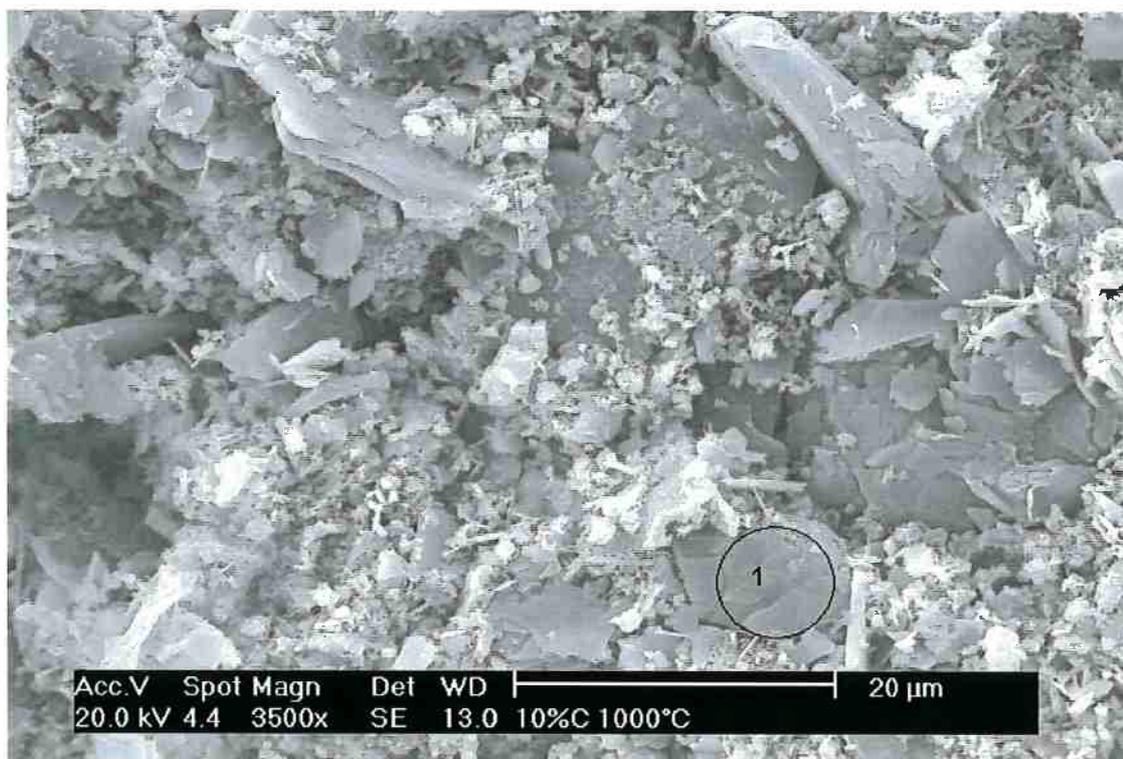


Figura 44 – Material de composição 10%, tratado a 1000°C. Foi realizada micro-análise no ponto 1, conforme Figura 45 e Tabela XV.

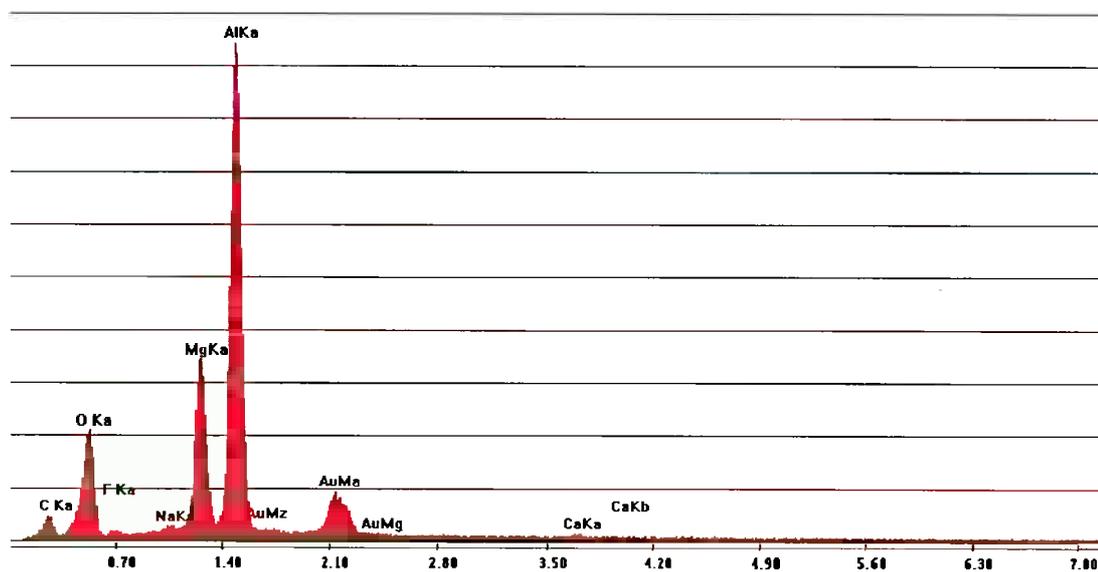


Figura 45 – EDS da região 1 mostrada na Figura 44, no material 10% tratado a 1000°C.

Tabela XV - Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, tratada a 1000°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 44:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	19,73
Al	35,46
Mg	10,47
O	30,49
Si	0,98

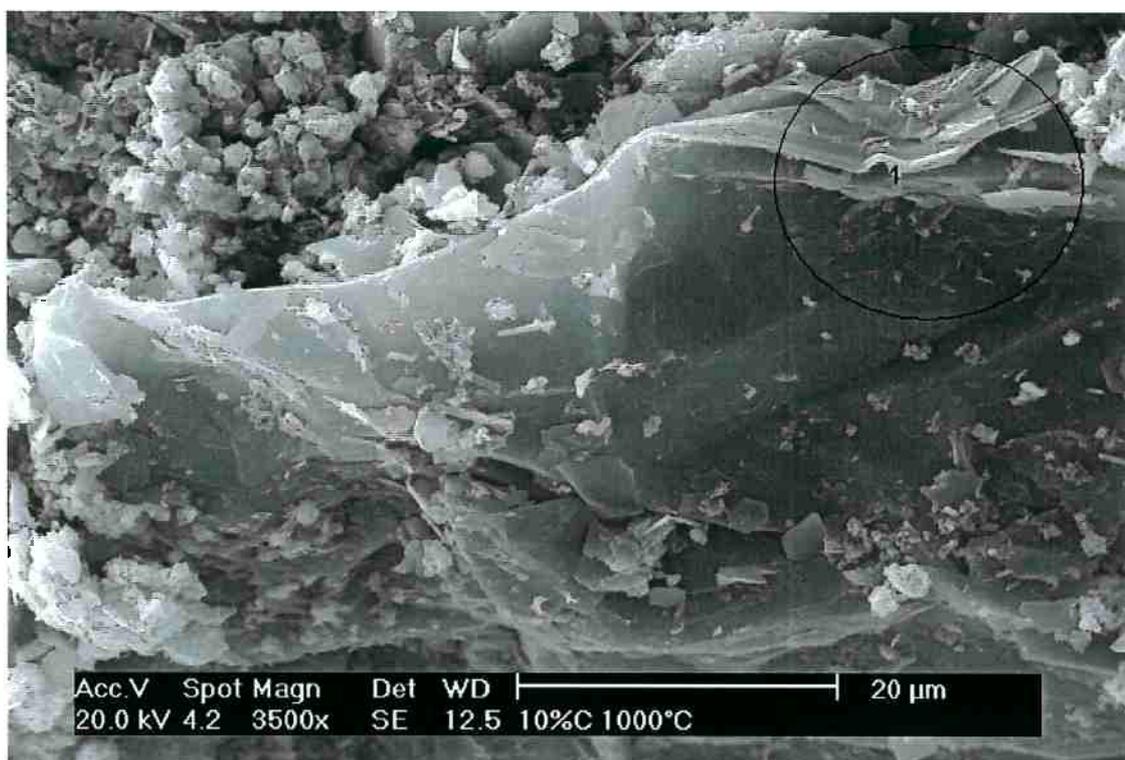


Figura 46 – Material de composição 10%, tratado a 1000°C. Observam-se as lamelas de grafite na região demarcada. O resultado do EDS da região demarcada evidencia esse fato, conforme Tabela XVI

Tabela XVI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, tratada a 1000°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 46:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	81,32
Al	11,68
Mg	1,63
O	4,27

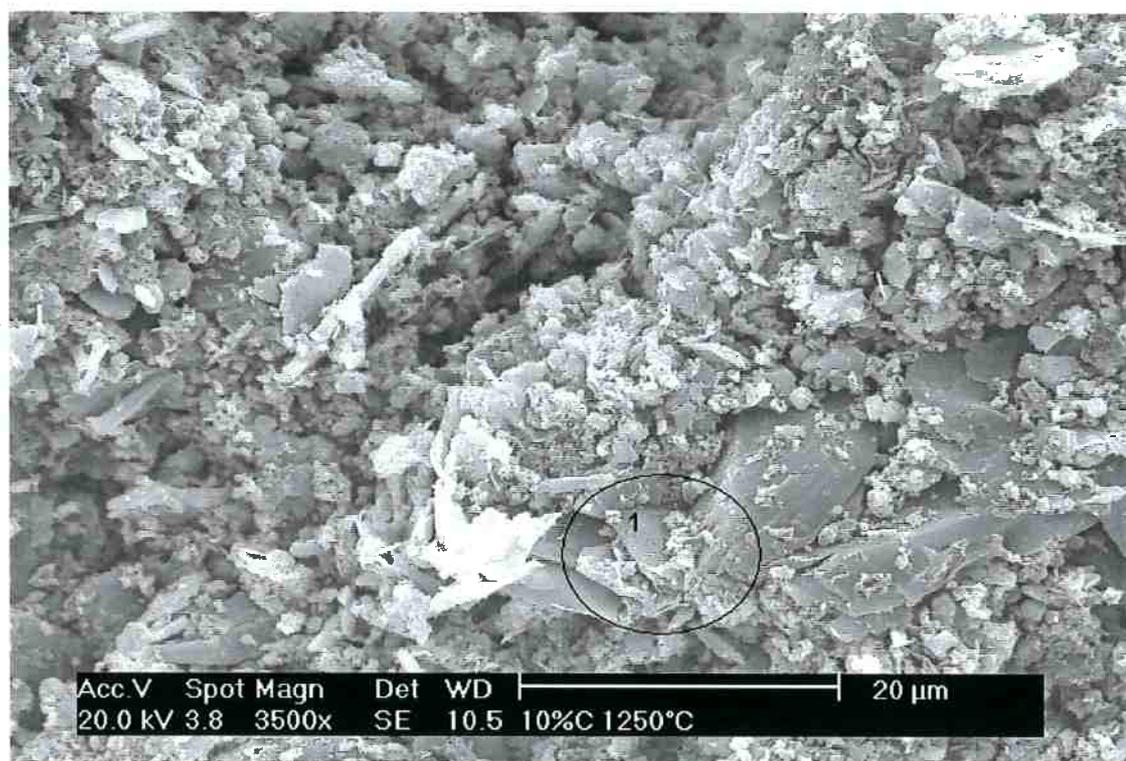


Figura 47 – Material de composição 10%, tratado a 1250°C. Foi realizada micro-análise no ponto 1, conforme Tabela XVII.

