



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

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS NO
DESEMPENHO DE PRODUTOS REFRAATÓRIOS OBTIDOS A
PARTIR DE BORRAS DE ALUMÍNIO**

Rejane Carneiro Mota

Fortaleza – CE
Novembro de 2010



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

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS NO
DESEMPENHO DE PRODUTOS REFRAATÓRIOS OBTIDOS A
PARTIR DE BORRAS DE ALUMÍNIO**

Rejane Carneiro Mota

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais com parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo E. F. Q. Nogueira
Co-orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Fortaleza – CE
Novembro de 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

REJANE CARNEIRO MOTA

“INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARGAS INORGÂNICAS NO DESEMPENHO DE
PRODUTOS REFRAATÓRIOS OBTIDOS A PARTIR DE BORRAS DE ALUMÍNIO”

A Comissão de Dissertação composta pelos professores Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; José Marcos Sasaki, da Universidade Federal do Ceará e Sebastião Ribeiro, da Universidade de São Paulo, considera a candidata:

Aprovada

Não Aprovada

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 16 de novembro de 2010.

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
Presidente e Orientador

Prof. Dr. José Marcos Sasaki
Membro

Prof. Dr. Sebastião Ribeiro
Membro

Ao Deus Altíssimo
Ao meu querido e amado Pai (in memoriam)
A minha Mãe
As minhas Irmãs
Aos meus amigos do mestrado e doutorado.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus eterno, que amo e adoro; pela sua onipotência, onisciência insondável, por ouvir as minhas orações, súplicas, pedidos e por ter-me concedido graças e bênçãos, mesmo sem merecer, durante todo esse trabalho.

Ao meu querido Pai Adonias (in memoriam), que sempre foi muito presente na minha vida, sendo meu grande amigo e companheiro, ajudando-me com seus ensinamentos, e por nunca ter desistido de investir em meus estudos.

A minha irmã e amiga Eleusiane, que desde a graduação, sempre me apoiou, incentivando os meus estudos. Nos momentos mais difíceis, de angústias, de decepções e dificuldades que passei, soube me dizer palavras de encorajamento, para que eu não desistisse de lutar.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pela consideração e apoio.

Aos professores Dr. Ricardo Emílio e Dr. Marcos Sasaki, respectivamente orientador e coorientador, por terem demonstrado bastante consideração e dedicação para ajudar a discutir este trabalho e a me orientar.

A Raquel Argonz, pelos incentivos, ensinamentos e colaboração para a realização deste trabalho.

A professora Dra .Divanira Maia, professora de Ciência dos Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Uma pessoa impar neste mundo e de caráter admirável, por ter estudado e solucionado comigo alguns resultados de difícil compreensão desta dissertação.

Ao professor Dr. Sebastião Ribeiro, professor da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, ao qual não poderia deixar de agradecer o apoio na interpretação e leitura crítica dos principais resultados deste trabalho e o meu convite a participar desta banca.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pelos ensinamentos.

Aos meus queridos amigos que compartilharam comigo grandes momentos: Herlânio e Candido, que sempre estudaram comigo, pela consideração, respeito e amizade; Paulo Demétrios, pela amizade sincera e pelos incentivos em meus estudos; Silvio, por ter me ajudado com literaturas e artigos para este trabalho; Daniel e Heury, pela amizade e por terem me ensinado e contribuído para a realização da parte experimental deste trabalho no Nutec; Joel, pelo comprometimento em me ajudar sempre que precisei; Lucivaldo, pela boa vontade de ajudar a todos e pela amizade; Emmanuelle, pela grande solidariedade e amizade verdadeira; Yuri, por ter estudado comigo os refinamentos; Joseane, amiga e irmã, pela consideração, compreensão e amizade, ao qual tenho muitas saudades; Erandir e Núbia, Zilma e Joelma, pela amizade, carinho e consideração.

A Capes pela concessão da bolsa que me possibilitou a realização deste trabalho.

RESUMO

A borra branca é um resíduo gerado durante a produção do alumínio, que contém óxidos que podem ser utilizados na indústria dos refratários e cimentos. A borra de alumínio, se não for inertizada, é perigosa para a saúde humana e contaminante do meio ambiente. Neste trabalho, a borra de alumínio foi submetida a tratamento térmico seguido de moagem e classificação por peneiramento. Para melhorar as propriedades mecânicas das peças obtidas a partir da borra de alumínio, foram formuladas duas misturas com adição de partículas de reforço inorgânicas eletrofundidas. Neste caso, a mulita do tipo TP-325, com porcentagens variando entre 5 e 35% e a outra com alumina do tipo AL-L 280 variando entre 20 e 30% em peso, sendo comparadas com a borra pura (matriz cerâmica). O resíduo e as cargas inorgânicas foram caracterizados por fluorescência de raios x, difração de raios x e análise termogravimétrica. As misturas dos pós foram submetidas a prensagem uniaxial, utilizando uma pressão de compactação de 30 MPa num molde em forma de barra e estas foram sinterizadas a 1400°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, permanecendo nesta temperatura durante 2 horas. Em seguida determinaram-se as propriedades físico-mecânicas tais como: retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente, tensão de ruptura à flexão em três pontos e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos indicam que a mistura com mulita eletrofundida a 15%, promoveu um maior fechamento dos poros no material, causando assim um aumento na resistência mecânica em relação a mistura com alumina. A adição desse reforço inorgânico à matriz cerâmica (borra pura) demonstra um alto potencial de aplicação como matéria-prima para a indústria de materiais refratários conformados.

Palavras chave: borra, alumínio, refratário.

ABSTRACT

White dross is a reject generated during aluminium production. It contains several oxides that can be useful to the refractories and cement industries. However, white dross can be hazardous both to human health and the environment. In this work, white dross was evaluated as a prospective raw material for the production of refractories. For this purpose, the dross was subjected to calcination followed by comminution and classification. In order to improve the mechanical properties of the refractory, two different kinds of electrofused particles were used separately as reinforcement: mullite and alumina. Particles of the TP-325 mullite were added to the white dross powder in proportions varying from 5 to 35% weight. The AL-L 280 alumina particles were added to another batch of refractories, in two different amounts (20 and 30% wt.). All materials were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis. Mixtures of residual powder and particles were compression molded as prismatic bars under a pressure of 30 MPa. Pressed bars were sintered in air at 1400°C for 2h, and the heating rate was 5°C/min. Mechanical and physical properties of the sintered parts were determined by means of linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, density, MOR (three-point bending) and SEM analysis. The results obtained in this work indicate that the mixtures of white dross and 15% mullite allowed for a better compaction and density, producing parts with higher mechanical strength than the mixtures with alumina. Pyrometric cone tests at 1400°C show the refractoriness of the parts up to that temperature. Therefore, under the conditions of this research work, white dross with additions of mullite particles has proven to be a prospective candidate for the production of refractory parts.

Keywords: dross, aluminium, refractory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Amostra contendo poros abertos e fechados (RICHERSON, 1992).....	10
Figura 2.2 – Efeito dos poros nas partículas: a) partícula densa; b) partícula com poro interno fechado; c) partícula com poros abertos	10
Figura 2.3 – Montagem dos cones de fusão: a) início do procedimento; b) final do procedimento (BRASCONE LTDA)	12
Figura 2.4 – Diagrama de equilíbrio de fases alumina-sílica (LEVIN et al, 1974)	18
Figura 2.5 - Processo de obtenção para as borras de alumínio (SHINZATO, 2004)	23
Figura 2.6 – Descarte de borras de alumínio (www.cestesb.sp.gov.br.).....	26
Figura 2.7 – Materiais cerâmicos constituídos de diferentes tipos de reforço: a) folhas; b) partículas; c) fibras	30
Figura 2.8 – Estrutura cristalina da alumina (CHAWLA, 1993).....	31
Figura 2.9 – Estrutura cristalina da mulita ortorrômbica (JOHNSON et al, 2001)	34
Figura 2.10 – a) Equipamento para moinho de bolas; b) jarro com esferas de alumina	38
Figura 2.11 – Esquema representativo da prensagem uniaxial: a) enchimento; b) fechamento; c) prensagem; d) ejeção (REED, J, 1987)	41
Figura 2.12 – a) gases retidos na amostra após sinterização; b) peça corretamente sinterizada	44
Figura 2.13 – Estágios de sinterização em escala macroscópica dos materiais.....	44
Figura 3.1 – Aspecto da matriz de borra branca com inclusões de reforço inorgânico queimados a 1400°C: a) mulita eletrofundida branca do tipo TP-325; b) óxido de alumínio eletrofundido branco do tipo AL-R 280; d) resíduo de granito asa branca; e) resíduo de granito rain forest; wollastonita do tipo WN-TP-200	47
Figura 3.2 – Forno EDG (modelo F-1700).....	48
Figura 3.3 – Fluoxograma da metodologia experimental utilizada na sinterização de peças cerâmicas	49
Figura 3.4 – Fluorescência de raios x/ Rigaku (ZSX Mini II).....	50
Figura 3.5 – Difratorômetro de raios x/ Panalytical (XPert Pro MPD)	51
Figura 3.6 – Equipamento STA 409C da Netzsch.....	52
Figura 3.7 – Moinho médio rotatório	54
Figura 4.1 – Difratograma de raios x da mulita eletrofundida branca	65
Figura 4.2 – Difratograma de raios x das amostras sinterizadas: a) borra branca com 15%	71

Figura 4.3 – Análise termogravimétrica: a) borra branca pura para Análise 1 e 2. Análise 1: misturas com 15% (b) e 30% (c) de mulita. Análise 2: b) e c) misturas 15 (b) e 30% (c) de óxido de alumínio.....	74
Figura 4.4 – Análise de fusibilidade das amostras	77
Figura 4.5 – Retração linear das amostras sinterizadas em função do aumento de massa de mulita e óxido de alumínio	81
Figura 4.6 – Absorção de água das amostras sinterizadas em função do aumento de massa de mulita e óxido de alumínio	82
Figura 4.7 – Porosidade aparente das amostras em função do aumento de massa de mulita e óxido de alumínio	83
Figura 4.8 – Massa específica aparente da amostras sinterizadas em função do aumento de massa de mulita e óxido de alumínio	84
Figura 4.9 – Tensão de ruptura à flexão das amostras sinterizadas em função do aumento de massa de mulita e óxido de alumínio	86
Figura 4.10 - Micrografia da borra branca	89
Figura 4.11 – Micrografia da mistura com 15% de mulita.....	90
Figura 4.12 - Micrografia da mistura com 30% de mulita	91
Figura 4.13 - Micrografia da mistura com 20% de óxido de alumínio	93
Figura 4.14 - Micrografia da mistura com 30% de óxido de alumínio	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação dos refratários em função da composição química	14
Tabela 2.2 – Composição química dos principais tipos de escórias.....	24
Tabela 2.3 – Valores de alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos (MATWEB, 2009) (MATWEB, 2010).....	32
Tabela 4.1 – Análise química por fluorescência de raios x das matérias primas.....	60
Tabela 4.2 - Análise química por fluorescência de raios x das amostras sinterizadas.....	62
Tabela 4.3 – Descrição de fases correspondentes a mulita eletrofundida antes da sinterização	65
Tabela 4.4 – Descrição de fases correspondentes as amostras antes da sinterização	66
Tabela 4.5 – Descrição de fases correspondentes a borra branca após sinterização	67
Tabela 4.6 – Descrição de fases correspondentes as misturas de mulita após sinterização	72
Tabela 4.7 – Descrição de fases correspondentes as misturas de alumina após sinterização	73
Tabela 4.8 – Retração linear das amostras (%)	78
Tabela 4.9 – Absorção de água das amostras (%)	79
Tabela 4.10 – Massa específica aparente (g/cm^3) das amostras antes e após sinterização	80
Tabela 4.11 – Ensaio físicos das amostras sinterizadas a 1400°C	87
Tabela 4.12 – Ensaio físicos entre tijolos de alumina (REFRACTORIES MANUAL, 1994) e tijolos com 15% de mulita	88
Tabela 4.13 – Ensaio físicos entre tijolos aluminosos (Togni Refratários - SP) e tijolos com 15% de mulita	88