Tabela XVII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, tratada a 1250°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 47:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	36,57
Al	32,38
Mg	5,81
O	23,87
Si	0,35

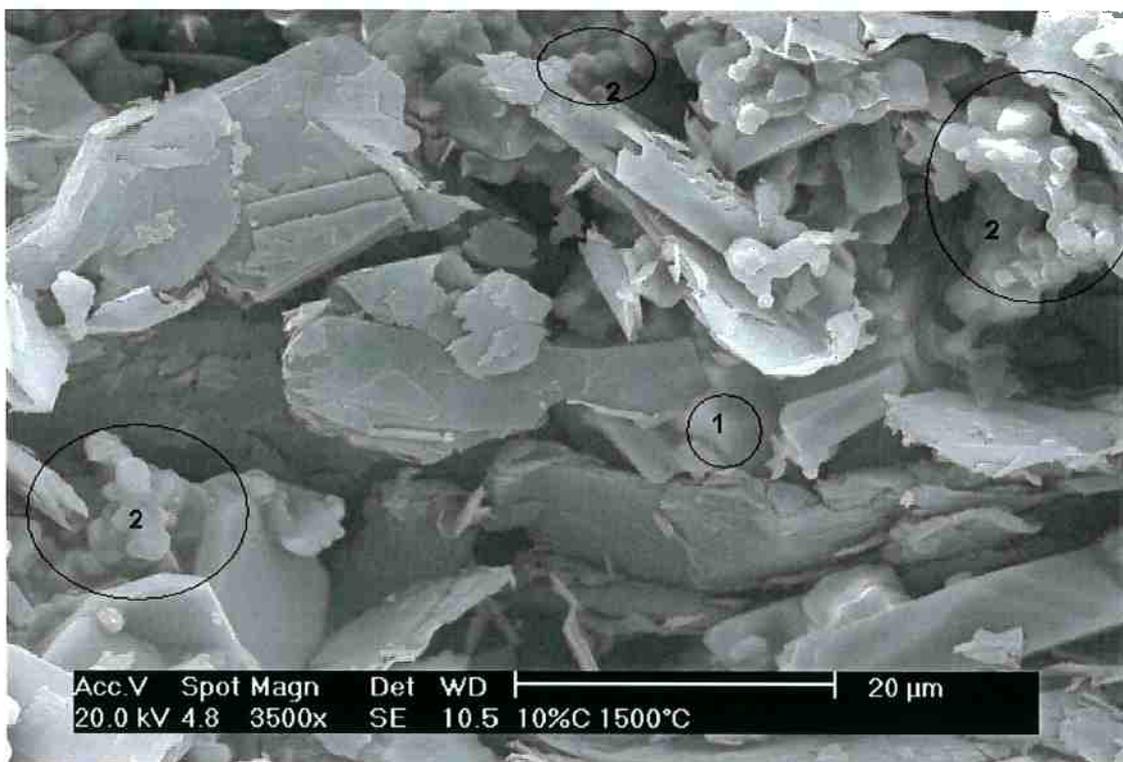


Figura 48 – Material de composição 10%, tratado a 1500°C. Foi realizada micro-análise nos pontos 1 e 2, conforme Figuras 49 e 50, e Tabela XVIII.

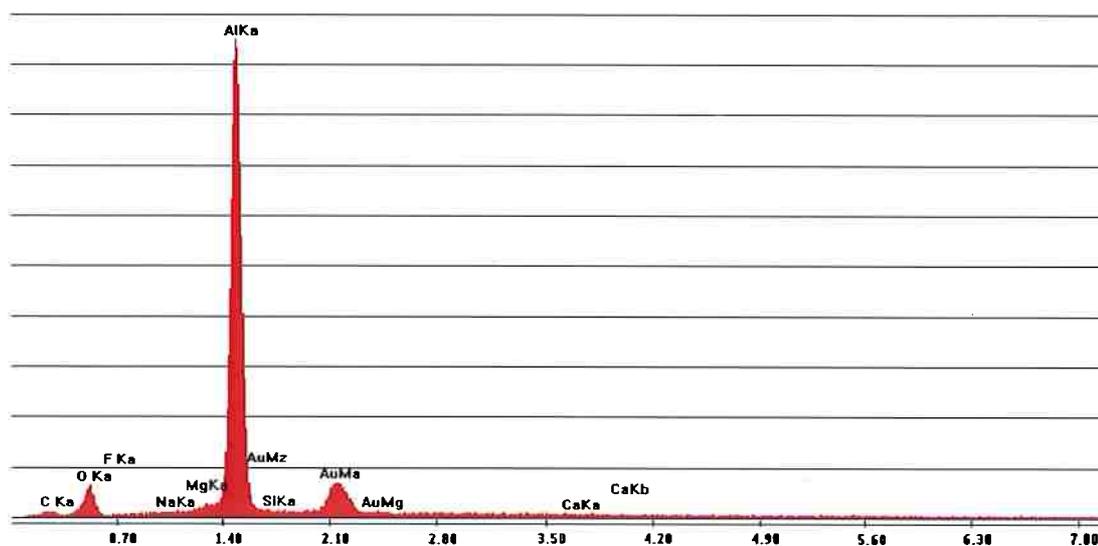


Figura 49 – EDS da região 1, em destaque na Figura 48. Material com 10%C, tratado a 1500°C.

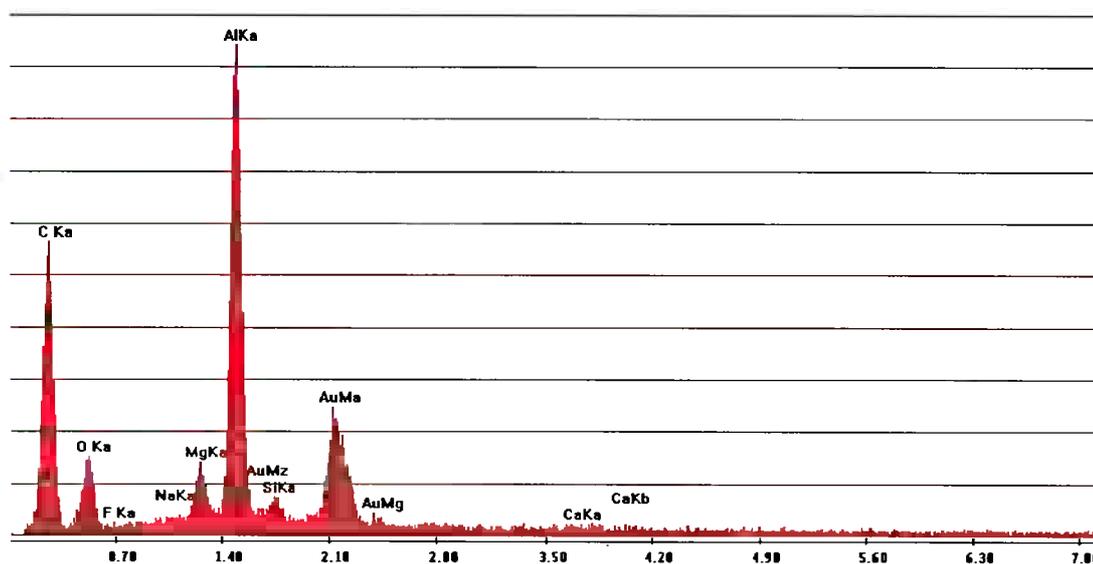


Figura 50 – EDS da região 2, em destaque na Figura 48. Material com 10%C, tratado a 1500°C.

Tabela XVIII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, tratada a 1500°C, nos pontos 1 e 2 identificados na micrografia da Figura 48:

Elemento	Átomos %	
	Ponto 1	Ponto 2
C	19,44	75,24
Al	54,32	8,93
Mg	1,16	1,37
O	23,71	13,43
Si	0,36	0,45

Analisando as figuras anteriores (44 a 50) que mostram as características microestruturais para o material com 10% de grafite em peso, verifica-se a presença de carbono e alumina em toda microestrutura e a formação de espinélio, evidenciado na Figura 48, para o material tratado a

1500°C. A formação de espinélio se dá a partir de 1300°C e é por isso que na microestrutura só se pode visualizar a nova fase para o material tratado a 1500°C. A formação desta fase é acompanhada por expansão volumétrica, auxiliando no fechamento de poros da microestrutura, além de contribuir para um melhor desempenho quando em presença de escória.

Composição 20%, com a adição de 20% de grafite, em peso.

A Figura 51 mostra as análises de difração de raios X feitas nas amostras da composição 20%, nas diferentes condições de tratamento térmico.

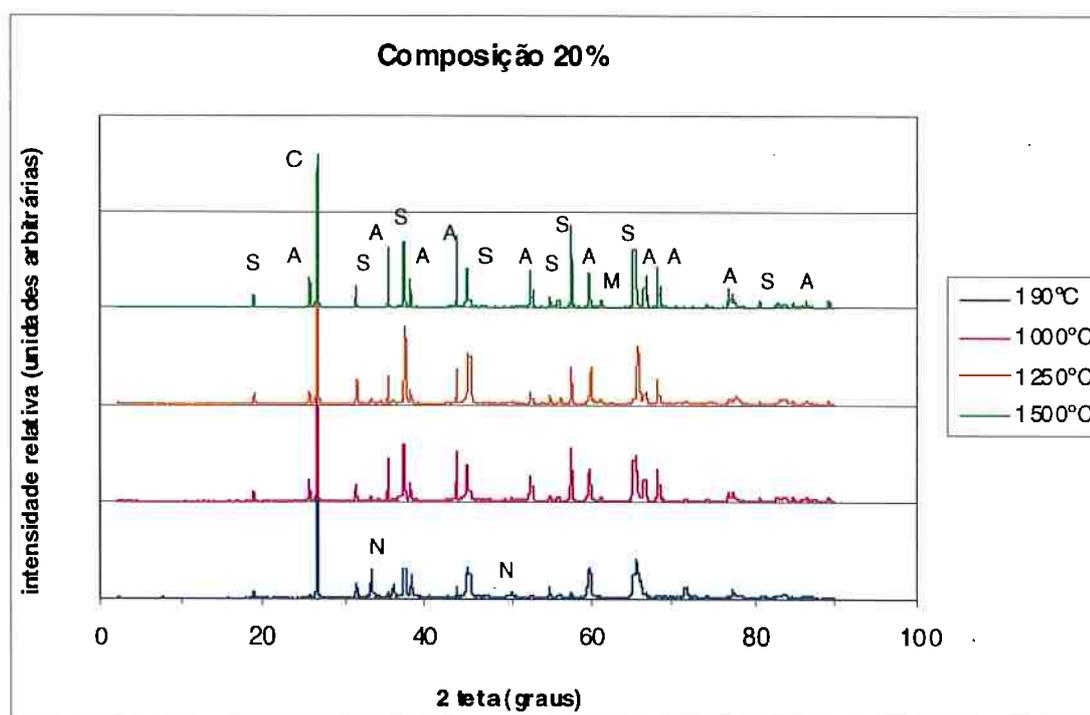


Figura 51 – Fases encontradas na DRX do material com 20% de grafite, composição 20%. A legenda das fases encontradas é: A= Al₂O₃ (JCPDS# 43-1484); S= MgAl₂O₄(JCPDS# 21-1152); N=AlN (JCPDS# 25-1133); F= CaF₂(JCPDS# 35-0816); M= MgO (JCPDS# 45-0946); C=Grafite (JCPDS# 26-1079).

Analisando as curvas da Figura 51, verifica-se a evidente presença do maior teor de grafite, o desaparecimento da fase AlN já a partir dos 1000°C, além da ausência da fluorita. A presença da fase espinélio pode ser notada para o material em todas as condições. Observa-se um discreto aumento dos picos de espinélio (S) para o material tratado a 1500°C, evidenciado pelas micrografias que mostram a formação da referida fase.

As Figuras 52 a 57 e as Tabelas XIX a XXI dizem respeito à composição 20% tratada nas diferentes temperaturas, com suas micro-análises, seguidas das tabelas com as composições químicas.



Figura 52 – Micrografia da composição 20%, tratada a 1000°C. A região marcada com o número 1 mostra as lâminas de grafite encontradas no material e evidenciadas pelo EDS da Figura 53. Os valores característicos da presença das lamelas de grafite estão na Tabela XIX.

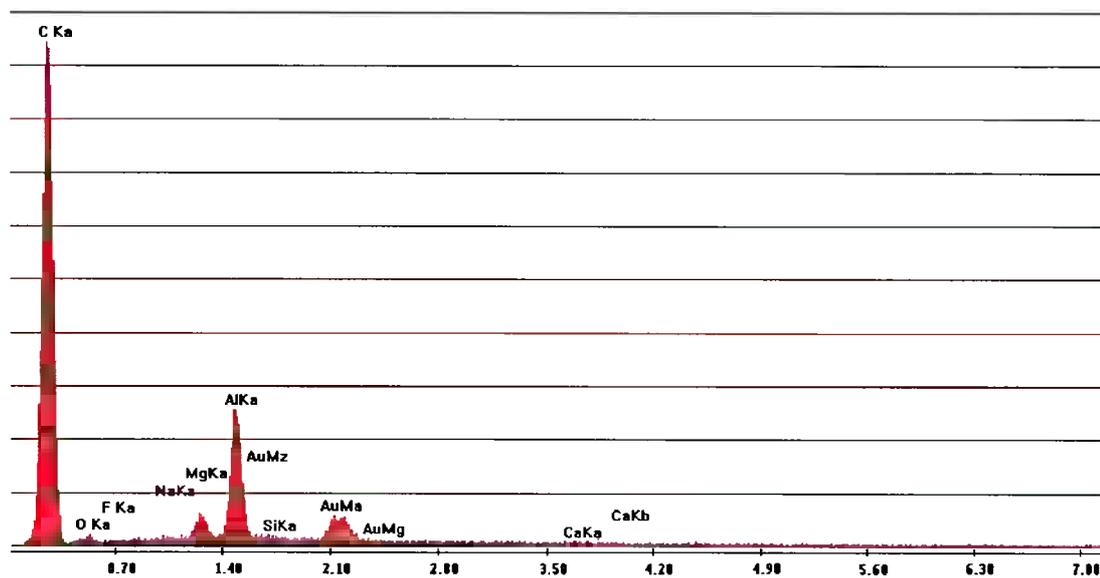


Figura 53 – EDS região 1 da Figura 61 da composição 20%, tratada a 1000°C.