ÍNDICE

PARECER DA COMISSÃO	I
DEDICATÓRIA	II
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	3
1.2 OBJETIVOS GERAIS	5
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 MATERIAIS REFRACTÁRIOS	6
2.2 PROPRIEDADE DOS MATERIAIS REFRACTÁRIOS	7
2.2.1 INFLUÊNCIA DA POROSIDADE EM MATERIAIS REFRACTÁRIOS.....	8
2.2.2 ENSAIO DE CONE PIROMÉTRICO EQUIVALENTE.....	11
2.2.3 MÓDULO DE RUPTURA	13
2.3 MATÉRIAS PRIMAS PARA USO EM REFRACTÁRIOS	14
2.3.1 REFRACTÁRIO DE ALTA ALUMINA	16
2.3.2 REFRACTÁRIO DE SÍLICA.....	16
2.3.3 REFRACTÁRIO SÍLICO-ALUMINOSO.....	17
2.4 RECICLAGEM DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....	19
2.4.1 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	20
2.5 PROCESSO DE OBTENÇÃO PARA AS BORRAS DE ALUMÍNIO.....	21
2.6 INCORPORAÇÃO DOS RESÍDUOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA.....	25
2.7 MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA.....	26
2.8 TIPO E CARACTERÍSTICAS DAS CARGAS INORGÂNICAS	28
2.8.1 ESTRUTURA CRISTALINA DA ALUMINA.....	31
2.8.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA MULITA	33
2.9 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS CERÂMICOS	35
2.9.1 MATERIAS PRIMAS	35
2.9.2 MOAGEM E HOGENIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS.....	36
2.9.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	39
2.9.4 CONDICIONAMENTO DA MATÉRIA PRIMA POR TRATAMENTO TÉRMICO	39

2.9.5 PRENSAGEM UNIAXIAL EM MATRIZ.....	40
2.9.6 SECAGEM.....	42
2.9.7 SINTERIZAÇÃO	43
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	46
3.1 MATÉRIA PRIMA.....	46
3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	47
3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA	50
3.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	50
3.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	50
3.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	51
3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA I.....	52
3.4.1 REFRATARIEDADE SIMPLES	52
3.4.2 RETRAÇÃO LINEAR (RL)	53
3.4.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	54
3.4.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE	55
3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA II.....	55
3.5.1 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RL).....	55
3.5.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA).....	56
3.5.3 POROSIDADE APARENTE (PA)	56
3.5.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)	57
3.5.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA Á FLEXÃO	57
3.5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA	59
4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	59
4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	63
4.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	74
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA I.....	76
4.2.1 REFRATARIEDADE SIMPLES	77
4.2.2 RETRAÇÃO LINEAR (RL)	78
4.2.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	79
4.2.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE	80
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA II.....	81
4.3.1 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RL).....	81
4.3.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA).....	82
4.3.3 POROSIDADE APARENTE (PA)	83

4.3.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)	84
4.3.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA	85
4.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	89
5 CONCLUSÕES	95
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

1 INTRODUÇÃO

O processo de fundição de alumínio gera uma escória, denominada borra, que contém grande quantidade de óxidos de alto ponto de fusão que a convertem num forte potencial de matéria prima para a fabricação de produtos refratários. Na literatura existem alguns trabalhos que utilizam a borra pura para produzir peças refratárias (NEDOCHETKO et al, 2006); (YOSHIMURA, 2008) mas as mesmas apresentam baixas propriedades mecânicas e térmicas. Com o intuito de melhorar esta situação, na maioria dos casos, é desejável misturar as borras com um óxido ou precursor antes da calcinação. O óxido metálico ou precursor pode ser qualquer material capaz de produzir um produto refratário com a borra, e a razão entre borra e óxido precursor pode ser escolhida para se obter um produto desejado (BRINSON, 1992). Por exemplo, o óxido metálico pode ser óxido de magnésio usado numa quantidade apropriada para a produção de espinélio (DAL MASCHIO, 1988), ou sílica para a formação de mulita. Outros óxidos adequados são: CaO, NiO, TiO₂, e seus precursores tais como silicatos de cálcio.

Além disso, óxidos complexos também podem ser empregados, tais como, óxidos metálicos em combinação com óxido de alumínio (aluminosilicatos).

Deve ser mencionado que não é necessário utilizar composições estequiométricas para produzir produtos refratários. Entretanto, alguns exemplos desta aplicação são: a) obtenção de espinélio: as borras de alumínio, resíduo do tratamento com plasma, foram misturados com MgO numa relação de peso 100:31 e reagidas a uma temperatura de 1300°C por 1,5 h. O resultado da análise de difração de raios x, com tamanho de partícula 2-5 µm mostrou que o espinélio (MgAl₂O₄) atua como fase predominante; b) argila em pó de Preston e borra, recuperada depois da remoção de Al por tratamento de plasma, foram misturadas juntas numa relação de peso de 1:1 e depois queimadas a 1400°C por uma hora. Os padrões de difração de raios x deste experimento mostraram que as principais fases encontradas foram: mulita (majoritário), alumina (médio) e espinélio (médio) (BRINSON, 1992).

A borra branca é o principal subproduto de todos os processos envolvendo alumínio fundido. Ela é formada na superfície do metal fundido como

uma reação com a atmosfera do forno. Menos de 5% do metal fundido se transforma em borra. A borra pode conter até 75% de alumínio livre em forma de gotículas muito pequenas aprisionadas nos óxidos de alumínio. Se o metal foi fundido a partir de sucata, pode também conter chumbo, cádmio ou cromo (TOTTON, 2003).

Dessa forma, a indústria do alumínio tem um grande problema central que é saber qual o destino para as escórias ou borras resultantes do processo de fusão desse metal.

Segundo a ABAL (2005), o Brasil tem a terceira maior reserva mundial de bauxita, principal minério para a obtenção de alumínio, que é da ordem de 2,5 bilhões de toneladas, ficando atrás somente da Austrália e Guiné. Também é o sexto produtor mundial de alumínio primário, com uma produção da ordem de 1,2 milhões de toneladas, precedido pelos Estados Unidos, Rússia, Canadá, China e Austrália. A bauxita contém de 35 a 55% de óxido de alumínio. Para a fabricação de uma tonelada de alumínio, são necessárias aproximadamente quatro toneladas de bauxita e 16.000 kWh de energia são consumidos. A produção de uma tonelada de alumínio reciclado, por sua vez, consome aproximadamente 750 kWh. Portanto, a utilização deste material reciclado proporciona uma economia de 95% de energia (TOTTON, 2003).

O alumínio da borra é geralmente recuperado em fornos rotatórios onde são adicionados sais para aumentar a quantidade de alumínio recuperado. Este tratamento produz uma borra secundária contendo alumina, sais, impurezas e uma pequena quantidade de alumínio metálico. A borra produzida fundindo alumínio puro é conhecida como borra branca e a borra contendo contaminantes tais como sais, fluxos e outros metais, é conhecida como borra preta (TOTTON, 2003).

Pesquisas acerca do processo produtivo do alumínio secundário são importantes, pois o rendimento deste tipo de processo impede as micro e pequenas indústrias de competirem com indústrias de grande porte produtoras de alumínio primário. Gomes *et al* (2005) e ABAL (2005) apontam que 45% a 65% do volume de escória gerada pela indústria de alumínio secundário, são compostas por alumínio metálico, ou seja, perdas diretas de rentabilidade e produtividades pelas indústrias.

Dessa forma, as pesquisas pretendem limitar a produção das borras através do melhoramento da tecnologia de fornos, regulamentação do meio ambiente e processamento das borras (GREEN, 2007). Entretanto, vale ressaltar que a borra não deve ser encarada como um resíduo, mas sim um subproduto com significativo valor (LUCHEVA, 2005).

Devido ao alto conteúdo de óxidos de alto ponto de fusão, as borras de alumínio também tem sido usadas como matéria-prima para a fabricação de refratários.

Grande parte do espaço ocupado por materiais cerâmicos possui a alumina como matéria-prima. Isto desencadeou o desenvolvimento de pesquisas em materiais à base de óxido de alumínio (alumina) que tem aumentado nas últimas décadas, devido ao baixo custo associado a esta matéria-prima e pelas suas interessantes características físicas e químicas.

Nesta pesquisa foram formuladas duas misturas com diferentes percentuais de adições à borra pura com a finalidade de melhorar suas propriedades físico-mecânicas. O material obtido foi avaliado através de testes de refratariedade e ensaios mecânicos padronizados, e dessa forma pôde-se observar que o mesmo possui características refratárias.

1.1 MOTIVAÇÃO

A utilização de partículas de reforço, como as cargas inorgânicas na indústria cerâmica se constitui em uma boa aplicação para os resíduos industriais, e podem resultar em redução de custos, diminuição do consumo de energia e ainda a redução da poluição ambiental.

Visando diminuir o impacto ambiental dos resíduos que ficam dispostos em barragens de contenção, estudos têm sido feitos para aprimorar o processo de obtenção do alumínio, permitindo recuperar a maior quantidade possível dos resíduos oriundos dessa indústria.

Tais estudos buscam um maior aproveitamento dos potenciais dos elementos presentes nos resíduos industriais que, embora possuam uma vasta gama de aplicações, são muito pouco aproveitados. Portanto, a reciclagem desses

materiais torna-se uma atividade viável sócio e ambientalmente, diminuindo o desperdício de matérias-primas, evitando a degradação ambiental tanto na mineração quanto no descarte dos resíduos, e poupando fontes energéticas. Além disso, a utilização de resíduos provenientes de uma atividade industrial como matéria-prima para outra atividade pode agregar valor a esses resíduos e originar uma nova fonte de renda.

Alguns trabalhos realizados utilizando a borra de alumínio mostram que os resultados são bastante promissores no desenvolvimento de produtos para a indústria cerâmica:

a) O processo descrito na patente americana US PATENT 5132246 utiliza a borra para produzir material refratário, com acréscimo de óxidos ou precursores para melhorar as propriedades mecânicas e de refratariedade do material puro (BRINSON, 1992);

b) A Imperial Chemical Company trata a borra branca com ácido sulfúrico produzindo sulfato de alumínio para o interesse em indústrias químicas (OSBURNE, 1995);

c) Hryn, et al (1995), realizando um estudo sobre a obtenção de produtos a partir da borra de sal de alumínio fundido, verificou que o mercado de refratários se apresenta como a opção mais viável, economicamente, para a aplicação de produtos com alto valor agregado oriundos da fração de óxidos, com o mínimo de processamento.

d) Na pesquisa de Nechoetko (2006), foram obtidas cerâmicas refratárias a partir de um resíduo rico em alumina, proveniente da reciclagem de alumínio em forno de plasma térmico existente na Escola Politécnica da USP;

e) Na pesquisa de Das (2007), a borra branca foi tratada com H_2SO_4 para obter η alumina, um produto de alto valor agregado;

f) No trabalho de Yoshimura (2008), as principais fases da borra de alumínio foram $MgAl_2O_4$ e AlN . Esse material foi testado para substituir alumina calcinada em argilas refratárias e em refratários fundidos;

Dependendo da análise e das características físico-químicas, é possível reduzir os custos industriais e obter produtos cerâmicos (tijolos refratários) de alta qualidade utilizando matérias-primas provenientes de resíduos industriais.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é investigar a viabilidade técnica do reaproveitamento da borra branca de alumínio, fornecida por uma indústria local, como matéria-prima para a fabricação de produtos refratários conformados. No decorrer da pesquisa, verificou-se a necessidade de melhorar as propriedades físico-mecânicas da borra branca adicionando, à mesma, cargas de reforço inorgânico em forma de partículas, para que o desempenho dos materiais refratários produzidos fosse compatível com os materiais disponíveis no mercado.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

a) Caracterizar quimicamente as amostras utilizando a fluorescência de raios x e determinar o teor de cada fase presente através da difração de raios x pelo método Rietveld;

b) Caracterizar pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), amostras de borra de alumínio pura e amostras das misturas obtidas após a adição das partículas de reforço (mulita e alumina);

c) Fabricar peças cerâmicas através da mistura mecânica de pós de borra, para diferentes frações em peso de partículas de reforço como: mulita e alumina individualmente;

d) Analisar o material obtido após o processamento e descrever a influência do acréscimo das partículas de reforço sobre as características refratárias;

e) Analisar a morfologia da superfície das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

f) Avaliar as propriedades das diferentes misturas das matérias primas por meio de ensaios físicos e mecânicos e comparar os resultados dos corpos de prova sinterizados com os resultados de materiais refratários utilizados na indústria.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS REFROTÁRIOS

As diversas normas existentes concordam, em termos gerais, com a definição de refratário como sendo todo material natural ou artificial, que possui a propriedade de não se deformar ou fundir quando submetido à ação de temperaturas elevadas em condições específicas de funcionamento.