Tabela XIX – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, tratada a 1000°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 52:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	94,04
Al	3,05
Mg	0,80
O	1,59
Si	0,06



Figura 54 – Micrografia da composição 20%, tratada a 1250°C. A região marcada com o número 1 mostra as lâminas de grafite encontradas no material e a região com o número 2 é mais rica em alumina, conforme Tabela XX.

Tabela XX – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, tratada a 1250°C, nos pontos 1 e 2 identificados na micrografia da Figura 54:

Elemento	Átomos %	
	Ponto 1	Ponto 2
C	73,73	47,40
Al	9,30	17,31
Mg	1,88	4,53
O	13,58	38,25
Si	0,72	0,43

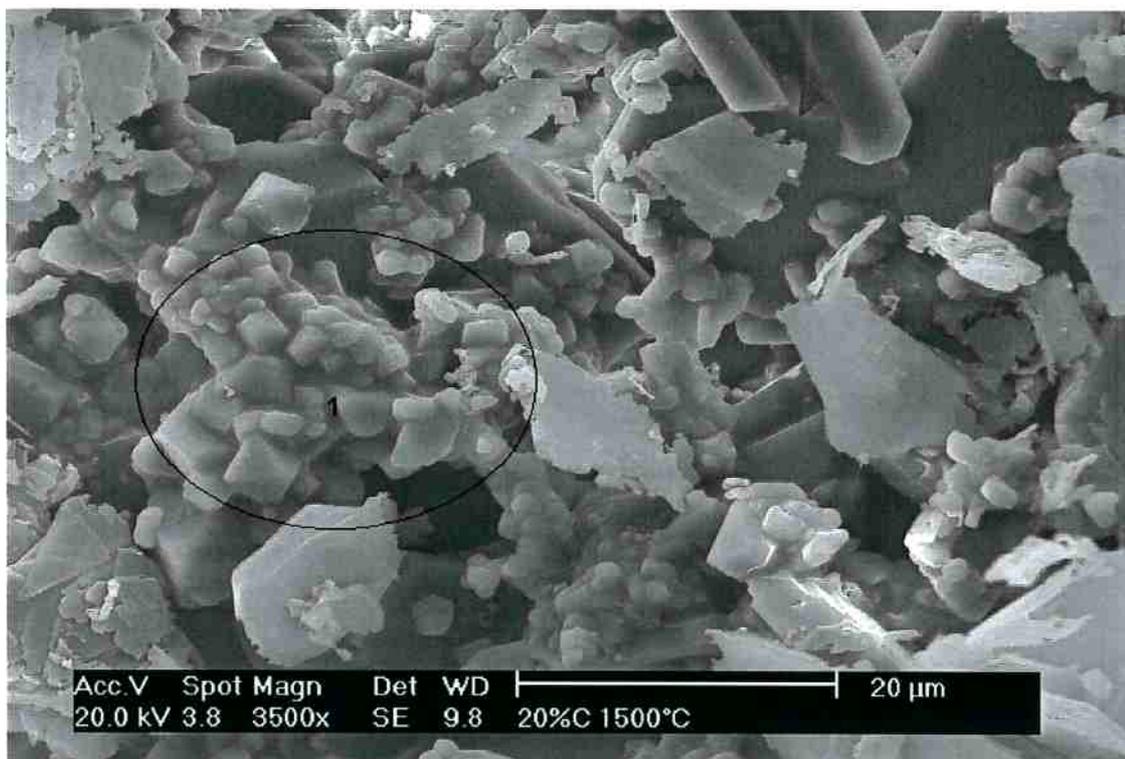


Figura 55 – Material com 20%, tratado a 1500°C. Verifica-se a formação da fase espinélio em toda a microestrutura, sendo mais característica na região 1.

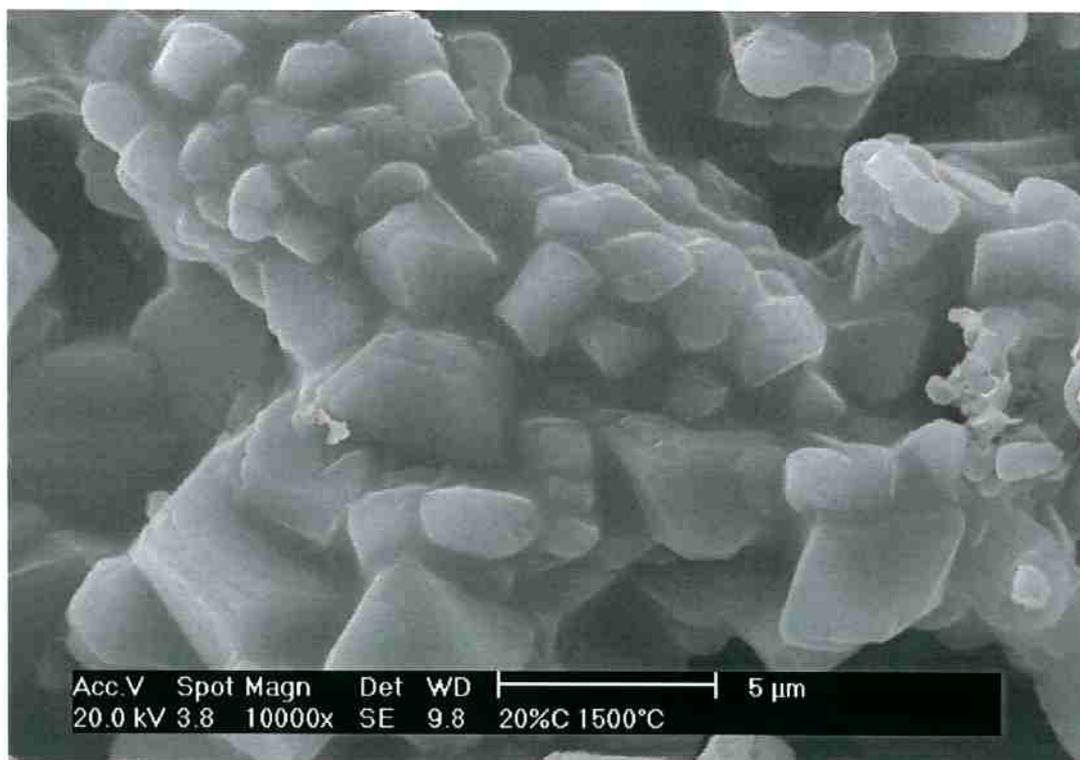


Figura 56 – Detalhe da região 1 da Figura 55, onde se encontra o espinélio.

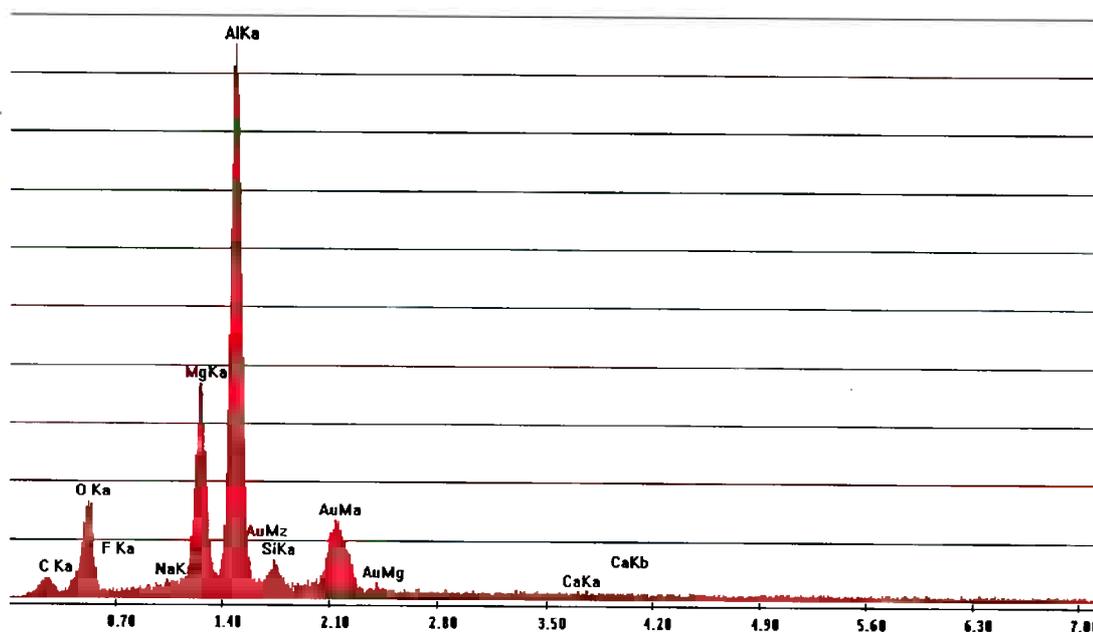


Figura 57 – EDS da região 1 da Figura 55, no material com 20% de grafite.

Tabela XXI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, tratada a 1500°C, no ponto 1 identificado na micrografia da Figura 55:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	25,64
Al	30,97
Mg	11,74
O	28,08
Si	1,96

As micrografias e análises de EDS apresentados para o material contendo 20% de carbono em peso, mostram a presença de maior quantidade de grafite, o que pode ser visualizado nas Figuras 52 e 53, bem como a maior formação da fase espinélio, mostrada nas Figuras 55 e 56. A formação de espinélio “in situ” é uma reação no estado sólido. Assim, a maior compactação obtida nesta composição, devida à característica lubrificante da grafite, acelera a reação, provocando a formação de uma quantidade maior dessa fase. Esse fato contribui para explicar a maior expansão volumétrica apresentada, que pode ser a principal causa do microtrincamento verificado por essa composição, sendo o provável causador da queda da resistência mecânica verificada no ensaio de flexão em 3 pontos.

e) Ensaio de escorificação – esse ensaio foi feito de maneira qualitativa, para que se pudesse observar o comportamento em relação à corrosão do material em presença de escória, avaliando as potencialidades de seu uso como matéria prima para refratários.

Para esta verificação foi utilizada escória de carro torpedo, por se tratar de uma escória bastante agressiva. Antes de analisar os resultados obtidos neste ensaio, é necessário conhecer-se a escória utilizada.

Caracterização da Escória:

➤ **Difração de raios X** – a análise da curva de DRX apresentou dificuldades para ser interpretada, pois além de se tratar de um material com composição bastante variada, esta apresentou picos de baixa intensidade, mal se distinguindo do ruído. O resultado do ensaio de análise química auxiliou na interpretação da curva de DRX.

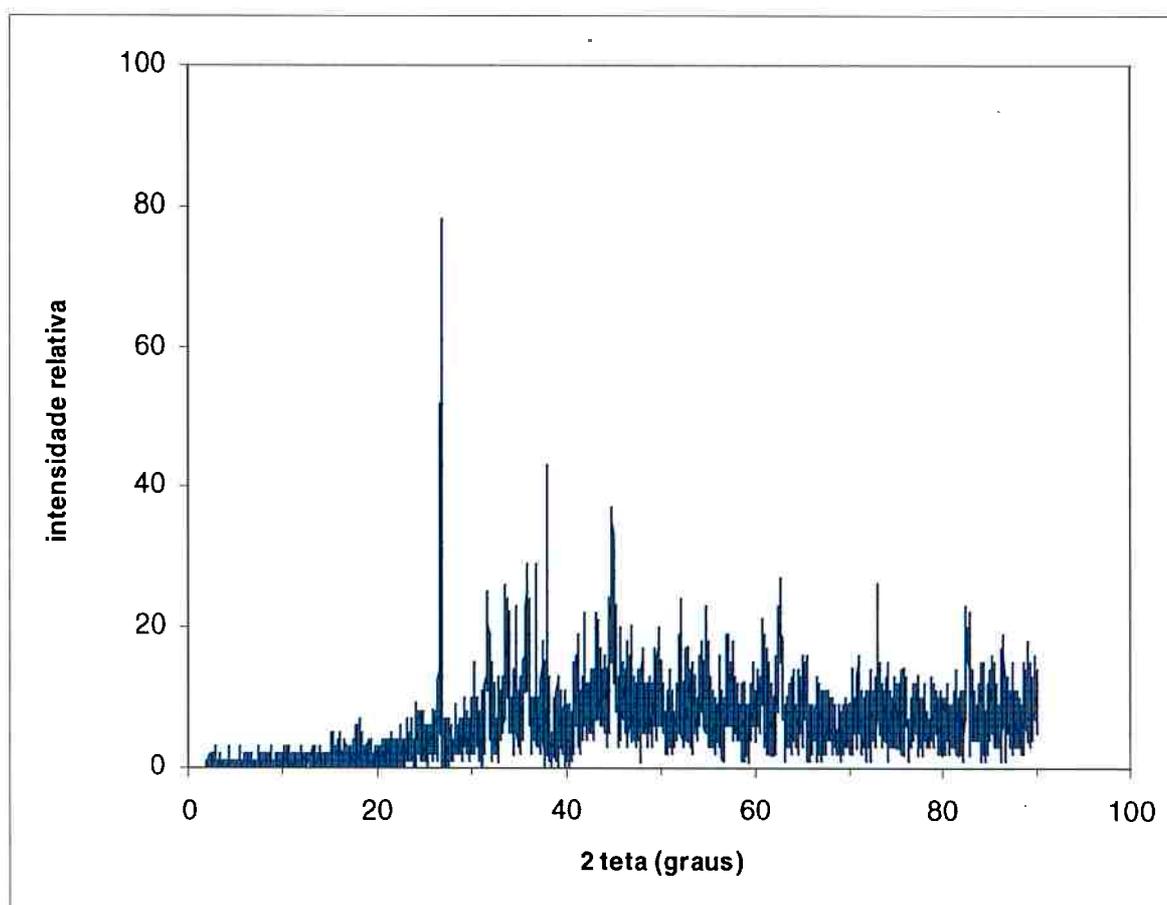


Figura 58 – Curva de DRX da escória proveniente de carro torpedo.

➤ **Análise química** – a análise obtida é apresentada na Tabela XXII. A escória com alto teor de óxido de ferro é mais corrosiva para refratários aluminosos, daí sua escolha para essa avaliação qualitativa.

Tabela XXII – Análise química da escória de carro torpedo, utilizada no ensaio de escorificação, feita por FRX:

Óxido / Elemento	Quantidade (%)
Na ₂ O	0,17
MgO	2,69
Al ₂ O ₃	8,41
SiO ₂	12,70
P ₂ O ₅	0,29
SO ₃	0,67
Cl	0,05
K ₂ O	0,06
CaO	9,97
TiO ₂	0,37
Cr ₂ O ₃	0,20
MnO	1,57
Fe ₂ O ₃	62,80
NiO	nd *
ZnO	nd
Ga ₂ O ₃	nd
Rb ₂ O	nd
SrO	nd
Y ₂ O ₃	nd
ZrO ₂	0,03
WO ₃	nd
PbO	0,02
Total	100,00

* nd = elemento não detectado

Uma vez conhecida a composição química da escória utilizada, pode-se avaliar os resultados qualitativos obtidos para o teste de escorificação.

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de corrosão na Empresa Ibar – Indústria Brasileira de Artigos Refratários Ltda., com a utilização de 6 g de escória por corpo de prova, em atmosfera oxidante, sendo submetidos a 1500°C por 2 horas – ensaio estático.

Os resultados visuais são apresentados nas Figuras 59 e 60 e em microscopias eletrônicas de varredura com espectroscopia de energia dispersiva. Puderam ser observadas regiões onde só havia escória, regiões

da interface, onde ocorre a penetração da escória, e as regiões do material refratário pouco afetado pela escória.



Figura 59 – Corpos de prova das composições 0, 10 e 20%, após ensaio estático de escorificação a 1500°C por 2 horas.



Figura 60 – Corpos de prova das composições 0, 10 e 20%, cortados após ensaio estático de escorificação a 1500°C. Essas regiões cortadas foram polidas e analisadas por MEV e EDS.

Visualmente, a composição que apresentou melhor resultado quanto à resistência à penetração foi a que contém 10% de grafite, mantendo sua microestrutura mais uniforme, apresentando penetração homogênea, e mantendo boa resistência mecânica quando manuseado. O material sem grafite apresentou uma penetração irregular, o que pode trazer problemas quando o material estiver em uso. Já o material com 20% ficou quebradiço, apresentando baixa resistência ao manuseio, alta perda de material por erosão e penetração acentuada de escória. Nos materiais que contêm grafite verificou-se um inchamento da escória provocado pela tentativa de eliminação do CO_2 formado pela oxidação da grafite durante o ensaio, o qual foi realizado em atmosfera oxidante.

Composição 0%

As Figuras 61 a 67 e as Tabelas XXIII a XXV ilustram o comportamento do material da composição 0%, sem adição de grafite, nas regiões onde só se encontra escória, na interface entre o corpo de prova e a escória e na região do corpo de prova entre a interface e a borda, designada "tijolo". A Figura 61 mostra as regiões do corpo de prova onde foram feitas as microanálises e as respectivas micrografias que vêm a seguir. Novamente serão omitidos alguns espectros de EDS para dinamizar a leitura e interpretação dos resultados.



Figura 61 – Corpo de prova sem grafite, após ensaio de escorificação. As regiões onde serão feitas as microanálises e as micrografias, estão indicadas na figura, mostrando a região da escória, da interface escória / corpo de prova e a região do corpo de prova pouco afetada pela escória (tijolo).

A Figura 62 mostra a presença de regiões escuras e claras na escória. Nessas regiões foram realizadas microanálises por EDS (Figuras 63 e 64) e os resultados constam da Tabela XXIII.



Figura 62 – Corpo de prova sem grafite, após ensaio de escorificação, região onde só se encontra escória. Verificam-se regiões mais escuras (região 1) e regiões mais claras (região 2) na microestrutura.

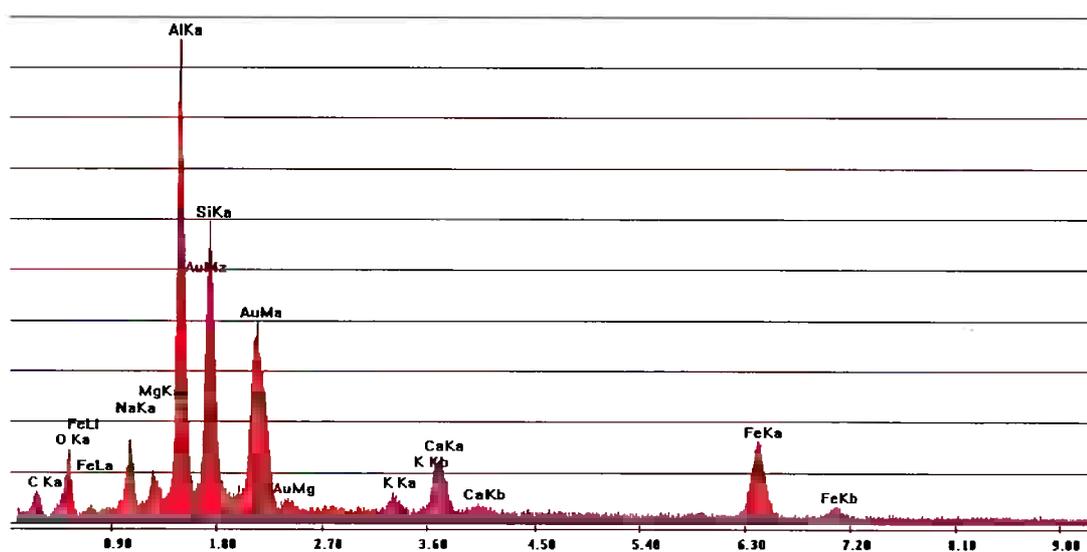


Figura 63 – EDS da região escura (1) da escória no corpo de prova sem grafite, mostrando a presença de vários elementos que compõem a escória (Si, Ca, Al, Na, K).

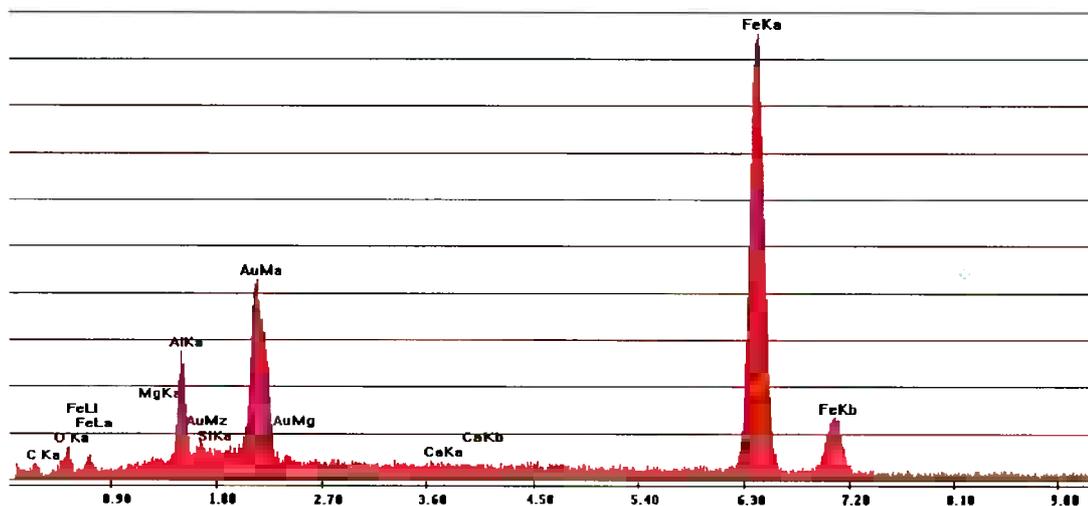


Figura 64 – EDS da região clara (2) da escória, marcada na Figura 72, no corpo de prova 0%, mostrando a presença de ferro.

Tabela XXIII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, nos pontos 1 e 2, respectivamente região escura e região clara da escória, identificados na micrografia da Figura 62:

Elemento	Átomos %	
	Ponto 1	Ponto 2
C	24,61	6,59
O	14,78	5,31
Mg	1,56	1,20
Al	23,24	13,71
Si	17,59	0,35
Ca	3,44	0,27
Fe	8,48	72,58
Na	5,39	-
K	0,91	-

A seguir, as Figuras 65 e 66 ilustram o comportamento da composição 0% na região da interface escória / corpo de prova e a microanálise realizada por EDS é mostrada na Tabela XXIV.



Figura 65 – Corpo de prova sem grafite, após ensaio de escorificação, região da interface escória / corpo de prova (assinalada na Figura 61). Verificam-se regiões mais uniformes (região 1) e regiões mais porosas e com partículas soltas na superfície (região 2). A microanálise foi feita na região 3 marcada na Figura.

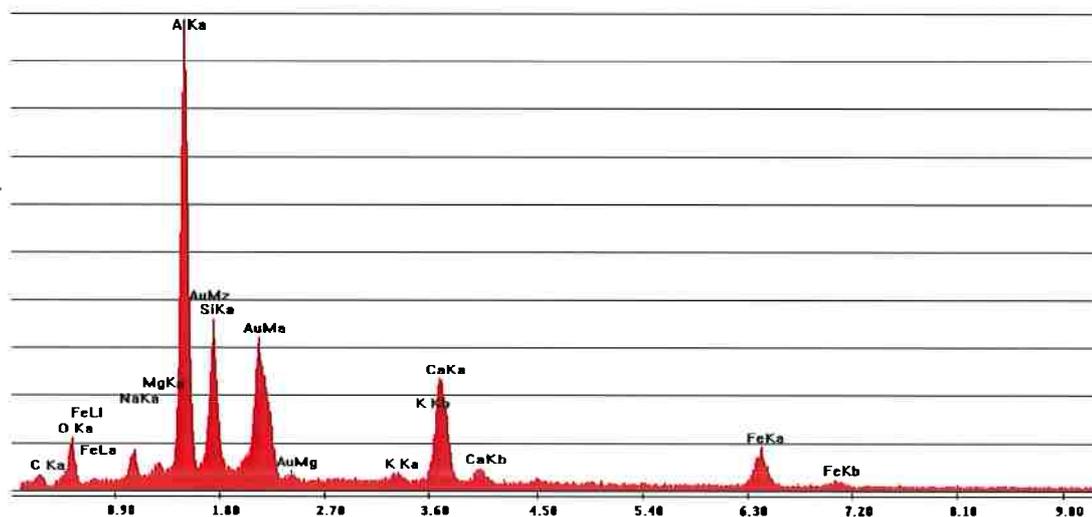


Figura 66 – EDS da região 3 da interface escória / corpo de prova, marcada na Figura 65.

Tabela XXIV – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, no ponto 3 da Figura 65:

Elemento	Átomos %
	Ponto 3
C	13,28
O	19,37
Mg	0,72
Al	32,71
Si	14,58
Ca	9,51
Fe	6,00
Na	3,10
K	0,74

A Figura 67 e a Tabela XXV mostram as observações feitas na região do “tijolo” assinalada na Figura 61.



Figura 67 – Corpo de prova sem grafite, após ensaio de escorificação, região assinalada como “tijolo”. Verificam-se regiões mais uniformes (região 1) e regiões mais porosas, com partículas soltas na superfície (região 2).

Tabela XXV – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 0%, no ponto 1 da Figura 67:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	0,00
O	18,17
Mg	3,39
Al	53,06
Si	12,37
Ca	10,31
Fe	1,65
Na	0,80
K	0,25

Analisando as Figuras 62 a 67 e as Tabelas XXIII a XXV, para a composição 0%, verifica-se que apesar da diminuição dos picos correspondentes aos elementos que compõem a escória, quando a análise é feita no tijolo em relação à interface, ainda é encontrada a presença de Ca, Si e Fe, mostrando que mesmo na região mais externa, próximo à borda do corpo de prova, e de maneira mais fraca, ocorre a penetração da escória.