Segundo ABNT NBR 8826 (1997), material refratário é definido como sendo um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não, geralmente não metálico, que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas.

Tais características definem os fins a que se propõem, sendo os mesmos utilizados para revestimento de fornos, refino de metais, fabricação de vidros, tratamentos térmicos de metais e geração de energia. A ABC (Associação Brasileira de Cerâmica, 2009) considera como refratários, os materiais com propriedades e usos ligados à resistência a altas temperaturas dentro das condições específicas dos processos de operações dos equipamentos industriais, indo desde esforços mecânicos até ataques químicos e variações bruscas de temperatura, além de outras classes de solicitações.

Para suportar estas solicitações e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas.

Os refratários especiais são bastante utilizados em aplicações específicas. Alguns destes grupos de materiais consistem em óxidos com pureza relativamente elevada, muitos dos quais podem ser produzidos com pouca porosidade. Incluídos nestes grupos estão a alumina, sílica, magnesita, zircônia e mulita. Vários produtos são desenvolvidos a partir de diferentes matérias-primas ou misturas destas.

Tendo em vista as condições gerais em que os refratários se empregam, eles devem atender a três requisitos básicos (CRUZ et al, 1977):

- Refratariedade - Os refratários devem suportar as temperaturas de serviço sem fundir ou colapsar;

- Estabilidade Mecânica - Os refratários devem suportar, sob altas temperaturas, as solicitações mecânicas, que sobre eles se exercem: compressões, cisalhamentos, expansões, abrasão, erosão, dentre outros;

- Estabilidade Química - Os refratários devem resistir às ações químicas e físico-químicas, que se podem originar na sua própria massa ou entre seus próprios componentes. Tais ações podem não existir em temperaturas baixas, mas podem ocorrer com agressividade em temperaturas elevadas.

A refratariedade dos materiais é determinada em fornos, a temperaturas elevadas, utilizando corpos de prova com formas e dimensões preestabelecidas, os quais são aquecidos com velocidade determinada. O material a ser testado é moldado ou cortado de uma amostra em forma de pirâmide para o ensaio de refratariedade ou Cone Pirométrico Equivalente (CPE) (BILEK, 1978).

A refratariedade é influenciada principalmente pela granulometria, pontos de contato de superfície e ponto de fusão dos componentes individuais que fazem parte da rede cristalina do material que está sendo formulado.

2.2 PROPRIEDADE DOS MATERIAIS REFRAFATÓRIOS

As principais propriedades dos materiais cerâmicos refratários são as resistências mecânicas a baixa e alta temperatura, a densidade aparente e a porosidade. A maioria dos cerâmicos refratários apresenta densidades aparentes que variam entre 2,1 e 3,3. Os refratários densos com baixa porosidade apresentam maior resistência à corrosão e à erosão, assim como a penetração por líquidos e gases (MARTINS e SILVA, 2004).

A necessidade de comparar e avaliar as propriedades dos refratários tem relação com a necessidade de escolher uma configuração de forro (revestimento interno em fornos industriais) de refratário para cada aplicação. Este processo de seleção tem base econômica, porque o objetivo final é escolher uma configuração de refratário que tenha as características ótimas em serviço.

2.2.1 INFLUÊNCIA DA POROSIDADE EM MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Uma fase que está quase sempre presente em cerâmicas preparadas por compactação de pós e sinterização são os poros. A porosidade pode ser caracterizada pela sua fração volumétrica e seu tamanho, forma e distribuição comparada com outras fases. A quantidade de poros pode variar de zero a até 90% do volume total. Muitas propriedades são dependentes da forma e da distribuição dos poros (KINGERY, 1976).

A porosidade de qualquer produto é expressa geralmente como uma média percentual do espaço de poros abertos no volume inteiro do refratário. Normalmente, uma faixa de valores típicos de porosidade aparente é apresentada para um produto refratário, baseada na avaliação de muitas amostras representativas. Por exemplo, produtos com 70% de alumina podem ter uma porosidade típica na faixa de 19-22%. A faixa de valores de porosidade da maioria dos refratários industriais está entre 12% e 28%, porém há produtos com valores mais altos e mais baixos que são usados para propósitos específicos na indústria (REFRACTORIES MANUAL, 1994).

Durante a utilização dos refratários, metal e escórias podem penetrar nos poros e alterar a face a quente do refratário. Tais efeitos de alteração são comuns em todos os tipos de refratários e enfatizam o papel da porosidade na degradação de refratários. Para refratários expostos a condições adversas, portanto, é preferível escolher um produto com uma porosidade média, próxima do limite inferior da faixa de porosidades. Quanto menor a possibilidade das espécies reativas penetrarem no refratário, maior a durabilidade esperada para o refratário, contanto que não ocorram outras complicações.

O método de fabricação de materiais cerâmicos (sinterização) caracteriza-se por produzir estruturas contendo poros. Estes poros desempenham papel importante. Em algumas ocasiões, os poros são desejáveis. Por exemplo, poros devem existir em azulejos para promover sua fixação às paredes através do cimento. Em outras estruturas, como materiais refratários, os poros promovem apenas a queda da resistência mecânica. Em decorrência da existência de poros, a

densidade dos materiais e os métodos usados para sua determinação devem levar em consideração este fator.

Uma estrutura contendo poros é constituída por uma fração sólida, que pode consistir de uma ou de várias fases e de espaços vazios, os poros. Estes poros podem ou não estar em contato com a superfície do material. Ou seja, eles podem ter conexão com a superfície. Isto é importante, pois poros conectados com a superfície são condutores de material entre o interior e o exterior da estrutura. Por exemplo, a umidade pode ser conduzida para o interior da estrutura e dissolver a fase sólida. Este é um problema relacionado a uma falha em produtos de cerâmica vermelha denominada eflorescência (RICHERSON, 1992).

As figuras 2.1 e 2.2 ilustram uma estrutura na qual são vistas a fase sólida e as porosidades aberta e fechada. Poros conectados à superfície são mais prejudiciais à resistência mecânica, visto que muitas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais. Os poros conectados com a superfície são denominados abertos. Poros não conectados com a superfície são denominados fechados, mesmo que eles sejam conectados internamente. Poros fechados podem ser causados pelo fechamento de poros abertos, devido à evolução da sinterização, ou podem ser causados pelo aumento dos gases da fase sólida, ou seja, gases que não conseguem sair da estrutura. Estes últimos tendem a assumir forma esférica (RICHERSON, 1992).

No decorrer da sinterização, a porosidade, que no início era toda praticamente aberta, vai diminuindo de volume e certas conexões entre poros desaparecem. Os poros vão se isolando. A conexão com o exterior da estrutura tende a desaparecer. Os últimos poros são fechados, ou seja, uma estrutura que não aparenta poros na superfície pode possuir uma quantidade significativa de poros fechados.

A importância da porosidade para alguns produtos cerâmicos é representada através de determinados parâmetros, como a absorção de água. Quando em contato com líquidos, a estrutura do material cerâmico tende a absorvê-los devido a forças de capilaridade. A absorção de água é definida como o ganho percentual de massa que tem a amostra, quando a mesma absorve o máximo de água. Portanto, sua determinação é feita medindo-se o peso da amostra seca e em seguida mergulhando-a em água por certo tempo. Neste

período, a água inunda os poros abertos. A amostra é suspensa e a água que escorre em sua superfície é seca por pano úmido. Supõe-se que toda a água nos poros abertos permanece na estrutura.



Figura 2.1 - Amostra contendo poros abertos e fechados (RICHERSON, 1992).

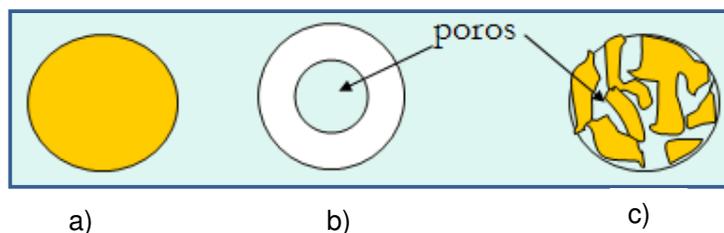


Figura 2.2 - Efeito dos poros nas partículas: a) Partícula densa, isenta de poros; b) Partícula com poro interno fechado; c) Partícula com poros abertos.

Fonte: Unesp. Campus de Ilha Solteira. Professora Dra. Mônica Pinto Barbosa.

Segundo Cavalcante et al (2004), poros esféricos são resultantes provavelmente do aprisionamento de gases no último estágio de sinterização; poros grandes podem apresentar morfologia irregular, que surgem devido a uma má prensagem (Beltran et al, 1996); descontinuidades em torno de grandes partículas são resultantes de tensões residuais entre as fases presentes. Dessa forma, alguns defeitos podem surgir em decorrência desses poros durante os estágios finais de sinterização.

2.2.2 ENSAIO DE CONE PIROMETRICO EQUIVALENTE (PCE)

O ensaio de cone pirométrico equivalente (PCE) fornece uma indicação da refratariedade do material, isto é, a habilidade do material permanecer em altas temperaturas sem sofrer deformações apreciáveis sob condições de processo. No entanto, o método é aplicado principalmente para materiais contendo sílica e alumina em sua estrutura (REFRACTORIES MANUAL, 1994).

Os cones pirométricos são peças feitas com várias misturas de óxidos minerais. Destinam-se a supervisão e ao controle de queima na indústria cerâmica. Desenvolvidos inicialmente pelo Professor Seger em 1886 e introduzidos na indústria cerâmica, não tiveram até hoje sua importância diminuída pelas modernas técnicas de medição e regulação (REFRACTORIES MANUAL, 1994).

Para isto, é fabricada, por um procedimento perfeitamente especificado, uma pequena pirâmide de base triangular (“cone”) com o material a ser ensaiado finamente moído. O cone pirométrico padrão é feito utilizando-se água, argila seca moída em malha 200 mesh, um tipo de refratário moído (argila refratária a base de sílica e alumina), caulim seco e dispersante (poliacrilato de amônia).

Trata-se de um procedimento simples, mas muito preciso, onde o número do cone corresponde a uma determinada temperatura. O ensaio é aplicado tanto a produtos acabados como a matérias primas. Pode ser utilizado para determinar a temperatura de fusão quando é atingido o tratamento térmico desejado em um produto cerâmico, para verificar a uniformidade de condições em diferentes pontos de um forno, e também para determinar a refratariedade relativa de materiais e produtos cerâmicos. São produzidos no Brasil pela BRASCONE Ltda, sendo utilizados pela grande maioria em indústrias cerâmicas nacionais.

Os cones pirométricos são numerados conforme a intensidade de queima desejada e os números são adotados pela BRASCONE, bem como as temperaturas de queda correspondentes dos cones, foram baseados nos cones pirométricos americanos, que no passado tiveram uso mais difundido no Brasil.

• MONTAGEM DOS CONES PIROMÉTRICOS

Um cone de formas padronizadas é preparado a partir do material a ser testado. Este cone de teste é aquecido juntamente com um conjunto de cones padrão, numa atmosfera de oxigênio a uma taxa especificada. Cada cone padrão funde a uma temperatura determinada. O propósito do teste é identificar a temperatura na qual a ponta do cone de teste se encurva, ou seja, a temperatura limite de utilização do material como refratário. A curvatura da ponta é comparada com a dos cones padrão. O cone padrão cujo comportamento for mais similar ao do cone testado dá a temperatura correspondente. O ensaio de cones pirométricos pode ser afetado pela presença de impurezas do material, tais como ferro e metais alcalinos, que reduzem o valor do cone pirométrico, porque atuam como fundentes.

O “cone” padrão é colocado sobre uma base e introduzido num forno, também padronizado. Sobre a mesma base são colocados os cones padrão (figura 2.3), que são adquiridos no comércio, existindo diversos fornecedores, mas todos baseados no sistema Seger, com várias modificações. Depois de um determinado ciclo térmico e esfriado o forno, é extraída a base e comparado o comportamento do cone em exame com os padrões. É determinada assim a temperatura à qual o cone começa a amolecer, depois se inclina, toca a base e finalmente chega a fundir.