Composição 10%

As Figuras 68 a 72 e as Tabelas XXVI a XXVIII ilustram o comportamento do material da composição 10%, com adição de 10% de grafite, em peso, nas regiões onde só se encontra escória, na interface entre o corpo de prova e a escória e na região do corpo de prova entre a interface e a borda externa, designada "tijolo". A Figura 68 mostra as regiões do corpo de prova onde foram feitas as microanálises e as respectivas micrografias que vêm a seguir.

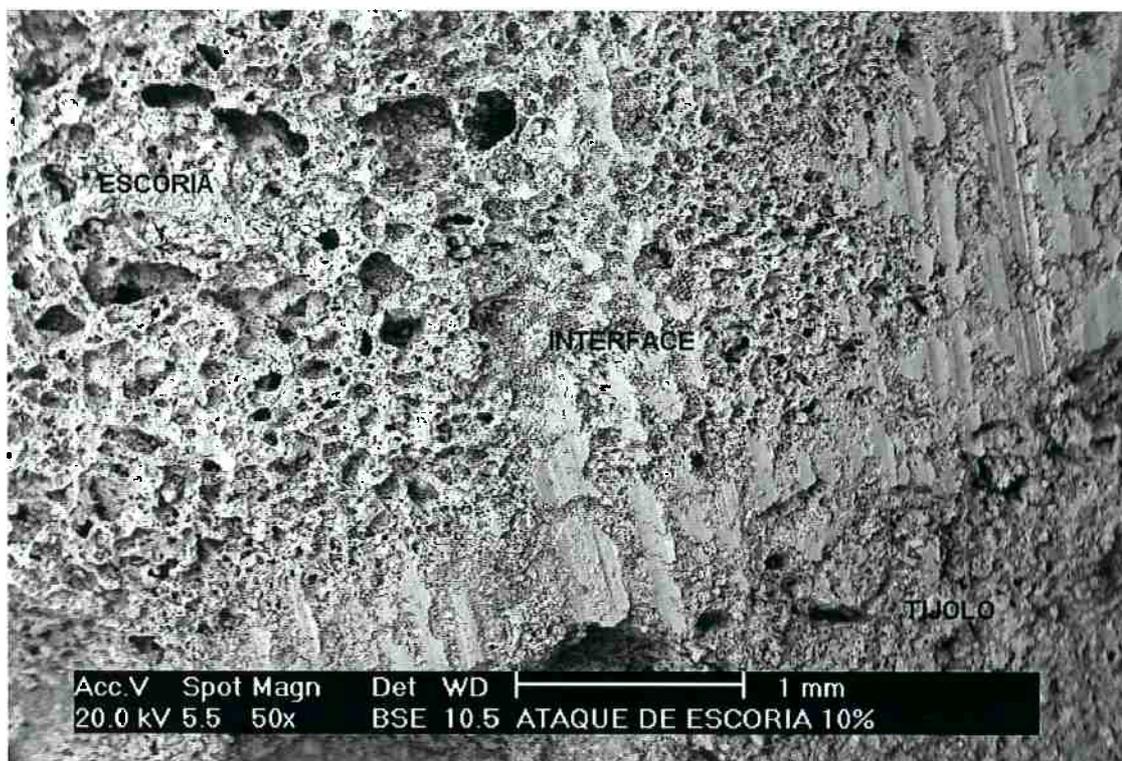


Figura 68 – Corpo de prova com 10% de grafite, após ensaio de escorificação. As regiões onde serão feitas as microanálises e as micrografias estão indicadas na figura, mostrando a região da escória, da interface escória / corpo de prova e a região do corpo de prova pouco afetada pela escória (tijolo).

O comportamento do material contendo 10% de grafite em peso, em relação à corrosão por escória está demonstrado nas figuras que seguem. As regiões observadas e analisadas por EDS são as que estão marcadas na Figura 68. A Figura 69 mostra a região da escória assinalada na Figura 68. Verifica-se a presença de regiões claras e escuras, que apresentam composições químicas diferenciadas, conforme Tabela XXVI.

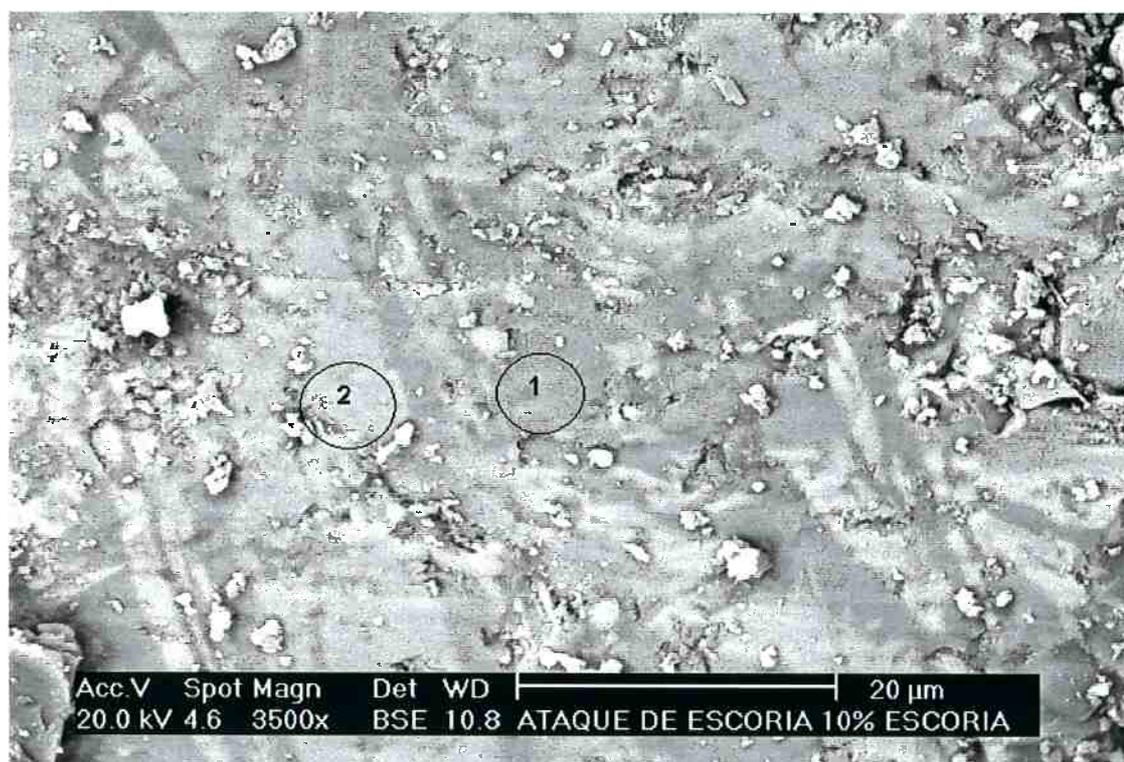


Figura 69 – Corpo de prova com 10% grafite, após ensaio de escorificação, região onde só se encontra escória (assinalada na Figura 68). Verificam-se regiões mais escuras (região 1) e regiões mais claras (região 2) na microestrutura.

Tabela XXVI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, nos pontos 1 e 2, respectivamente região escura e região clara da escória, identificados na micrografia da Figura 69:

Elemento	Átomos %	
	Ponto 1	Ponto 2
C	19,8	12,26
O	10,67	9,66
Mg	10,63	0,00
Al	35,32	24,33
Si	0,22	0,50
Ca	0,25	0,09
Fe	22,45	53,08
Na	0,55	0,00
K	0,10	0,08

A seguir, as análises da região da interface no material com 10% de grafite.



Figura 70 – Corpo de prova com 10% de grafite, após ensaio de escorificação, região da interface escória / corpo de prova. A microanálise foi feita na região 1 marcada na Figura.

Tabela XXVII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, no ponto 1 da Figura 70:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	6,18
O	14,73
Mg	4,83
Al	49,41
Si	5,14
Ca	6,00
Fe	10,90
Na	1,02
K	1,78

As Figuras 71 e 72 e a Tabela XXVIII mostram as observações das regiões do “tijolo” na composição 10%.



Figura 71 – Corpo de prova com 10% de grafite, após ensaio de escorificação, região do corpo de prova (tijolo). A microanálise foi feita na região 1 marcada na Figura.

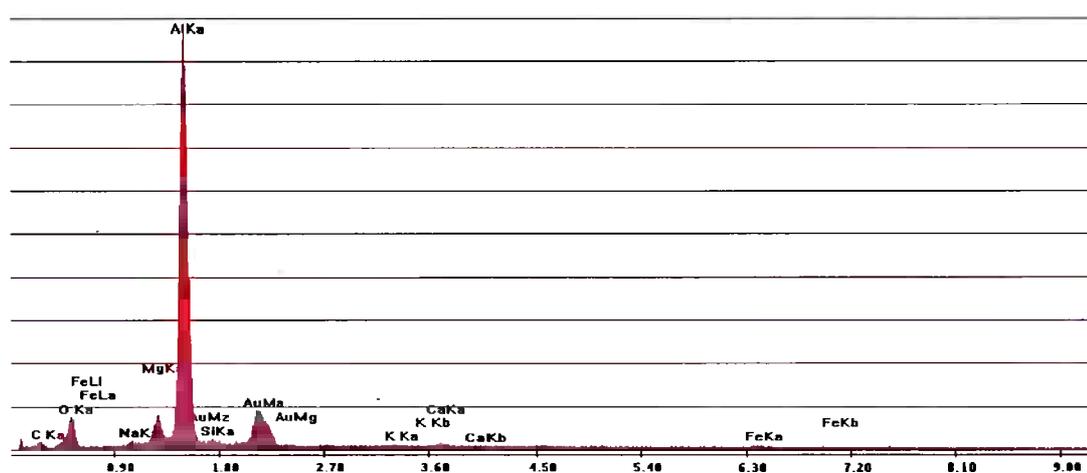


Figura 72 – Microanálise por EDS da região do corpo de prova, “tijolo”, onde houve pouca penetração de escória no material de composição 10%, assinalada como número 1 na Figura 71.

Tabela XXVIII – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 10%, no ponto 1 da Figura 71:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	16,99
O	22,51
Mg	3,31
Al	54,99
Si	0,34
Ca	0,72
Fe	0,61
Na	0,13
K	0,41

Para o material contendo 10% de grafite em peso, verifica-se um comportamento distinto em relação àquele encontrado para a estrutura que não possui grafite. Esse pode ser explicado pela observação da região designada “tijolo”, onde a microestrutura apresenta-se mais homogênea, com poucos poros, e não se verifica a presença dos picos que evidenciam a penetração de escória. Essa observação confirma a importância do carbono no que diz respeito à diminuição da molhabilidade do material em presença de escória e metal fundido.

Analisando as Figuras 71 e 72, verifica-se que o comportamento do material de composição 10% em presença de escória fundida foi melhor do que aquele que não contém grafite. Este comportamento evidencia que a presença de grafite com sua baixa molhabilidade, conduz a uma redução na taxa de penetração de escória ao longo da microestrutura. Esse fator pode ser explicado quando se analisa a região do corpo de prova mais próxima à superfície externa (aqui chamada de “tijolo”) e, verifica-se, praticamente, a ausência dos picos dos elementos que compõem a escória (Figura 72). Em contraste, no material sem grafite, na região que deveria apresentar pouca

penetração de escória, “tijolo”, ainda ocorre o aparecimento de picos de Ca, Si e Fe (Tabela XXV), evidenciando a importância do carbono no mecanismo de proteção do refratário quando submetido à presença de escória.

Composição 20%

As figuras que seguem mostram as observações experimentais realizadas nas regiões marcadas na Figura 73. Essas regiões demonstram o comportamento do material após ensaio de corrosão em presença de escória.