Os cones pirométricos na sua utilização devem ser montados em uma base que resista sem deformação às condições do forno e devem ser montados sempre da mesma forma. A inclinação deve ser tal que resulte um ângulo de 82° , entre a horizontal e a face que leva o número de cone; a ponta do cone deverá ficar a 5 cm da superfície da base de montagem (BRASCONE: Indústria e Comércio LTDA).

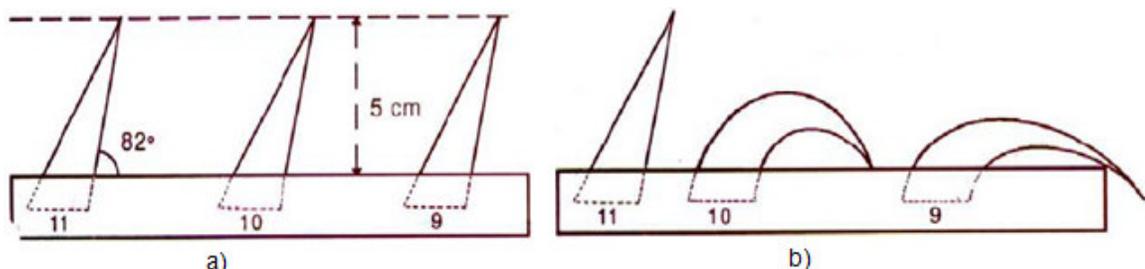


Figura 2.3 - Montagem dos cones de fusão: a) Início do procedimento; b) Final do procedimento. Fonte: Brascone: Indústria e Comércio de Cones Pirométricos Ltda.

Ao ser atingido um determinado grau de tratamento térmico os cones se deformam e o momento em que a ponta do cone toca a base é considerado o ponto final de amolecimento do cone ou refratariedade do material.

2.2.3 MÓDULO DE RUPTURA (MOR)

O módulo de ruptura está relacionado tanto com a porosidade total do corpo cerâmico, como com a distribuição granulométrica, quantidade de fases cristalinas presentes e da microestrutura do mesmo. Este ensaio permite, então, avaliar o resultado da operação de conformação. Composição, densidade a verde e após queima são parâmetros que determinam o valor final da resistência à flexão.

De uma maneira geral, os materiais cerâmicos são frágeis, porque apresentam deformações em temperatura ambiente que raramente excedem 1%. Foi comprovado de forma experimental que a fratura se inicia a partir de trincas existentes dentro do material, que podem ter sido geradas durante a realização de ensaios ou etapas de processamento. De acordo com o tipo e fratura presente, os materiais podem ser classificados em (AMORÓS, 2001):

- Frágil puro – A fratura se origina a partir de trincas preexistentes na peça. A deformação máxima antes da ruptura é de aproximadamente 0,1%;
- Semi-frágil – A fratura se origina a partir de trincas produzidas ou ampliadas durante o ensaio, existindo uma deformação crítica na faixa de 0,1 a 1,0%;
- Dúctil – Neste caso a deformação crítica é superior a 1% produzindo um fluxo plástico, seguido de uma fratura do tipo frágil.

O módulo de ruptura é uma medida à temperatura ambiente da resistência à ruptura à flexão transversal de um refratário, expresso em MPa.

O módulo de resistência à flexão representa a resistência de um corpo de prova cerâmico quando submetido a uma força aplicada linearmente em sua região central, com intensidade progressiva e de velocidade constante. O valor do módulo de ruptura por flexão depende estritamente do nível de compactação atingido e, portanto, depende do valor da pressão específica gerada durante a prensagem.

2.3 MATÉRIAS PRIMAS PARA USO EM REFRAATÓRIOS

Existem poucos elementos químicos cujos compostos possuem um elevado ponto de fusão que se encontram na crosta terrestre e com suficiente abundância para a sua utilização na fabricação de refratários.

Estes elementos são: silício, alumínio, magnésio, cálcio, cromo, zircônio e carbono. Entretanto, muitos deste se encontram em depósitos de suficiente pureza, o que facilita sua utilização direta. Entre estes se destacam as argilas (Si, Al), rochas (Si), magnésita (Mg), dolomita (Mg, Ca), cromita (Cr, Fe, Al) e minerais de zircônio. O carbono se obtém de carvão mineral, petróleo e grafite natural. Na maioria das vezes os materiais para refratários podem ser obtidos através de tratamentos químicos e entre eles se destaca a obtenção de magnésia da água do mar e a alumina a partir da bauxita (NORTON, 1979).

Portanto, a tabela 2.1 mostra a classificação de alguns elementos dos refratários quanto à composição química (HOWANSKI, 2006):

Tabela 2.1 – Classificação dos refratários em função da composição química.

CLASSIFICAÇÃO DOS REFRAATÓRIOS	EXEMPLOS
Ácido , que apresentam algum grau de combinação com refratários básicos;	Sílica, Semi-sílica, aluminossilicato;
Neutro , consistem de óxidos metálicos que resistem à ação de bases;	Magnesita, cromita-magnesita, Magnesita-cromita, dolomita;
Básicos	Magnésia, magnésia-cromo, magnésia-dolomita, magnésia-carbono, cromo, cromo-magnesita, dolomita, forsterita, espinélio;
Especiais	Carbeto de silício, carbetos metálicos grafita pura, grafita.

Tijolos de magnesita são feitos de magnesita calcinada até ficar inerte, na temperatura de 1600°C, para alcançar uma porosidade de 20%. Tijolos feitos com cromita são queimados em condições que dão uma porosidade aproximada de 18%. Esses dois tipos de tijolos refratários são ligados quimicamente sem queima para alguns usos (NORTON, 1973).

Os refratários básicos ricos em periclásio, ou magnesita (MgO), podem conter compostos de cálcio, cromo e ferro. A presença de sílica é prejudicial ao desempenho desses materiais a altas temperaturas. São especialmente resistentes ao ataque por escórias que contêm concentrações elevadas de MgO e CaO, e encontram-se em extensa aplicação em fornos de soleira aberta usados para fabricação de aços (CALLISTER JR, 2002).

Dentre os óxidos especiais, destaca-se o Al_2O_3 como sendo o mais importante. Todavia corpos não porosos de magnésia, zircônia estabilizada e berília são usados em pequenas quantidades em cadinhos para fusão e outros materiais de laboratório. O berílio é extremamente tóxico e deve ser fabricado somente em condições com proteção adequada (NORTON, 1973).

Os refratários especiais consistem em óxidos de alta pureza, no qual muitos são produzidos com pouca porosidade. Alguns exemplos foram descritos na tabela 2.1. O carbono e a grafita são muito refratários, porém encontram-se em aplicação muito limitada devido a sua suscetibilidade a oxidação quando expostos a temperaturas superiores a aproximadamente 800°C, e por sua vez são bastante caros (CALLISTER JR, 2002).

Outros corpos cerâmicos de interesse contêm carbetos, nitretos, sulfetos, silicetos e boretos. Muitos desses compostos são extremamente refratários, porém são facilmente oxidáveis. O carbeto de silício é uma exceção, sendo usado em grandes quantidades em revestimentos de fornos e tijolos refratários, além de abrasivos. (NORTON, 1973).

2.3.1 REFRAATÁRIO DE ALTA ALUMINA

Os refratários de alta alumina são bastante usados em fornos para produção de cimento e cal, também em algumas coberturas como em fornos elétricos de fusão de aço. Esses refratários contêm entre 50 a 99% de alumina e são classificados de acordo com o teor de alumina no refratário. A alumina (óxido de alumínio) é um exemplo de material refratário usado em revestimentos de fornos de altas temperaturas (cerca de 2000 °C) mantendo praticamente todas as suas características isolantes (NEDOCHETKO et al, 2006)

Compreendem também o grupo dos refratários de mulita na faixa de 56 - 79% em alumina. São conformados por prensagem e sinterizados de acordo com a necessidade da aplicação. Utilizados em temperaturas mais elevadas que as argilas comuns numa aplicação de até 1900°C.

Estes refratários têm como principais aplicações os fornos rotativos para fabricação de cimento, fornos para cal, superestrutura de fornos de vidraria, câmara de combustão, fornos de tratamento térmico e reaquecimento, caldeiras, fornos de indução de metais ferrosos e não ferrosos.

2.3.2 REFRAATÁRIO DE SÍLICA

O principal componente para a produção desses refratários, algumas vezes chamados de refratários ácidos, é a sílica, com teor não inferior a 93%. Esses materiais, bastante conhecidos pela sua capacidade de suportar cargas a altas temperaturas, são comumente utilizados nos tetos em arco de fornos para fabricação de aços e vidros; podendo resistir até 1650°C (CALLISTER JR, 2002).

Refratários de sílica são utilizados em telhados de fornos ou estruturas similares que requerem alta resistência.

Tijolos de sílica são feitos de quartzito (gânister) com 2% de cal como ligante. A queima é feita por um longo período (2 a 3 dias) entre 1500 a 1550°C para efetuar a conversão tão completa quanto possível do quartzo a cristobalita e tridimita. Os refratários ácidos de sílica vem sendo substituídos por refratários básicos em siderúrgicas. (NISHIKAWA, 1984).

2.3.3 REFRAATÁRIO SÍLICO-ALUMINOSO

Os refratários sílico-aluminosos têm como componentes essenciais os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , cujo teor de sílica varia entre 15 a 46%; a relação recíproca dos mesmos determina o caráter químico do produto, com a predominância de SiO_2 , são de caráter ácido; quando Al_2O_3 é majoritário, são chamados de básicos. Todos os óxidos além dos citados são considerados impurezas nas matérias primas, em especial o Fe_2O_3 que é um componente indesejável (DAL BÓ, 2007).

A refratariedade dos sílico-aluminosos é influenciada principalmente pelo teor de Al_2O_3 , como também pela porcentagem total de fundentes nos componentes. Com o aumento do teor de Al_2O_3 nos produtos refratários sílico-aluminosos, aumentam a refratariedade e a temperatura de amolecimento dos mesmos. No entanto, estas propriedades não dependem apenas do teor de Al_2O_3 , mas também do teor total dos fundentes e parcialmente do caráter químico (MARI, 1998).

Os sílico-aluminosos são fabricados a partir de argilas refratárias e empregados principalmente em fornos de aquecimento para laminações e forjaria, alto-fornos, panelas de aço, chaminés, fornos para cimento, vidro e caldeiras, entre outras.

O diagrama de equilíbrio de fase alumina-silica (figura 2.4) indica a larga faixa de proporções nas quais a sílica e a alumina pode ser combinada e tendo estabilidade com relação a fusão e desenvolvimento de fases líquidas às altas temperaturas. Sílica e alumina têm pontos de fusão de 1723°C e 2050°C , respectivamente, e os dois materiais podem ser usados como óxidos refratários individualmente (MARI, 1998).

A temperatura mais baixa na qual a fusão acontece no sistema alumina-silica é de 1595°C . Isto corresponde à mistura de 5,55% de Al_2O_3 e 94,5% de sílica, que é a composição eutética. Outro eutético entre mulita e alumina acontece quando o conteúdo de alumina é 77,4% mas, essa temperatura eutética é de 1840°C .

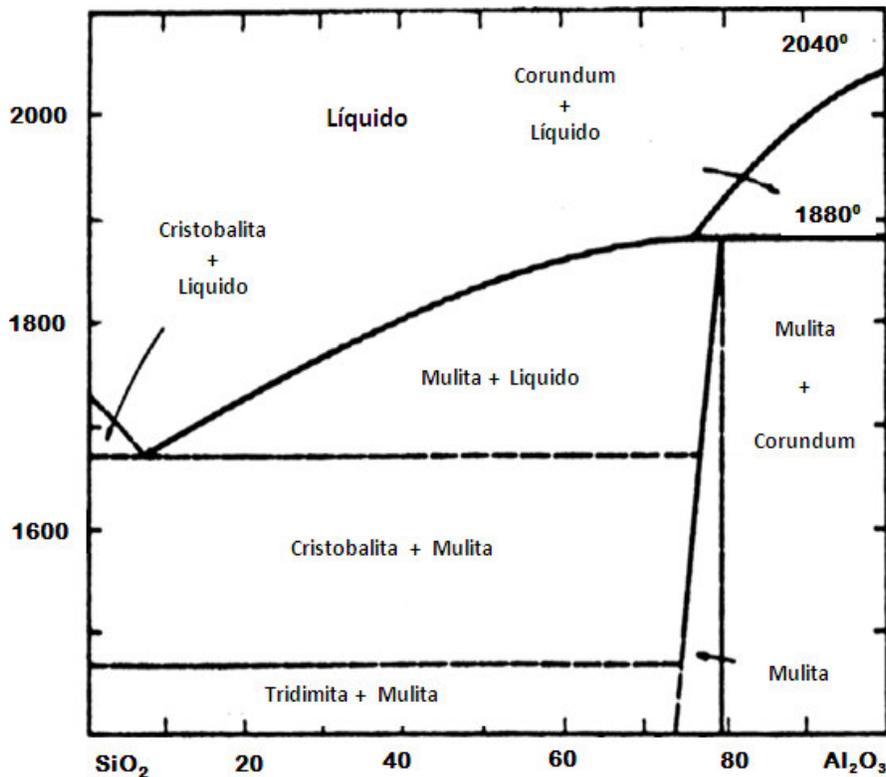


Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio de fases alumina - sílica (LEVIN et al, 1974).