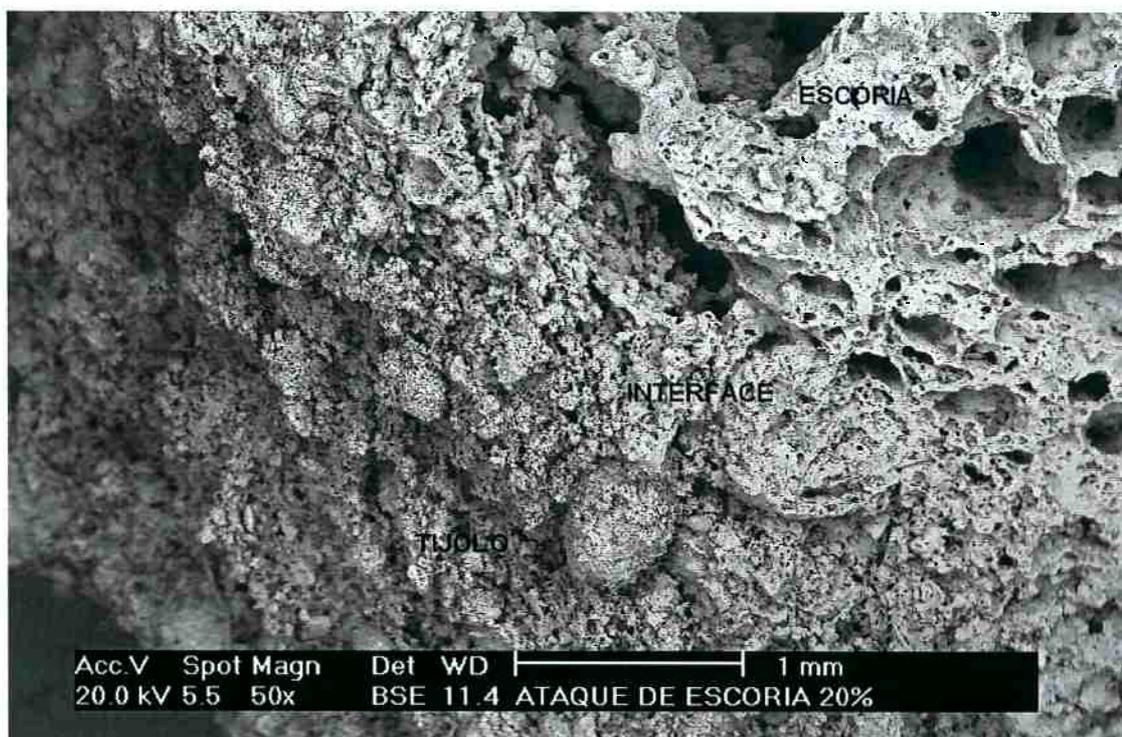


Figura 73 – Corpo de prova com 20% de grafite, após ensaio de escorificação. As regiões onde serão feitas as microanálises e as micrografias estão indicadas na figura, mostrando a região da escória, da interface escória / corpo de prova e a região do corpo de prova pouco afetada pela escória (tijolo).

A Figura 74, auxiliada pela Tabela XXIX demonstram o comportamento da região da escória assinalada na Figura 73.



Figura 74 – Corpo de prova com 10% grafite, após ensaio de escorificação, região onde só se encontra escória (assinalada na Figura 73). Verificam-se regiões mais escuras (região 1) e regiões mais claras (região 2) na microestrutura.

Tabela XXIX – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, nos pontos 1 e 2, respectivamente região escura e região clara da escória, identificados na micrografia da Figura 74:

Elemento	Átomos %	
	Ponto 1	Ponto 2
C	10,62	4,19
O	20,36	13,96
Mg	0,87	5,50
Al	41,93	30,14
Si	1,01	0,42
Ca	4,47	0,27
Fe	20,73	45,37
Na	0,00	0,00
K	0,00	0,15

A Figura 75 e a Tabela XXX mostram as observações feitas na região da interface escória / corpo de prova para o material com 20 % de grafite, em peso. Pode-se verificar a presença dos elementos que compõem a escória, indicando a sua penetração.



Figura 75 – Corpo de prova com 20% de grafite, após ensaio de escorificação, região da interface escória / corpo de prova. A microanálise foi feita na região 1 marcada na Figura.

Tabela XXX – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, no ponto 1 da Figura 75:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	32,80
O	21,16
Mg	4,04
Al	28,41
Si	3,97
Ca	2,53
Fe	6,08
Na	0,79
K	0,22

A Figura 76, aliada à Tabela XXXI, mostra o comportamento da região do corpo de prova chamada de “tijolo” do material de composição 20%.



Figura 76 – Corpo de prova com 20% de grafite, após ensaio de escorificação região do corpo de prova (tijolo). A microanálise foi feita na região 1 marcada na Figura.

Tabela XXXI – Análise semi-quantitativa dos elementos presentes na composição 20%, no ponto 1 da Figura 76:

Elemento	Átomos %
	Ponto 1
C	10,44
O	22,37
Mg	7,05
Al	45,74
Si	6,56
Ca	4,39
Fe	1,94
Na	1,16
K	0,38

Analisando a Figura 76 e a Tabela XXXI, pode-se observar a presença dos elementos que compõem a escória (Ca, Si, Fe, Na), além de uma microestrutura bastante porosa. Essas condições mostram que este material não apresentou bom resultado, pois mesmo na parte mais próxima à borda do corpo de prova, verifica-se a presença de elementos constituintes da escória.

Os resultados apresentados nas Figuras 61 a 76, demonstram que a presença da grafite baixa a condição de molhabilidade do material pela escória, como era esperado. As composições que contêm grafite apresentam menor penetração do que aquela que não contém. Para se analisar qual dos materiais apresentou melhor comportamento, é preciso que outras propriedades também sejam avaliadas, uma vez que estas podem interferir no seu desempenho.

Das composições estudadas, em função da análise das curvas de difração de raios X, das propriedades mecânicas medidas, do microtrincamento apresentado e da presença de poros verificados na microestrutura, chega-se à conclusão que o material com melhor comportamento em relação à corrosão por escória à alta temperatura é o

que contém 10% de grafite em peso. O material sem grafite apresentou penetração irregular da escória em todas as regiões observadas, levando à conclusão que seu comportamento quando em presença de escória não é adequado. A composição com 20% apresentou comportamento superior ao apresentado pelo material sem grafite, indicando que a presença de grafite auxilia na diminuição da penetração de escória. A maior quantidade de poros e acentuado microtrincamento, apresentado pela composição 20% conduziu à erosão e maior penetração da escória do que aquela verificada na composição 10%. Isto ficou evidenciado pela presença de Ca, Si, Fe e Na na região mais externa do corpo de prova, designada como "tijolo", onde não deveria ser encontrada a presença desses elementos.

Analisando os resultados e observações anteriores, pode-se concluir que os materiais com 10% de grafite demonstraram melhor desempenho frente ao ensaio de escorificação. Nessa composição, a presença de grafite, com sua baixa molhabilidade e a ausência de microtrincas visíveis na peça, indica que esses materiais apresentam o melhor comportamento quando em presença de escória, evitando sua penetração exagerada, mostrando um comportamento homogêneo, além de boa resistência mecânica ao manuseio e corte, pois o material não sofreu fragmentação quando foi submetido a corte para ser analisado, condição verificada para os que possuíam 20% de grafite.

V.3 – Considerações Finais.

A caracterização da borra seca revelou a presença de óxido de magnésio em sua composição, além do alto teor de alumina, já esperado, direcionando este trabalho para a fabricação de peças cerâmicas com características refratárias, dentro do sistema alumina–magnésia–carbono (AMC).

Neste trabalho, o material (borra seca) foi utilizado após sofrer homogeneização do lote inicial, mas sem, contudo, sofrer qualquer acerto de granulometria. O acerto da distribuição granulométrica do material de partida pode ser alvo de estudos adicionais, de maneira a garantir uma melhor compactação da matriz cerâmica e com isso conferir uma melhor resistência mecânica às peças queimadas. Entretanto, a compactação, melhor verificada nas composições com grafite, em função de sua característica lubrificante, também é fruto da força de prensagem. Como os resultados obtidos para as propriedades de absorção de água e porosidade aparente mantiveram-se altos mesmo após tratamento a 1500°C, uma maior pressão de compactação poderia ser testada. Uma análise mais profunda da relação pressão de compactação versus densidade a verde dos corpos de prova pode levar a uma otimização do valor da pressão de compactação a ser utilizado, levando à obtenção de resultados mais atrativos para as propriedades citadas, além de afetar diretamente a resistência mecânica a verde e após tratamento térmico.

A resistência mecânica das composições estudadas mostra que na condição sem adição de grafite, ocorre um aumento dessa propriedade em função do aumento da temperatura de tratamento. Uma explicação para esse comportamento é a ocorrência de sinterização com auxílio de fase líquida, em função da presença da fluorita, presente, neste caso, mesmo após a queima a 1500°C. As composições com 10 e 20% de grafite, excetuando-se o material com 20% tratado a 1500°C, apresentam comportamento semelhante com respeito à resistência mecânica, sem variações significativas, mesmo quando submetidos à temperatura. A composição com 20% tratada a 1500°C apresentou microtrincas, reduzindo

sua resistência mecânica. Essas trincas podem ter sido originadas da formação “in situ” de espinélio de alumínio e magnésio, a qual é acompanhada de uma natural expansão volumétrica.

A avaliação das fases cristalinas encontradas nas várias temperaturas de tratamento mostra a formação de espinélio “in situ” (espinelização) para os tratamentos realizados a 1500°C, principalmente na composição 20%. A espinelização tem sido alvo de estudo dos pesquisadores da área de refratários ^(67,71-74,77,78,80,84,89,92,112,122,123,126-128,130), em função do comportamento que ela confere aos componentes quando em presença de escórias. Sabe-se que a formação do espinélio de alumínio e magnésio é uma reação no estado sólido que ocorre a partir de 1300°C. Assim, o maior teor de grafite na composição 20% leva a uma maior compactação a verde, com a conseqüente aproximação das partículas e redução das distâncias para difusão, resultando na maior formação de espinélio encontrada através da análise por difração de raios X (Figuras 55 e 56). Essa maior quantidade de espinélio pode ter sido a responsável pelo trincamento observado nas peças, o que acaba por causar a diminuição de resistência mecânica e a maior penetração de escória fundida.

O ensaio de escorificação (ensaio estático de corrosão por escória) mostrou que, dentre as composições estudadas, o melhor comportamento mediante a presença da escória foi apresentado pela composição 10%, onde as micrografias revelam pouca ou nenhuma penetração da escória fundida (Figuras 68 a 72). Uma conseqüência desse resultado é que estudos adicionais de composições contendo teores de grafite em torno de 10% (um pouco acima e um pouco abaixo) são indicados, de maneira a se tentar otimizar o conjunto de propriedades das peças refratárias obtidas em função de seu teor de grafite.

VI – CONCLUSÕES

O resíduo denominado “borra seca” foi caracterizado e mostrou ter potencialidade para ser utilizado como matéria prima na confecção de peças refratárias.

Os resultados obtidos para as propriedades das peças formuladas com o resíduo e teores de grafite de 0, 10 e 20% (em peso) mostram que as peças cerâmicas apresentam potencial para utilização como refratário. A formulação contendo 10% de grafite apresentou o melhor desempenho em presença de escória, apresentando baixa penetração da escória fundida e não apresentando o trincamento verificado nas amostras contendo 20% de grafite. Entretanto, mesmo para queima a 1500°C elas ainda apresentaram baixa resistência mecânica à flexão (em torno de 4 MPa) e alta absorção de água (23%).

A formação do espinélio de alumínio e magnésio “in situ” pôde ser verificada principalmente nas formulações 10 e 20%

Os resultados obtidos neste trabalho, indicam a continuidade do estudo, no sentido de se otimizar as propriedades das peças refratárias estudadas, de maneira a se aproveitar completamente o resíduo gerado via plasma, auxiliando, assim, na viabilização econômica de tal processo e na diminuição da geração de resíduos sólidos agressivos ao meio ambiente.

VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DA CRUZ, A.C. e TENÓRIO, J.A.S., Reciclagem do alumínio: desenvolvimento de inovações tecnológicas, V Seminário Internacional de Reciclagem do Alumínio, p. 34-46, ABAL, 1999.
2. CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. Química Nova, vol 25 (3), p.490-498, 2002.
3. MISRA, C. Industrial Alumina Chemicals. American Chemical Society. Washington, DC .p.1-165, 1986
4. www.abal.org.br - Processo Hall-Héroult para redução do alumínio. Acesso 14/03/2008.
5. DA CRUZ, A.C. e BENDER, O W., Resultados experimentais do tratamento de borra e sucatas de alumínio em forno a plasma desenvolvimento de inovações tecnológicas, VIII Seminário Internacional de Reciclagem do Alumínio, p. 1-13, ABAL, 2002.
6. SHIZATO, M.C.; HYPOLITO, R. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. Waste Management 25, p. 37-46, 2005.
7. PICKENS, J.W.; Assuring the benefits of aluminum recycling: Engineering economical environmental solutions to the issues of black dross & saltcake. 4th International Symposium on recycling of Metals and Engineered Materials, Proceedings. Pittsburgh, Pennsylvania, p. 1195-1207, 2007
8. ÜNLÜ, N.; DROUET, M.G. Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes . Resources, Conservation and Recycling 36, p.61-72 , 2002
9. PETERSON, R.D.; NEWTON, L.; Review of aluminum dross processing, 131st TMS Annual Meeting, Light Metals 2002. The Minerals, Metals & Materials Society, p.1029-1037, 2002.