A maior quantidade de refratários em uso hoje é feita primariamente a partir de composições do sistema alumina-sílica. Portanto, nos diagramas de equilíbrio de uma fase é possível localizar a composição de uma larga proporção de refratários comerciais e teoricamente prever seu comportamento à medida que as temperaturas vão aumentando. Porém, deve ser reconhecido que os diagramas de fase estão baseados em materiais puros e aplicados em condições de equilíbrio. Tais condições não existem na manufatura de refratários quando eles são inicialmente queimados ou quando eles são postos em serviço. Além disso, os diagramas de fase não fornecem nenhuma informação da viscosidade das fases fundidas ou das velocidades às quais a reação acontece. Porém, quando suplementados com outras informações, os diagramas de equilíbrio de fase são importantes na produção e entendimento do comportamento de refratários.

Os refratários de alumina-silica possuem compostos secundários que podem ser considerados impurezas. Quantidades relativamente pequenas de outros óxidos, particularmente Na₂O e K₂O, podem abaixar grandemente a temperatura à qual a formação de fundido acontece. Outras impurezas comuns são

CaO, MgO, TiO₂, e os óxidos de ferro. Tais impurezas podem ser introduzidas a partir dos minerais que estão associados com as matérias primas a partir das quais os refratários de alumina sílica são feitos (SCHACHT, 2004).

2.4 RECICLAGEM DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A reciclagem é um processo de transformação de materiais previamente separados para posterior utilização, envolvendo economia de energia, no qual o resíduo que seria jogado fora é usado novamente como matéria prima.

Um dos grandes desafios do século XXI é a eliminação de resíduos industriais provenientes das empresas mineradoras. Pesquisas sobre reciclagem de resíduos vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo. As razões que motivam esses países em geral são: esgotamento das matérias-primas não renováveis, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes, redução de custos, melhoria da saúde e segurança da população.

Conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento (2010), 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 600 mil toneladas, cerca de 22%, recebem tratamento adequado. Os 78% restantes são depositados indevidamente em lixões, sem qualquer tipo de tratamento, criando um passivo ambiental de R\$ 5 bilhões na última década que cresce R\$ 0,5 milhão a cada ano. Dos resíduos industriais tratados adequadamente, 72% vão para aterros, 4% são incinerados e os 24% restantes são co-processados (ou seja, transformam-se, por meio de queima, em parte de matéria-prima para a fabricação de cimento) (ABETRE, 2006).

Os centros de pesquisa em cerâmica estão analisando vários tipos de resíduo misturados à argila, tais como, pó de granito, lama da estação de tratamento de água, escória de siderurgia, pó de vidro de vasilhame, cinzas de carvão mineral, resíduo sólido de indústria têxtil, cinza de bagaço de cana-de-açúcar, areia de fundição, resíduos sólidos da indústria de galvanização, cinza de lenha de eucalipto, casca de ovo, minério de ferro, entre outros (SOUZA et al, 2006).

A reciclagem do alumínio é uma importante atividade industrial responsável pelo suprimento de cerca de 30% do alumínio comercializado no Brasil atualmente.

Os resíduos industriais são geralmente dispostos em locais distantes da área industrial, não havendo preocupação por parte dos geradores quanto a adequabilidade do seu destino final. Dessa forma, os resíduos são recuperados através de uma série de operações, permitindo que materiais já processados sejam aproveitados como matéria prima no processo gerador ou em outros processos.

2.4.1 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, através da NBR 10.004:2004 define que os resíduos são *“resíduos no estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”*.

Entretanto, os resíduos sólidos podem ser classificados quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, excluindo-se desta norma os resíduos radioativos.

Os riscos potenciais ao meio ambiente dividem-se em:

- **Resíduos Classe I – Perigosos:**

Resíduos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública ou efeitos adversos ao meio ambiente. São exemplos de lixo classe I, as baterias e produtos químicos que geram um forte impacto sobre o meio ambiente;

- **Resíduos Classe II – Não Inertes:**

Resíduos que não se enquadram na Classe I – perigosos ou Classe III – inertes. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;

- **Resíduos Classe III – Inertes:**

Resíduos que não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas significativas a ponto de acarretar risco à saúde e ao meio ambiente (restos de construção, vidros, certos plásticos e borrachas de difícil decomposição).

A borra de alumínio é um resíduo industrial de classe I, pois os efeitos do alumínio no organismo humano vão desde anemia por deficiência de ferro a intoxicação crônica (AMBIENTE BRASIL, 2010). Segundo a norma NBR 10.004/2004, os materiais classificados neste grupo devem ser tratados adequadamente e destinados em locais próprios. Para o recebimento deste tipo de resíduo, os aterros industriais devem conter mantas impermeáveis e camadas a fim de proteger o solo e a água da contaminação.

2.5 PROCESSO DE OBTENÇÃO PARA AS BORRAS DE ALUMÍNIO

O principal minério para produção de alumínio é a bauxita, disponível em quantidade quase ilimitada em todo o mundo, sendo formada basicamente por óxidos de alumínio hidratado contendo óxido de ferro, entre outras impurezas.

O método mais econômico para o seu desenvolvimento é baseado no processo Bayer de refinamento do alumínio, onde após o aquecimento da matéria prima em soda cáustica (a 170°C em autoclave sob pressão de 5-7 atm em soda cáustica) e dissolução do alumínio, ocorre a separação de Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e outros resíduos insolúveis. Segue então a precipitação do hidróxido de alumínio pela mudança de pH através da passagem de CO_2 pela solução. Em seguida, o hidróxido de alumínio formado é aquecido a 1200°C para a formação de α -alumina (DORRE, 1984). A alumina obtida tem diâmetro médio de partícula que varia de 40 a 100 μm , tendo como impurezas em torno de 0,3% de Na_2O e 0,01% de SiO_2 , sendo possível obter Al_2O_3 com maior grau de pureza (até 99,6%).

No processo eletrolítico o óxido de alumínio (p.f. 2000°C) é dissolvido em criolita fundida (Na_3AlF_6) (fundente) e transformado em metal por eletrólise. Este processo de produção de alumínio primário foi patenteado há mais de cem anos e ainda é, praticamente, o único método utilizado em escala industrial (COLOMBRINI & SPADACCIA, 1989).

O resíduo (borra) desse processo ainda é rico em alumínio metálico, mas é considerado escória para a indústria primária. A indústria secundária da reciclagem trata esse resíduo junto com sucatas de alumínio, como cavacos e latas de cerveja, refrigerante e outras bebidas.

Outro tipo de resíduo menos rico em alumínio surge da atividade da indústria secundária, que é tratado na indústria terciária. O resíduo, chamado de borra preta é então moído e lavado para separar a parte metálica ainda existente. O problema desse procedimento é a poluição geralmente direcionada para lagoas usadas pela indústria terciária em dois momentos: na hora da lavagem e depois como depósito da água usada, o efluente.

Ao entrar em contato com a água, o resíduo gera calor e, além da solução ficar bastante quente, libera dois gases tóxicos, o metano e o hidróxido de amônio. O hidróxido de amônio provoca a morte de peixes e de plantas aquáticas. Além disso, os gases existentes desequilibram o ambiente aquático - sejam lagoas próximas ao local de estocagem da escória, rios e lençóis d'água subterrâneos.

O alumínio recuperado volta para o processo de produção e o resíduo sólido fica estocado, muitas vezes, no próprio terreno da empresa, a céu aberto e no solo nu, sem ao menos uma lona para impermeabilização. Os elementos químicos desse material se infiltram no subsolo, contaminando as águas subterrâneas. A degradação é ainda maior quando chove, porque a água solubiliza as substâncias químicas presentes no resíduo.

A formação do óxido de alumínio (Al_2O_3) é fortemente exotérmica e tanto a cinética de reação como a espessura da camada oxidada dependem da temperatura e da presença de certos elementos que influem na taxa de difusão do alumínio para a camada do óxido (CARVALHO, 1991). Elementos como: cobre, ferro, manganês e silício na mistura em fusão não influem muito na formação do óxido, mas zinco, magnésio, cálcio e sódio podem acelerar o processo de oxidação (DROUZY & RICHARD, 1974).

A figura 2.5 mostra o processo de obtenção para as borras de alumínio.

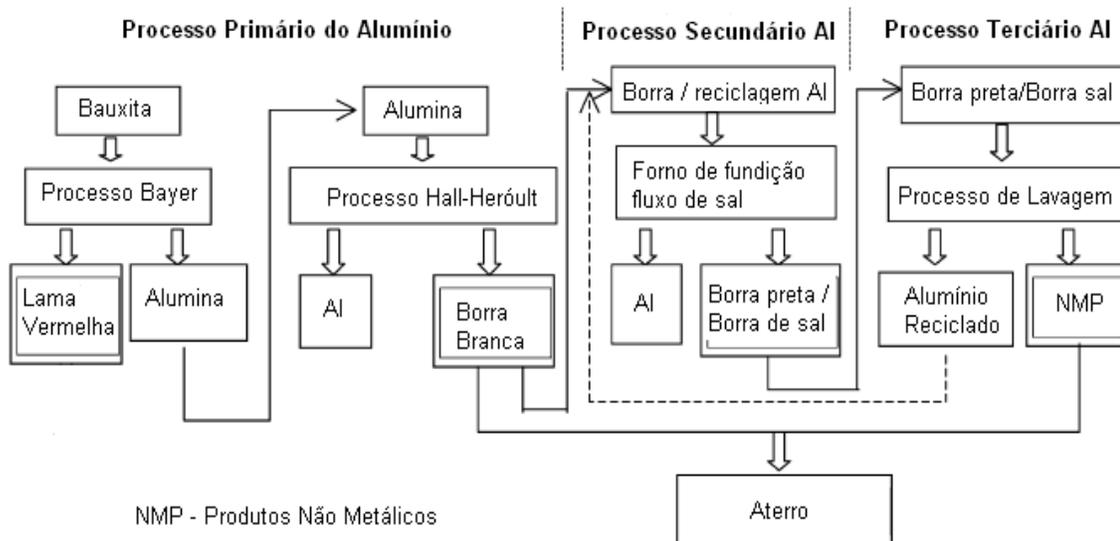


Figura 2.5 - Processo de obtenção para as borras de alumínio (SHINZATO, 2004).

A prática desse processo requer o uso de sais de cobertura para proteção do metal contra oxidação, o que resulta na geração de um subproduto contendo óxido de alumínio e sais adicionados, denominado borra preta (SHINZATO, 2004).

As escórias originadas a partir de refusões de escórias de alumínio com fluxos salinos de NaCl/KCl, além de concentrações significativas em alumina (Al_2O_3), apresentam espinélio (MgAl_2O_4) (levando em consideração pequenas quantidades de óxido de magnésio (MgO)), além de quartzo (SiO_2), e alguns constituintes dos sais (Tenório *et al*, 1995).

A borra ou escória na indústria do alumínio é classificada em dois tipos: borra branca (“white dross”) e borra preta (“black dross”), conforme a tabela 2.2:

Tabela 2.2 – Composição Química dos principais tipos de escória.

Tipo de borra	% de Alumínio	% de óxidos	% de sais
Borra Branca	25 - 80	20-85	0-1
Borra Preta	7-50	30-50	30-50
Borra Salina	3-10	20-60	20-80

Fonte: Guidelines and Definitions. By-Products of Aluminium melting process.

A borra branca (*white dross*) é uma mistura de óxido de alumínio e alumínio metálico com conteúdo metálico variando de 25 a 80%, e é gerada durante a fusão do alumínio primário, no transporte de alumínio das cubas eletrolíticas para cadinhos/ fornos, e na fundição de alumínio primário, de resíduos extremamente puros, e apresenta um teor de até 70% de alumínio. Nesse caso, o fundente é quase inexistente e a cor da borra escumada é cinza ou branca (metálica) (TENÓRIO, 2001); (SHINZATO, 2004).

A borra preta (*black dross*) é produzida na fundição secundária, utilizando fornos de revérbero, que utilizam pequenas quantidades de sais como camada protetora à oxidação e também com o objetivo de eliminar inclusões no metal líquido. Os fundentes são compostos de misturas de cloretos de sódio e potássio, podendo ainda conter pequenas quantidades de fluoretos. Em elevadas temperaturas, ocorre a volatilização de impurezas onde o fundente torna-se escuro. Este resíduo é rico em sal (50 a 70%). Portanto, a borra preta é uma mistura de óxido de alumínio, alumínio metálico (7 a 50%) e mistura salina (30 a 50%) (SHINZATO, 2004).

A borra salina (*salt cake*) é uma mistura de óxido de alumínio, alumínio metálico e grande quantidade de sais, e é gerada em fornos rotativo/estacionários que utilizam sais como camada protetora/fundente, com conteúdo metálico variando de 3 a 10%.

2.6 INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA CERÂMICA

O uso de resíduos da indústria cerâmica está sendo largamente utilizado para produção de novos produtos cerâmicos, conseguindo assim aproveitar ao máximo o potencial destes materiais, evitando que sejam descartados inadequadamente no meio ambiente (HEATLEY, 1995); (ECONOMIDES et al, 1988).

A qualidade do produto cerâmico pode ser influenciada pela utilização de resíduos oriundos de diversos processos industriais. O emprego de resíduos na indústria cerâmica para produção de materiais refratários pode se justificar pela necessidade da preservação ambiental planeta.

Existe uma preocupação no mundo inteiro em se evitar a contaminação ambiental, na maioria das vezes, proveniente de processos industriais. Estes eventos prejudiciais continuam acontecendo, principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes. Ao longo das décadas, a atividade industrial tem produzido resíduos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente.

Dessa forma, as instituições de pesquisa estão desenvolvendo estudos sobre várias técnicas que viabilizem a reutilização de resíduos provenientes de vários setores industriais e suas linhas de reuso que garantam a qualidade técnica dos produtos finais a custos inferiores aos produzidos de maneira convencional (AMBIENTE BRASIL, 2010).

Em função deste panorama, muitos estudos têm sido realizados buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais (HEATLEY, 1995), (TERRAS et al, 1999).

São diversos os problemas causados pela presença de áreas contaminadas pelos resíduos industriais, e estes vão desde a restrição do uso e ocupação com conseqüente redução do valor imobiliário do local e seu entorno, até o comprometimento da saúde pública e ecossistemas locais.

Geralmente os resíduos são recuperados através de uma série de operações, que permitem que materiais já processados sejam aproveitados como matéria prima no processo gerador ou em outros processos.

Os resíduos industriais (figura 2.6) são geralmente afastados da área industrial, não havendo preocupação por parte dos geradores quanto a adequabilidade do seu destino final.



Figura 2.6 - Descarte de borra de alumínio.

Fonte: www.cetesb.sp.gov.br/.../descarte/cenarios_b.asp

Os resíduos são geralmente dispostos clandestinamente, de maneira inadequada em leitos de rios, margens de ruas e estradas das periferias e terrenos baldios. Entretanto, o reaproveitamento dos resíduos, é praticamente restrito, no que se refere a sua utilização como matéria prima no desenvolvimento de novos produtos. Esse fato ocorre, devido a falta de conhecimento do potencial dos mesmos, pois estes deveriam ser vistos como fontes de matérias primas de grande utilidade para as indústrias.

2.7 MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA

Um material compósito pode ser definido como uma combinação de materiais com propriedades dissimilares, com o objetivo de se obter propriedades particulares e superiores às dos componentes isolados. Um material compósito

apresenta, no mínimo, dois componentes: matriz (fase contínua) e reforço (fase reforço).

Um dos principais fatores para um bom desempenho, que entra na avaliação de um compósito é a presença de uma região de interface entre a matriz e o reforço (CHAWLA, 1993).

Materiais compósitos são desenvolvidos com o intuito de melhorar as propriedades de cada um dos componentes individuais. Normalmente a adição de uma carga de reforço vem a melhorar as propriedades da matriz ou fase que está em maior quantidade (BENGTSSON, 2005).

Nos materiais compósitos, o volume, a distribuição uniforme do reforço e a boa incorporação das partículas cerâmicas pela matriz são os requisitos mais importantes para o controle das propriedades mecânicas. A boa interação entre a matriz e o reforço pode ser garantida pela criação de uma interface entre ambos que possa adequar a rigidez do reforço com a ductilidade da matriz.

Um compósito estrutural é um sistema material constituído de duas ou mais fases na escala macroscópica, cujo desempenho mecânico e propriedades são escolhidas para que os materiais constituintes atuem independentemente. Uma destas fases normalmente é descontínua, rígida, e mais forte, e esta fase é chamada reforço, enquanto que a fase mais fraca é contínua e chamada matriz. Algumas vezes, por causa da interação química ou outros efeitos de processo, uma fase adicional, chamada interface, existe entre o reforço e a matriz (AMATEAU, 1998).

Os compósitos cerâmica/cerâmica apresentam um grande potencial de aplicação na indústria de refratários. Também, por apresentarem grande quantidade de óxidos refratários, são de fácil reprocessamento, com ótimas possibilidades de reciclagem.

Os compósitos de uma maneira geral, apresentam-se como um atrativo tecnológico crescente, devido à possibilidade na combinação de suas propriedades, sejam nas combinações de materiais, metálicos, poliméricos ou cerâmicos, resultando assim em propriedades superiores as dos materiais individuais. A composição dos materiais é decidida de acordo com a necessidade da estrutura e a relativa importância de várias propriedades e principalmente de acordo com a sua aplicação específica.

Compósitos de matriz de alumínio apresentam grande interesse de aplicação devido às suas propriedades como, elevada resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, resistência à abrasão e estabilidade térmica. A densidade e a resistência mecânica do compósito estão entre as propriedades mais importantes para aplicações estruturais, exigindo do reforço um alto módulo e baixa densidade, que são propriedades exibidas pelos materiais cerâmicos.

Os processos de fabricação de compósitos reforçados por partículas podem apresentar dificuldades de elaboração relativas à baixa dispersão do reforço, além do alto custo. A elaboração de um material compósito através da combinação de diferentes processos, com controle de temperatura para incorporação do reforço, surge como uma alternativa de baixo custo e justifica-se pela alta qualidade do produto final.

As propriedades de um material compósito dependem das propriedades dos constituintes, geometria e distribuição das fases. Um dos mais importantes parâmetros é a fração volumétrica (ou peso) do reforço ou a taxa de volume do reforço. A distribuição do reforço determina a homogeneidade ou uniformidade do sistema material. Quanto menos uniforme é a distribuição do reforço mais heterogêneo é o material e mais alta é a probabilidade de falha nas áreas mais fracas.

2.8 TIPO E CARACTERÍSTICA DAS CARGAS INORGÂNICAS

As características das cargas que podem exercer maior influência nas propriedades dos materiais cerâmicos são: a composição química e mineralógica, o tamanho e a forma das partículas.

As características de superfície da carga em contato com a matriz é um parâmetro fundamental no processo de interação entre as fases. A natureza de uma carga inorgânica impõe propriedades intrínsecas a superfície da partícula (energia livre de superfície, molhabilidade, presença de grupos hidroxilas, entre outras) e por conseqüência influencia a qualidade de ligação entre a matriz e a carga.

Além da boa adesão, compatibilidade e satisfatório acoplamento mecânico, devido as tensões produzidas na contração da matriz, é necessário considerar que a superfície de uma carga pode conter asperezas, que o estado de conformação da matriz pode ser diferente na interface e que várias imperfeições e gradientes de tensão ou singularidade podem existir na região interfacial (MANSON, 1985).

A composição química e mineralógica são muito importantes, já que elas tem efeito na afinidade com o material cerâmico e sua eficiência em nuclear partículas cristalizáveis.

A concentração de carga é provavelmente uma das principais variáveis a ser considerada quando uma nova carga mineral é avaliada no desempenho de um compósito. Assim, o nível ótimo de carga para cada sistema dependerá dos fatores, tais como: aplicação final do material cerâmico, custos do reforço e da matriz e fração máxima de empacotamento da carga (PAGANO, 1995).

Partícula de reforço em elevadas concentrações na matriz cerâmica, geralmente tem uma grande tendência a formar aglomerados. A proximidade das partículas aumenta o efeito das forças de atração que existem entre elas. Sendo assim, as partículas do reforço, podem não ficar totalmente recobertas pela matriz, gerando uma menor interação entre elas e uma maior concentração de tensão, fragilizando todo o material.

A adesão entre a carga e a matriz afeta fortemente a resistência dos materiais. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do material (HAGE JR, 1989). Portanto, uma boa adesão e compatibilidade são fatores que devem promover melhoramentos na superfície e nas propriedades mecânicas dos materiais. A interação pela interface transfere esforços recebidos pela matriz para a fase dispersa, tendo esta uma importante influência nas propriedades mecânicas dos compósitos.

O desenvolvimento da aplicação de cargas inorgânicas em materiais cerâmicos requer o conhecimento da natureza de interação entre a carga e a matriz e de sua influência nas propriedades mecânicas dos produtos cerâmicos.

Os processos de fabricação de compósitos reforçados por partículas podem apresentar dificuldades de elaboração relativas à baixa dispersão do

reforço, além do alto custo. A elaboração de um material compósito através da combinação de diferentes processos, com controle de temperatura para incorporação do reforço, surge como uma alternativa de baixo custo e justifica-se pela alta qualidade do produto final.

Os materiais cerâmicos podem ser reforçados com materiais de natureza diferente da matriz, dependendo da aplicação e propriedades que se deseja obter. A figura 2.7 apresenta, esquematicamente, os principais tipos de compósitos, que se caracterizam por suportar as folhas, partículas ou fibras, absorver as deformações e conferir resistência quando em compressão.

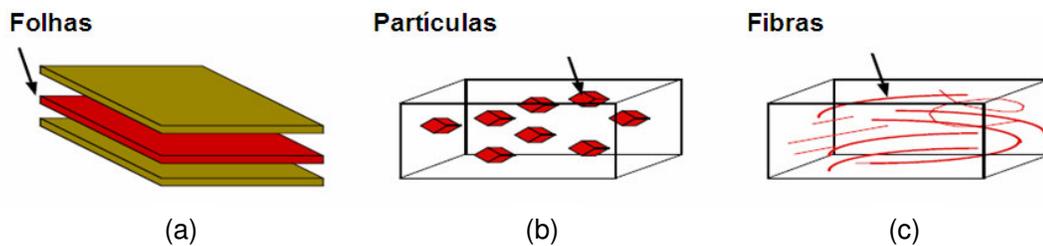


Figura 2.7 - Materiais cerâmicos constituídos de diferentes tipos de reforço: a) folhas; b) partículas; c) fibras. Fonte: MATERIALS TODAY, 2004.

A incorporação de reforços cerâmicos, em diferentes compósitos conduz à melhoria significativa na resistência a flexão, propiciando possibilidades de novas aplicações.

Uma forma muito interessante em utilizar partículas cerâmicas eletrofundidas é a sua incorporação no reaproveitamento de resíduos industriais. A adição deste tipo de carga inorgânica em alguns compósitos poderá resultar em uma redução de custo para o produto final melhorando o desempenho do material em algumas propriedades mecânicas, como resistência à flexão, tração e estabilidade dimensional.

Neste trabalho, serão descritas a seguir as estruturas cristalinas das cargas inorgânicas empregadas no estudo das formulações em diferentes composições tendo a borra de alumínio como componente principal.

A borra de alumínio, por meio de tratamento térmico adequado, é transformada, principalmente em alumina (Al_2O_3). Tem-se, portanto, uma matriz cerâmica, à qual são incorporadas partículas também cerâmicas, a saber: óxido de

alumínio eletrofundido branco do tipo AL-L 280 e mulita eletrofundida branca do tipo TP-325.