10. YERUSHALMI, D.; Production of aluminum-oxide products (NMP) from secondary dross and saltcake treatment, 122nd TMS Annual Meeting, Light Metals 1993. The Minerals, Metals & Materials Society, p.1083-1084, 1992.
11. KULIK, G.J.; DALEY, J.C. Aluminum dross processing in the 90's. In: International Symposium of Recycling of Metals and Engineered Materials, 2., Williamsburg, 1990. Proceedings. The Minerals, Metals & Materials Society, p.427-437, 1990.
12. TENÓRIO, J. A. Aspectos fundamentais e tecnológicos do processo de reciclagem de latas de alumínio. São Paulo, 1996. 116 p. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
13. GÓMEZ, A.G. Determinação do teor de alumínio em drosses brancas de alumínio utilizando difração de raios X. São Paulo, 2006. 143p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
14. DROUET, M.G.; HANDFIELD, M.; MEUNIER, J.; LAFLAMME, C.B. Dross treatment in a rotary arc furnace with graphite electrodes. JOM (26-27), May 1994.
15. TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. Effect of salt / oxide interaction on the process of aluminum recycling. Journal of Light Metals 2, p.89-93, 2002
16. UEDA, M.; TSUKAMOTO, S.K.; KONDA, S.; OHTSUKA, T. Recovering of aluminum from oxide particles in aluminum dross using $\text{AlF}_3\text{-NaF-BaCl}_2$ molten salt. Journal of Applied Electrochemistry, p.925-930, 2005
17. DROUET, M. G.; LEROY, R.L.; TSANTRIZOS, P.G. Drossrite salt-free processing of hot aluminum dross, 4th International Symposium Recycling of Metals and Engineered Materials, Proceedings. The Minerals, Metals & Materials Society, p.1135-1145, 2000.
18. GRIPENBERG, H.; MÜLLERTHANN, M. e JÄGER, N. Salt-free dross processing with ALUREC – two year experience. Light Metals, R. Huglen, Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, p. 1171-1175, 1997.
19. SZENTE, R.N.; SCHROETER, R.A.; GARCIA, M.G.; BENDER, O.W. Recovering aluminum via plasma processing. JOM, p.52-55, Nov 1997.

20. BURKHARD, R.;HOFFELNER, W.; ESCHENBACH, R.C. Recycling waste with thermal plasma . Resources, Conservation and Recycling 10, p. 11-16, 1994.
21. DA CRUZ, A.C., Plasma rotary furnace for recycling of aluminum from drosses, Progress Report, Laboratoire des Technologies Chimiques et Electrochimiques – LTEE, Hydro-Quebec, Canadá, 1990.
22. LAVOIE, S. E.; LACHANCE, J., Five years of industrial experience with the plasma dross treatment process, 3rd International Symposium Recycling of Metals and Engineered Materials, TMS, Alabama, p.12-15, Nov 1995.
23. Hydro-Québec, Aplications 99, www.ireq.ca/an/highlights/applications_99.pdf.
24. AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.. News releases, www.airproducts.com, 12 de Abril de 1999.
25. ALTEK INTERNATIONAL. The tilting rotary furnace, www.altek-dross.com, Junho 1999.
26. MINTEK INFORMATION CENTRE . Developments in refractories for plasma technology. Council for Mineral Technology, Randburg,2002.
27. DA CRUZ, A.C. A utilização do plasma térmico em metalurgia e o impacto nos revestimentos. 55º Congresso da ABM, 2000.
28. EWAS, E.M.M. Carbon Based Refractories. Journal of the Ceramic Society of Japan, vol 112 (10), p.517-532, 2004.
29. LEE, W.E.; MOORE, R.E. Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century.. Journal of Am. Ceram. Soc., vol 81 (6), p.1385-1410, 1998.
30. Siderurgia em Foco. N°6 Dez. 2007 – Instituto Brasileiro de Siderurgia - www.ibs.org.br.
31. PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V.C. Bauxitas Refratárias: Composição química, fases e propriedades – Parte I. Cerâmica, vol. 46 (298),São Paulo, Jun. 2000.
32. <http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/refratários/>
33. LEE, W. E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide-carbon refractories. International Materials Reviews 44 (3), p. 77-104, 1999.

34. NEDOCHETKO, A.P.F.S.; DA CRUZ, A.C.; TOFFOLI, S.M. Estudo sobre a Utilização de Resíduo Rico em Alumina para a Fabricação de Refratários Contendo Carbono. 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Blumenau, Maio 2006.
35. KHANNA, R.; RODGERS, B.; McCARTHY, F.; SAHAJWALLA, V. Dissolution of Carbon from Alumina – Carbon Mixtures into Liquid Iron: Influence of Carbonaceous Materials. Metallurgical, and Materials Transactions B., vol. 37 B, p. 623-632, Aug. 2006
36. SILVA, G.F.B.F.; BITTENCOURT, L.R.M. Refratários para Carro Torpedo: Evolução & Tendências . II Encontro de Refrataristas e Usuários de Refratários, p.104-122, Vitória –ES, 2002.
37. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition . VCH Publishers, Inc. Volume A23 (1-49).
38. Refractories Manual . 2th Edition . American Foudrymen's Society, Inc.Des Plaines, Illinois. p.1-109, 1994
39. NORTON, F.H. Refractories . 4th Edition . McGraw-Hill Book Company. New York. (27-35 e 315-356).
40. PERPELITSYN, V.A.; GRISHENKOV, E.E. Scientific Research and Developments – A Classification of Refractories: Properties. Refractories and Industrial Ceramics , vol. 45 (5), p.324-326, 2004.
41. STARON, J. Carbon and periclase-carbon refractories. Chemike Listy 86 (8), p. 605-610, 1992.
42. NEDOCHETKO, A.P.F.S. Caracterização Termomecânica e Métodos de Avaliação da Curva R em Refratários de MgO-C. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos. 1994.
43. CRUZ, C.H.V. Refratários para Equipamentos Siderúrgicos. Associação Brasileira de Metais. São Paulo. ABM, 1982.
44. BOROVIĆ, S.I.; PYKHOVA, N.V.; LYSOVA, G.A.; YARUSHINA, T.V. Natural graphites used as additions and their effect on the performance of carbon-containing refractories. Refractories and Industrial Ceramics 44 (6), p. 383-385, 2003.

45. TAKHAUTDINOV, R.S.; NOSOV, A.D. OVSYANNIKOV, V.G.; SHATILOV, O.F.; SMERTIN, V.V.; YARUSHINA, T.V. Towards increasing endurance of carbon-containing refractories for converter steel-making technology. *Refractories and Industrial Ceramics* 43 (1-2), p. 3-5, Jan-Feb 2002.
46. PEREPELTSYN, V.A.; SIVASH, V.G. Theoretically predicted relative wear resistance in oxide-carbon refractories. *Refractories and Industrial Ceramics* 44 (3), p. 165-168, May-Jun 2003.
47. SCHMITT, N.; BURR, A.; BERTHAUD, Y.; POIRIER, J. Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics. *Mechanics of Materials* 34 (11), p. 725-747, Nov 2002.
48. ZHANG, S.; LEE, W.E. Carbon containing castables: current status and future prospects. *British Ceramic Transactions* 101 (1), p. 1-8, Feb 2002.
49. YAMAGUSHI, A. Self-repairing function in the carbon-containing refractory. *Int. J. Appl. Ceram Technol.* 4 (6), p. 490-495, 2007.
50. WATANABE, A.; TAKAHASHI, H.; MATSUKI, T. et alii. Effects of Metallic Elements Addition on the properties of Magnesia Carbon Bricks. 1st Inter. Conf. on Refractories. Tokyo. p. 125-134, 1983.
51. BROWN, A.; STEIN, G.R. The properties of ceramic graphite bodies. *Refractories Journal*, Mar –Apr, n° 2, 1983.
52. TROELL, P.T. Evolution of magnesia-carbon refractories. *Ceramic Industry*. 145, p. 41-45, 1995
53. RESENDE, W.S.; STOLL, M.R.; JUSTUS, S.M.; ANDRADE, R.M.; LONGO, E.; BALDO, J.B.; LEITE, E.R.; PASKOCIMAS, C.A.; SOLEDADE, L.E.B.; GOMES, J.E.; VARELA, J.A. Key futures of alumina / magnesia / graphite refractories for steel ladle lining. *Journal of the European Ceramic Society* 20, p. 1419-1427, 2000.
54. JHUNJHUNWALA, R.; SAHU, M.M.; KOLEY, R.K. Advances in alumina carbon refractories. *UNITECR* 97, vol. 1-3, p. 821-829, 1997.

55. GEORGES, A.; GLEITZER, C.; GUÉNARD, C.; TASSOT, P. Mechanisms of the oxidation of alumina – graphite – SiC – type refractories. *La Revue de Métallurgie – CIT*, p.153-164, 1988.
56. ANGOLENKO, L.A.; SEMCHENKO, G.D.; TISHCHENKO, S.V.; STEPANYUK, O.V. Properties of materials of the system Al_2O_3 – SiC – C after firing in a reducing atmosphere. *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 48, n° 5, p.368-372, 2007.
57. KHALIL, N.M.; OTHMAN, A.G.M.; WAHSH, M.M.S.; EL-DIDAMONY, H. AMC, MAC Refractories for steelmaking. *Am. Ceram. Soc. Bull*, vol. 85, n° 4, p.31-35, 2006.
58. NANDY, S.K.; ROY CHOUDHURY, P.K.; CHAKRABORTI, D.P. Resin-bonded Al_2O_3 – MgO – C bricks for steel ladle. *Ceramic Bulletin* 79 (7), p. 67-70, 2000.
59. LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C. Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. *Cerâmica* 53, p.334-344, 2007.
60. KHEZRABADI, M.N.; JAVADPOUR, J.; REZAIE, H.R.; NAGHIZADEH, R. The effect of additives on the properties and microstructure of Al_2O_3 – C refractories. *J. Mater. Sci.* 41, p. 3027-3032, 2006.
61. ZHANG, S.; LEE, W.E. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories. *Journal of the European Ceramic Society* 21, p. 2393-2405, 2001.
62. GOKCE, A.S.; GURCAN, C.; OZGEN, S.; AYDIN, S. The effect os antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks. *Ceramics International* 34, p. 323-330, 2008.
63. KRIVOKORYTOV, E.V.; MAKAROV, N.A., KONONOV, N.V.; POLYAK, B.I. Effect of antioxidants on the properties of unfired carbon-bearing refractories. *Refractories and Industrial Ceramics* 40 (11-12), p. 529-533, Nov-Dec 1999.

64. CALAFIORE, S. M.; CAVALIERI, A.L.; TOMBA MARTINEZ, A.G. Oxidacion de refractarios de MgO-C de uso siderurgico. 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Blumenau, Maio 2006.
65. SCHMITT, N.; BURR, A.; BERTHAUD, Y.; POIRIER, J. Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics. *Mechanics of Materials* 34 (11), p. 725-747, Nov 2002.
66. CHEN, M.; WANG, N.; LIU, W. Preparation and properties of alumina-magnesia precast block for ladle lining. *Materials Letters* 61, p. 3388-3390, 2007.
67. BAVAND-VANDCHALI, M.; GOLESTANI-FARD, F.; SARPOOLAKY, H.; REZAIE, H.R.; ANEZIRIS, C.G. The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories. *Journal of the European Ceramic Society* 28, p. 563-569, 2008.
68. JANSSON, S.; BRABIE, V.; JÖNSSON, P. Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO-C refractory material in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag. *Scand J. Metallurgy*, vol 34 (5), p. 283-292, Oct 2000.
69. MUKAI, K.; TOGURI, J.M.; YOSHITOMI, J. Corrosion of alumina graphite refractories at the slag metal interface. *Canadian Metallurgical Quarterly* 25 (4), p. 265-275, Oct-Dec 1986.
70. ZHAO L. Y.; SAHAIWALLA, V. Interfacial phenomena during wetting of graphite/alumina mixture by liquid iron. *ISJI International* 43 (1), p. 1-6, 2003.
71. GANESH, I.; BHATTACHARJEE, S.; SAHA, B.P.; JOHNSON, R.; RAJESHWARI, K.; SENGUPTA, R.; RAMAN RAO, M.V.; MAHAJAN, Y.R. An efficient MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high – Al₂O₃ and MgO – C refractories. *Ceramics International* 28, p. 245-253, 2002.
72. QUINTELA, M.A.; MELO, T.M.F.; LAGE, I.J.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A. Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono. *Cerâmica* 47(304), p. 174-179, 2001.

73. JUSTUS, S.M.; SILVA, S.N. et al. Post mortem study of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ceramic lining used in torpedo cars. *Ceramics International* 31, p. 897-904, 2005.
74. SARPOOLAKY, H.; ZHANG, S.; LEE, W.E. Corrosion of high alumina and near stoichiometric spinels in iron-containing silicates slags. *Journal of the European Ceramic Society* 23, p. 293-300, 2003.
75. POIRIER, J.; QAFSSAOUI, F.; ILDEFONSE, J.P.; BOUCHETOU, M.L. Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides. *Journal of the European Ceramic Society* 28, p. 1557-1568, 2008.
76. LEE, W.E.; JAYASEELAN, D.D; ZHANG, S. Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 28, p. 1517-1525, 2008.
77. KO, Y. Influence of the characteristics of spinel on the slag resistance of Al_2O_3 -MgO and Al_2O_3 spinel castables.. *Journal of Am. Ceram. Soc.* 83 (9), p.2333-2335, 2000.
78. GANESH, I.; OTHERO, S.M.; REBELO, A. H.; FERRERIA, J.M.F. Formation and densification behavior of MgAl_2O_4 spinel: The influence of Processing Parameters.. *Journal of Am. Ceram. Soc.*, p.1-7, 2008.
79. YOSHIMURA, H.N.; ABREU, A.P.; MOLISANI, A.L.; DE CAMARGO, A.C.; PORTELA, J.C.S.; NARITA, N.E. Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories. *Ceramics International* 34, p. 581-591, 2008.
80. HASHISHIN, T.; KODERA, Y.; YAMAMOTO, T.; OHYANAGI, M. Synthesis of (Mg, Si) Al_2O_4 spinel from aluminum dross. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (3), p. 496-499, 2004.
81. RIBEIRO, M.J; TULYAGANOV, D.U.; FERREIRA, J.M.; LABRINCHA, J.A. Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. *Ceramics International* 28, p. 319-326, 2002.
82. KEVORKIJAN, V.M. The quality of aluminum dross particles and cost effective reinforcement for structural aluminum-based composites. *Composites Science and Technology* 59, p. 1745-1751, 1999.

83. MANFREDI, O.; WUTH, W.; BOHLINGER, I. Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross. JOM, p. 48-51, Nov. 1997.
84. MAZZONI, A.D.; SAINZ, M.A.; CABALLERO, A.; AGLIETTI, E.F. Formation and sintering of spinels ($MgAl_2O_4$) in reducing atmospheres. Materials Chemistry and Physics 78, p. 30-37, 2002.
85. PEREPELTSYN, V.A.; GRISHENKOV, E.E. Scientific Research and Developments – A Classification of Refractories: Properties. Refractories and Industrial Ceramics , vol 45 (5), p.324-326, 2004.
86. RUAN, G. Z.; LI, N. Carbon pickup of interstitial free steel from Al_2O_3 -C refractories. Ironmaking & Steelmaking 31 (4), p. 342-344. Aug 2004.
87. POIRIER, J.; GUIBAN, M.A.; BLUMENFELD, P.; BOHER, M.; BOURRIER, P. Contribution of refractories to the steel quality and cleanliness. Revue de Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques 97 (10), p.1145, Oct 2000.
383-385, Nov-Dec 2003.
88. PITAK, N.V.; FEDORUK, R.M.; KHORUZHII, A.G.; DEGTYAREVA, L.M.; SAVINA, L.K.; POLTARAK, E.V. Differentiated use of refractories in blast furnace linings. Refractories and Industrial Ceramics 39 (11-12), p. 422-427, Nov-Dec 998.
89. KORGUL, P.; WILSON, D.R.; LEE, W.E. Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories. Journal of the European Ceramic Society 17, p. 77-84, 1997.
90. CHANG, C-F.; ARGENT, B.B.; LEE, W.E. Influence of Additives on Slag Resistance of Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C Refractory Bond Phases under Reduction Atmosphere. J. Am. Ceram. Soc. 81(12), p. 3177-3188, 1998
91. BLOND, E.; SCHMITT, N.; HILD, F.; BLUMENFELD, P.; POIRIER, J. Effect of Slag Impregnation on Thermal Degradations in Refractories. J. Am. Ceram. Soc. 90(1), p. 154-162, 2007.
92. GOTO, K.; ARGENT, B.B; LEE, W.E. Corrosion of MgO - $MgAl_2O_4$ Spinel Refractory Bricks by Calcium Aluminosilicate Slag. J. Am. Ceram. Soc. 80(2), p. 461-471, 1997.

93. ZHANG, S.; REZAIE, H.R.; SARPOOLAKY, H.; LEE, W.E. Alumina Dissolution into Silicate Slag. *J. Am. Ceram. Soc.* 83(4), p. 897-903, 2000.
94. DÍAZ, L.A.; TORRECILLAS, R. Phase development and high temperature deformation in high alumina refractory castables with dolomite additions. *Journal of the European Ceramic Society* 27, p. 67-72, 2007.
95. SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Aspectos da hidratação de óxidos de magnésio em formulações de concretos refratários. *Cerâmica* 52(322), 2006.
96. ROBINSON, G.C.; SCHROTH, P.; BROWN, W.D. Alkali attack of carbon refractories. *American Ceramic Society Bulletin* 58 (7), p. 668-675, 1979.
97. GUO, M.; PARADA, S.; JONES, P.T.; VAN DYCK, J.; BOYDENS, E.; DURINCK, D.; BLANPAIN, B. WOLLANTS, P. Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum. *Ceramics International* 33, p. 1007-1018, 2007.
98. MORA, A.; GUTIÉRREZ-CAMPOS, D.; LAVELLE, C.; RODRÍGUEZ, R.M. Evaluation of Bayer process gibbsite reactivity in magnesium aluminate spinel formation. *Materials Science and Engineering A* (454-455), p. 139-143, 2007.
99. XU, J.; LIU, X.; BARBERO, E.; HEMRICK, J.G.; PETERS, M. Wetting and reaction characteristics of Al_2O_3/SiC composite refractories by molten aluminum and aluminum alloy.. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4 (6), p.514-523, 2007.
100. POIRIER, J.; QAFSSAOUI, F.; ILDEFONSE, J.P.; HUBERT, P.; BENYAICH, F. Microstructural and physicochemical studies of corroded high-alumina. *Silicates Industriels* 70 (7-8), p. 109-117, Aug. 2005.
101. LEE, W. E.; ZHANG, S. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. *International Materials Reviews* 45 (2), p. 41-58, 2000.
102. RIGAUD, M. Corrosion of Industrial Refractories. *Ceramic Transactions* 125, Apr 2000.

103. RESENDE, W.S.; ASSIS, E.M. Transporte e Manuseio de Ferro Gusa: Carro Torpedo, Painel de Gusa e Misturadores. Curso "Refratário para Siderurgia – Módulo Redução". Ouro Preto, Set. 2006.
104. SILVA, A.N.; SOUZA, F.A.; RANGEL, L.P.S.; BOTELHO, R.A.; LOUREIRO FILHO, S. Prolongamento das Campanhas dos Carros Torpedos na C.S.T. Seminário da ABM – Refratários. Belo Horizonte, Dez. 1991.
105. SILVA, S.N.; VERNILLI, F.; JUSTUS, S.M.; LONGO, E.; SAITO, E.; NASCIMENTO, V.F. Prolongamento da Campanha do Revestimento Refratário dos Carros Torpedos na CSN. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador, Jun. 2007.
106. SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Efeito da adição de microssílica na hidratação de óxidos de magnésio (MgO) em concretos refratários. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador, Jun. 2007.
107. SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Aditivos anti-hidratação para óxido de magnésio (MgO) em concretos refratários. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador, Jun. 2007.
108. CABRERA, S. M.; FIORENTINI, J.R.; ROHR, G.A.; TOMBA MARTINEZ, A.G.; CAVALIERI, A.L. Comportamiento esfuerzo-deformacion a alta temperatura de refractarios oxido-C de uso siderurgico. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador, Jun. 2007.
109. LIMA, A.N.C; TROMMER, R.; POKOMY, A.; ZIMMER, A.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S.R.; BERGMAN, C.P. Avaliação dos perfis térmicos, microestrutura e das propriedades termomecânicas de tijolos refratários magnesianos utilizados na linha de metal de painéis de aciaria. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador, Jun. 2007.
110. CALAFIORE, S. M.; CAVALIERI, A.L.; TOMBA MARTINEZ, A.G. Oxidacion de refractarios de MgO-C de uso siderurgico. 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Blumenau, Maio 2006.

111. BRAGANÇA, S.R.; TROMMER, R.; LIMA, A.N.C.; BERGMAN, C.P. Caracterização da Microestrutura de Tijolos Refratários MgO-C. 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica. Blumenau, Maio 2006.
112. VERNILLI, F.; JUSTUS, S.M.; SILVA, S.N.; MAGNANI, R.; LONGO, E.; BALDO, J.B.; VARELA, J.A.. Comportamento à Corrosão em Gusa Líquido de Refratário de Grafite Impregnado com Soluções Portadoras de TiO₂, ZrO₂ e CeO₂. 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa, Jun. 2003.
113. JUSTUS, S.M.; VERNILLI, F.; SILVA, S.N.; MARQUES, O.R.; MAGNANI, R.; LONGO, E.; BALDO, J.B.; VARELA, J.A.; LEÃO, C.F. Formação de Camada Protetora nos Refratário dos Carros Torpedos – FCP. 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa, Jun. 2003.
114. LEE, W.E.; ZHANG, S.; KARAKUS, M. Refractories: Controlled microstructure composites for extreme environments. *Journal of Materials Science*, Vol 39, N° 22, p. 6675-6685, Nov. 2004.
115. ROBIN, J.M; BERTHAUD, Y.; SCHMITT, N.; POIRIER, J.; THEMINES, D. Thermomechanical behaviour of magnesia-carbon refractories. *British Ceramic Transactions* 97 (1), p. 1-10, 1998.
116. LEE, W.E.; ZHANG, S.; ARGENT, B.B. Complex phase equilibria in refractories design and use. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(12), p. 2911-2918, 2002.
117. EMADI, R.; MONSHI, A. Cold Isostatic pressing of alumina-graphite castables, a new technology to manufacture special refractories. *ISIJ International*, Vol 44, N° 10, p. 1679-1685, 2004.
118. TROELL, P. Evolution of magnesia-carbon refractories. *Ceramic Industry*, p. 41-45, Feb. 1995.
119. YARUSHINA, T.V.; AKBASHEV, V.A.; PLYUKHIN, V.A.; AKBASHEV, A.M.; GYRLYA, I.M.; PARSHIKOV, A.N. Periclase-carbon composite refractories with a new complex binder. *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 48, N° 3, p. 170-175, 2007.
120. JACKSON, B.; WEBSTER, R. Developments continue in magnesite-carbon refractories for EAF and BOF use. *Iron and Steel International*, p. 67-78, Apr., 1981.

121. GRANON, A.; GOEURIOT, P.; THEVENOT, F.; GUYADER, J.; HARIDON, P.L.; LAURENT, Y. Reactivity in $Al_2O_3 - AlN - MgO$ System. The MgAlON Spinel Phase. *Journal of the European Ceramic Society* 13, p. 365-370, 1994.
122. RESENDE, W.S.; STOLL, R.M.; PALLONE, E.M.J.A.; CUNHA, F.N.; BRADT, R.C. Spinel Refractory Aggregates from Natural Raw Materials. *Minerals & Metallurgical Processing* 18 (2), p. 68-74, 2001.
123. CINTRA, G.B.; BRÁULIO, M.A.L.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Tamanho de Grão de MgO e seus Efeitos sobre a Espinelização "in situ" e a Resistência ao Choque Térmico em Concretos Espinelizados. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, Jun. 2008.
124. SILVA, S.N.; VERNILLI, F.; LONGO, E.; SAITO, E.; NASCIMENTO, V.F.; CANGANI, M.P.; NEVES, E.S. Ensaio Laboratoriais para Avaliação de Desempenho de Materiais Refratários. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, Jun. 2008.
125. SILVA, S.N.; VERNILLI, F.; LONGO, E.; SAITO, E.; NASCIMENTO, V.F.; CANGANI, M.P.; NEVES, E.S. Caracterização Físico-química e Microestrutural de Tijolos Refratários Chineses para Carro Torpedo. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, Jun. 2008.
126. SAKO, E.Y.; MILANEZ, D.H.; BRÁULIO, M.A.L.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Formação "in situ" ou Adição de Espinélio Pré-formado: o que é melhor para concretos refratários aluminosos. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, Jun. 2008.
127. BRÁULIO, M.A.L.; MILANEZ, D.H.; SAKO, E.Y.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Agregados Refratários e seu Impacto em Concretos Refratários Espinelizados "in situ". 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, Jun. 2008.
128. PIVA, M.F.L.; MAIA, M.F.; BRÁULIO, M.A.L.; BITTENCOURT, L.R.M.; PANDOLFELLI, V.C. Agentes Mineralizadores da Espinelização "in situ". 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, Jun. 2008.

129. NEDOCHETKO, A.P.F.S.; DA CRUZ, A.C.; TOFFOLI, S.M. Peças Cerâmicas Alumina-Carbono Utilizando Resíduo da Reciclagem de Alumínio. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis, Junho 2008.
130. LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Uso da Molhabilidade na Investigação do Comportamento de Corrosão de Materiais Refratários. Cerâmica 54, p.174-183, 2008.
131. Relatórios Técnicos nº 69111 e nº 71.175 – Divisão de Química – Lab de Tecnologia Cerâmica do IPT.
132. SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de Argilas Vol. 1. Ed. Da Universidade de São Paulo, EDUSP, São Paulo, SP, Brasil, 1975. Cap. 10.