2.8.1 ESTRUTURA CRISTALINA DA ALUMINA

Alumina é um material granular branco, corretamente chamado de óxido de alumínio (Al_2O_3). A alumina alfa é a forma mais comum e termodinamicamente mais estável a temperatura ambiente. Esta se destaca pela elevada resistência ao calor, à corrosão e resistência mecânica. Apesar da estabilidade, outras fases metaestáveis são comumente presentes à temperatura ambiente. Estas são chamadas de alumina de transição e são estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície (CASTRO, 2005).

A alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) possui uma estrutura cristalina romboédrica compreendendo uma rede hexagonal (figura 2.8), onde os íons Al^{+3} estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes. As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio (CHAWLA, 1993).

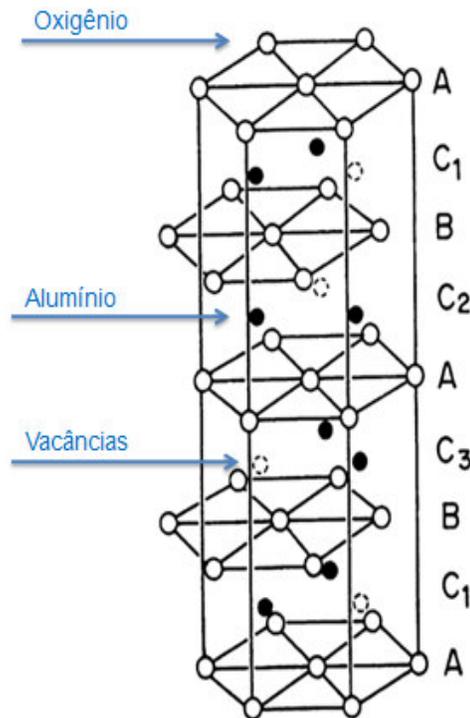


Figura 2.8 - Estrutura Cristalina da Alumina (CHAWLA, 1993).

A alumina possui dois planos de deslizamentos: basal e prismática, que podem ocorrer em temperaturas próximas a 1000°C. A alumina alfa possui notáveis propriedades mecânicas em comparação com outros óxidos cerâmicos. Somente os óxidos de zircônio e de tório são comparáveis na resistência compressiva (GITZEN, 1970).

Algumas propriedades como a alta dureza, resistência ao desgaste, resistência ao ataque químico, resistência à corrosão ao ar e estabilidade termodinâmica, e o fato de manter a resistência em temperaturas altas coloca a alumina como um típico representante da classe das cerâmicas estruturais. Mas a alumina possui limitações como todo material empregado na engenharia.

A alumina é um material que apresenta uma fragilidade grande, tenacidade à fratura baixa (tabela 2.3) e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Seu módulo de elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de 1000°C, onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos (MCCOLM, 1983). A presença de poros é responsável por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5% na porosidade reduz o módulo de Young em aproximadamente 20% (COBLE, 1956), (KNUDSEN, 1962).

Tabela 2.3 - Valores de alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos (MATWEB, 2009), (MATWEB, 2010).

Composto	ρ (g/cm ³)	Ponto de Fusão (°C)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Tenacidade à Fratura K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
Al ₂ O ₃	3,96	2054	370	7,8	3-5
ZrO ₂	5,68(m) / 6,1(t)	2680	250	10	9 (t)
SiO ₂	3,1	2830	420	4,7	4,6
MgO	3,6	2850	210	3,6	3
Mulita	3,2	1850	140	5,3	3-4

*(m - monoclínica; t - tetragonal)

As aluminas calcinadas com quantidade normal de Na₂O são usadas na fabricação de produtos abrasivos e de polimento, porcelanas elétricas, porcelanas de alta resistência mecânica, em fornos, em catalisadores, azulejos e mercadorias

sanitárias. As de baixa quantidade de Na_2O são satisfatórias para uso em cerâmica elétrica e eletrônica. Os baixos níveis de Na_2O destas aluminas provêm de propriedades elétricas e térmicas excelentes e uniformidade de retração, lhes fazendo bons candidatos para “*tape casting*”, velas de ignição, isoladores de alta tensão e outras cerâmicas e substratos eletrônicos complexos (RUBERTO, 2001).

As aluminas têm um grande campo de aplicação industrial. Pode-se destacar por exemplo, as cerâmicas avançadas e com resistência ao desgaste, isolantes elétricos, componentes e substratos eletrônicos e as cerâmicas porosas.

Atualmente novas aplicações despertam o interesse na utilização da alumina e seus derivados, sendo comum o uso como catalisadores e suportes destes. No entanto, diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e aplicações. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 , a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, tais como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. Estudos revelam ainda a existência de pelo menos vinte e quatro fases cristalográficas para aluminas calcinadas livres de águas, entre elas: fases alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi (CASTRO, 2005).

2.8.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA MULITA

A Mulita é um aluminossilicato ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), correspondendo a 71,6% de Al_2O_3 e 28,4% de SiO_2 (SCHACHT, 2004). Portanto, é obtida artificialmente a partir de seus constituintes sílica e alumina, argila e alumina, etc; seja por fusão da mistura em forno elétrico (mulita eletrofundida), seja pela reação em estado sólido (sinterização) (CRUZ, 1979).

A mulita é excelente material refratário apresentando propriedades como baixo coeficiente de expansão térmica ($5,62 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ na faixa de temperatura entre 25 e 1500°C), baixa condutividade térmica ($0,0093 \text{ cal/s/cm}^2/\text{C/cm}$ a 1400°C), baixa reatividade química, resistência a altas temperaturas e a compressão mecânica, alta dureza e tenacidade (KIM et al, 2003); (KANSAL et al, 1997). Seu modo de cristalização permite que seja formada uma massa de grãos interligados,

produz um forte corpo cerâmico com boas resistências à fluência, além de se manter estável até 1850⁰C (SCHACHT, 2004).

A mulita pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal, que dependem da quantidade alumina presente na estrutura (LI & THOMPSON, 1991). A Mulita ortorrômbica possui 60% em mol de Al₂O₃ (3Al₂O₃.2SiO₂), enquanto que a mulita de estrutura tetragonal possui 66,7% em mol de Al₂O₃ (2Al₂O₃.SiO₂), sendo, portanto, mais rica em alumina (JOHNSON et al, 2001).

Os parâmetros de uma cela unitária da mulita de estrutura ortorrômbica (figura 2.9) são iguais a 0,76 nm (a), 0,77 nm (b) e 0,29 nm (c) enquanto que os parâmetros (a) e (b) da cela de mulita tetragonal são iguais (com mesmo valor). Deste modo, é possível diferenciar a mulita de estrutura tetragonal da mulita de estrutura ortorrômbica pela técnica de difração de raios x. O difratograma da mulita ortorrômbica apresenta o desdobramento do pico localizado em 26^o (2θ - CuKα), referente aos planos cristalinos (120) e (210), enquanto que o difratograma de mulita tetragonal apresenta somente um pico em ~26^o (2θ - CuKα) (JOHNSON et al, 2001).

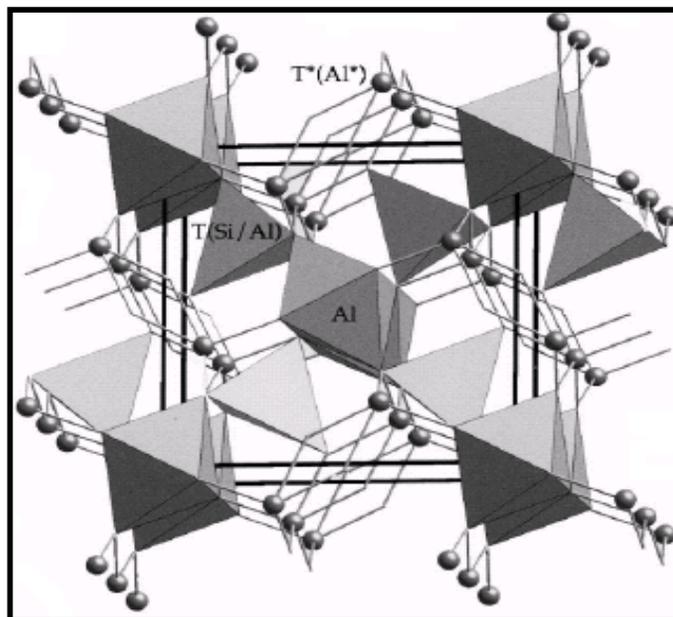


Figura 2.9 - Estrutura cristalina da mulita ortorrômbica (JOHNSON et al, 2001).

Nessa estrutura observa-se que, os átomos de silício e de alumínio estão ordenados em sítios tetraédricos, indicados por T (Si/Al), sendo distribuídos de forma desordenada. Além disso, os átomos de alumínio também são encontrados em sítios octaédricos, indicados por Al, e em sítios tetraédricos indicados por T* (Al*), que correspondem a átomos de alumínio coordenados a sítios vagos de oxigênio (JOHNSON et al, 2001).

2.9 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

O processamento de pós é uma seqüência de atividades que se iniciam com as matérias-primas e prosseguem através da preparação e conformação das peças, concluindo com tratamento térmico e queima das mesmas. Essas etapas vão depender do produto requerido e das propriedades que devem ser desenvolvidas.

2.9.1 MATERIAS PRIMAS

O processo cerâmico geralmente inicia-se com a escolha das matérias-primas cerâmicas. Segundo Richerson (2002), na escolha de um material para a fabricação de um produto cerâmico devem ser considerados os seguintes fatores: pureza, tamanho de partícula, reatividade, geometria e formas polimórficas do pó.

- Pureza – durante a sinterização, a presença de impurezas pode provocar crescimento anormal de grãos e formar fase líquida, afetando principalmente as propriedades mecânicas do material a altas temperaturas.

- Tamanho de partícula – por exemplo, sob o ponto de vista de sinterização, são reconhecidos os benefícios do uso de pós com partículas de pequeno tamanho, pois a força motriz para a sinterização é fornecida pelo excesso de energia superficial que as partículas do pó exibem. Os valores dessa energia são inversamente proporcionais ao tamanho das partículas. Assim, quanto menores as partículas, maior será a energia do sistema de partículas e, conseqüentemente, maior será a força motriz para a sinterização (COSTA, 1994).

- Reatividade – a força motora para a densificação do compactado é a energia superficial. Em um sistemas de partículas muito pequenas, com maior área superficial, haverá maior energia de superfície livre, implicando em forte atividade termodinâmica.

- Morfologia – a geometria da partícula é importante também na seleção de pós. Quanto mais regular a partícula, menor será o empacotamento e piores as características de fluidez do pó.

Para Teixeira et al (2002), o grande desafio da fabricação de produtos cerâmicos é produzir uma grande quantidade de peças praticamente idênticas, ou seja com as mesmas características técnicas e estéticas, a partir de matérias primas naturais com características variáveis.

A seleção adequada de matérias-primas deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto final e as características inerentes ao processo cerâmico a que serão submetidas.

As propriedades tecnológicas finais dos produtos cerâmicos são criticamente dependentes da composição química e mineralógica das matérias primas empregadas.

Para que as características do produto final permaneçam constantes é necessária a caracterização prévia das matérias primas, o ajuste da formulação e o controle nos parâmetros de processamento.

2.9.2 MOAGEM E HOMOGENEIZAÇÃO DAS PARTICULAS

O objetivo do processo de moagem é a diminuição do tamanho de partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da área superficial, aumentando sua reatividade de forma a melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima, misturar de um modo mais uniforme, vários materiais e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização.

A cominuição pode ser entendida como a fragmentação de uma estrutura sólida quando submetida a forças mecânicas. Nesse contexto, necessita-se de energia para vencer as forças de ligação interatômica. As forças mecânicas

são aplicadas nas partículas através dos elementos do moinho ou do meio moedor, provocando a deformação das partículas. As deformações provocam a geração de tensões internas, já que deformações e tensões estão ligadas por leis mecânicas da matéria. As deformações podem ser caracterizadas como elástica, plástica e viscosa, ou compostas, para a maioria dos materiais. Por exemplo, em plásticos as deformações são denominadas de visco-elásticas, e em aços, elástico-plásticas (NEUBERT, 1985).

O processo elementar para redução de tamanho de partículas é a quebra, que tem como resultado a formação de fragmentos de diferentes tamanhos e de forma irregular. A quebra é provocada por elevações de tensões em falhas da estrutura cristalina. A partícula quebra quando as elevações de tensões nas extremidades das falhas atingem um nível crítico, iniciando-se a sua propagação não-estável. Os processos de quebra podem ser explicados, teoricamente, por conceitos da mecânica de quebra ou fluxo linear-elástica (BLUMENAUER, 1982).

Pós cerâmicos finos e homogêneos são importantes para a obtenção de materiais cerâmicos mais sofisticados, principalmente para aplicações que exigem alto desempenho e alta tecnologia, que necessitam de pureza, composição química reprodutível e controlada, homogeneidade e controle da microestrutura (SOUSA, 2002).

Um dos principais equipamentos utilizados na indústria cerâmica para a moagem fina de materiais é o moinho de bolas (figura 2.10 (a)), onde o cilindro horizontal rotativo feito de porcelana contendo esferas de alumina é o mais utilizado (figura 2.10 (b)). O processo de cominuição por moagem é amplamente utilizado nos processos cerâmicos para reduzir o tamanho médio de partícula do material, reduzir porosidades das partículas, modificar a distribuição de tamanho de partículas, dispersar aglomerados e agregados, reduzir o tamanho máximo de partículas, aumentar a quantidade de colóides e modificar o formato da partícula (AZEVEDO, 2004).

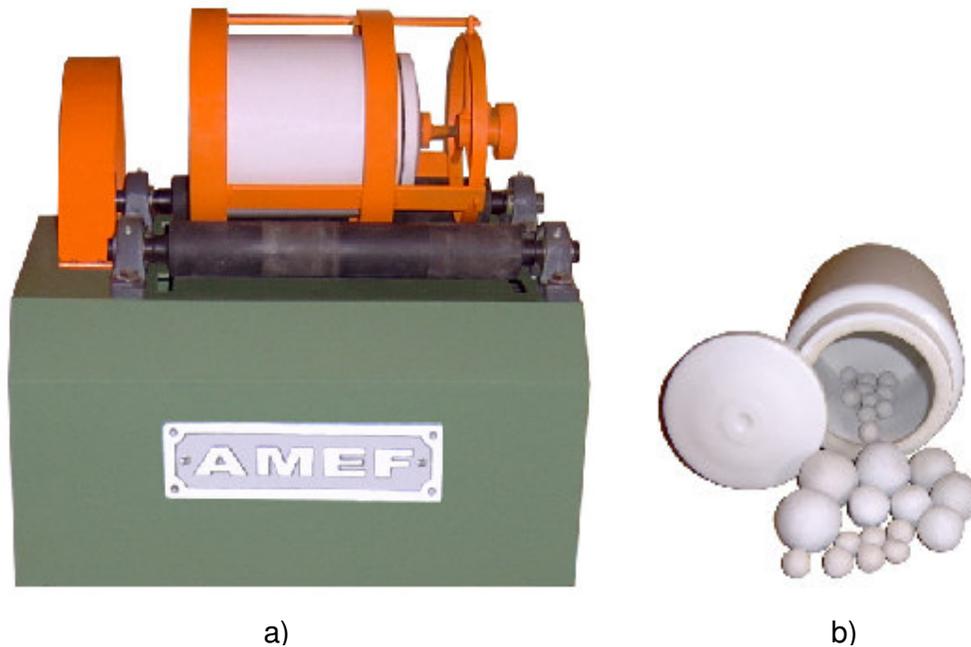


Figura 2.10 – a) Equipamento para moinho de bolas; b) Jarro com esferas de alumina.
Fonte: www.amef.com.br/moinhodebolas.htm

A operação de moagem e mistura são extensivamente usadas nas matérias primas de materiais cerâmicos. Estas operações são, obviamente, bastante distintas e usadas para diferentes fins. A mistura de sólidos tem como objetivo obter o máximo de homogeneização de dois ou mais componentes, enquanto que a operação de moagem visa à redução de tamanho das partículas de um pó. Por várias razões, entretanto, executar estas duas operações simultaneamente é freqüentemente conveniente (HOGG, 1981).

O processo de moagem quebra os aglomerados reduzindo ao máximo o tamanho das partículas, implicando em benefícios ao material compactado e ao processo, pois, propriedades do produto final, como a microestrutura fina e alta resistência mecânica, estão estritamente relacionadas ao processo de moagem, por requererem pequeno tamanho de partículas. Assim, a ausência de aglomerados fortes deve ser uma condição básica para cerâmicas especiais.

2.9.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para obter refratários de boa qualidade é preciso que a distribuição granulométrica do material seja adequada, isto é, os vazios entre as partículas maiores devem ser preenchidos pelas partículas mais finas.

A análise granulométrica, executada através do peneiramento em malhas de abertura padronizadas, proporciona a obtenção de distribuição do tamanho das partículas. Com base nesta distribuição, podem ser avaliados os tipos de aplicação entre os materiais, pois cada tipo de uso é requerido uma determinada distribuição dimensional.

Pós cerâmicos finos e homogêneos são importantes para a obtenção de materiais cerâmicos mais sofisticados, principalmente para aplicações que exigem alto desempenho e alta tecnologia, que necessitam de pureza, composição química reproduzível e controlada, homogeneidade e controle da microestrutura (SOUSA, 2000).

2.9.4 CONDICIONAMENTO DA MATÉRIA PRIMA POR TRATAMENTO TÉRMICO

O processamento térmico é de fundamental importância para a obtenção de produtos cerâmicos, pois dele depende o desenvolvimento das propriedades finais destes produtos. O tratamento térmico compreende as etapas de secagem e calcinação. É durante esta operação que acontece as transformações de estrutura e composição, que são responsáveis pela obtenção das propriedades finais, tais como, cor, porosidade, resistência a flexão, resistência ao ataque de agentes químicos, etc.

A calcinação é o tratamento térmico feito no pó seco com o objetivo de estabilizá-lo na sua estrutura cristalina. Na calcinação em temperatura adequada, ocorre a eliminação de gases e impurezas, havendo a formação de fases mais estáveis a partir de óxidos hidratados na estrutura do material. A etapa de calcinação é um ponto crítico, pois a temperatura, o tempo e a atmosfera ambiente exercem grande influência nas características físicas do produto final.

Segundo Callister Jr (2002), sem a realização destas etapas, podem surgir defeitos que ordinariamente tornam a peça inutilizável (empenamentos, distorções e trincas) durante estas operações.

De um modo geral, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a área superficial das partículas diminui. Este fato está associado com o aumento na densidade do pó, para o qual contribuem a eliminação de microporosidades e um aumento no tamanho e na densidade dos aglomerados. Durante a calcinação, em temperaturas altas, pode haver um aumento na velocidade de reação de oxidação e uma significativa taxa de sinterização das partículas do pó. Isto conduz a formação de aglomerados densos através de mecanismos de difusão, o que prejudica de forma significativa as propriedades de fluidez e o grau de compactabilidade do pó e, conseqüentemente, o grau de sinterização. Se a temperatura de calcinação for baixa, a velocidade da reação pode ser muito lenta e resultar em pós com baixa homogeneidade química (NORMAN, 1986).

A calcinação pode servir também para eliminar resíduos orgânicos e produtos inorgânicos antes do uso do pó. A temperatura de calcinação é determinada pela temperatura de formação dos óxidos. Na zircônia hidratada, por exemplo, este tratamento térmico é geralmente realizado entre as temperaturas de 300 a 900 °C (WANG, 1976).

Na calcinação, impurezas como C (carbono) e S (enxofre) combinam-se com o oxigênio (CO/CO_2 e SO_2) e difundem-se para o exterior do corpo de prova. Sem esta fase do tratamento térmico as peças podem inchar devido formar inicialmente uma película exterior (primeira a sinterizar) dura e não porosa que impede a difusão dos gases para o exterior.

2.9.5 PRENSAGEM UNIAXIAL EM MATRIZ

A prensagem é uma etapa do processamento em que se efetua simultaneamente, a conformação e a compactação do pó cerâmico. Na compactação uniaxial (TERPSTRA et al, 1995), a tensão é aplicada por uma prensa em um molde onde suas paredes laterais não se movem. Este processo

permite a compactação de peças mais complicadas e maiores taxas de produção, garantindo um bom controle das dimensões do corpo verde.

A mecânica da conformação depende da consistência e das propriedades reológicas do material. Materiais de granulometria grosseira e pós granulados são normalmente conformados por compactação uniaxial em uma matriz rígida de pós secos (REED, 1987). Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido a sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos variados, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional. A etapa de compactação é necessária para colocar as partículas do pó bem próximas umas das outras, a fim de se reduzir ao máximo a porosidade residual entre elas durante a sinterização.

Segundo Hübner (apud DÖRRE, 1984), se a pressão de compactação for baixa, o compacto não atingirá a densidade final requerida, enquanto que pressões excessivas geram o efeito de ausência ou distribuição não homogênea de tensões, podendo levar a defeitos como falhas ou trincas no compacto.

Conforme a figura 2.11, a operação compreende três etapas: (a) preenchimento da cavidade do molde; (b) e (c) compactação da massa e conformação e (d) extração da peça.

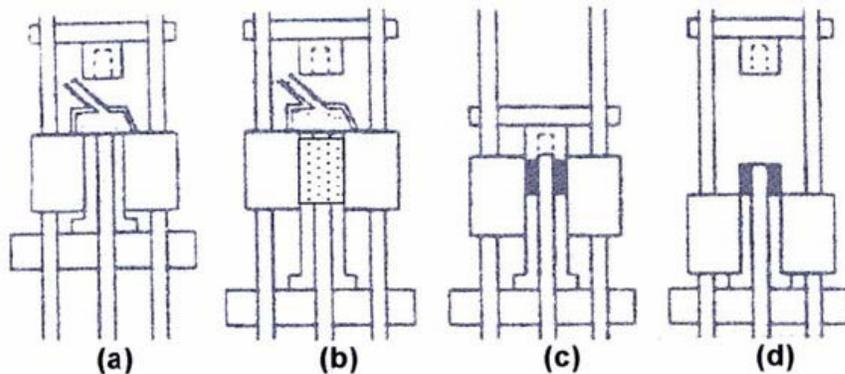


Figura 2.11 – Esquema representativo da prensagem uniaxial (REED, J. 1987).
Estágios da compactação: (a) Enchimento; (b) Fechamento; (c) Prensagem; (d) Ejeção.

A pressão aplicada ao pó durante a prensagem uniaxial deve ser transmitida de maneira uniforme, isso dependerá das condições do molde. Se o pó não estiver bem homogêneo no molde, quando uma pressão vertical unidirecional é aplicada, poderá originar-se uma pressão na parede lateral da matriz, desenvolvendo atrito entre o pó e a parede do molde, restringindo seu movimento e causando uma distribuição não uniforme de pressão ao longo das laterais do compacto, além de uma redução na pressão até a sua base (CAIRO, 1990).

Assim, esta distribuição não uniforme de pressão ocasionará uma diferença nas densidades aparentes, ao longo do material compactado, provocando variações na contração e na resistência mecânica, após o processo de sinterização. Esses problemas podem ser minimizados pela utilização de moldes metálicos retificados, feitos com aço de alta dureza e elevada resistência mecânica. Podem ser utilizados, também, a compactação de dupla ação, onde se aplicam pressões iguais no extremo superior e inferior do compacto, simultaneamente, associada ao sistema de camisa fluxante, que permite a diminuição do gradiente de pressão (CAIRO, 1990).

Outro fator muito importante é a lubrificação interna do molde, tendo como objetivo minimizar a atrito existente entre o pó e a parede do molde, melhorando a homogeneidade na prensagem.

2.9.6 SECAGEM

A secagem é uma importante operação antes da sinterização. Consiste na remoção de líquido do interior de um material poroso, por meio de transporte e evaporação. Deve ser cuidadosamente controlada, pois tensões produzidas pelo diferencial de contração podem causar defeitos no produto final.

Quando um corpo seca, a água evapora-se mais rapidamente nas superfícies exteriores e as partículas vão procurando estabelecer os melhores contatos entre si a medida que os filmes de água que as envolvem vão desaparecendo. A partir de certa altura, embora possa permanecer ainda água em poros ou vazios situados entre as partículas, não se verifica mais contração pelo fato das superfícies terem estabelecido bons contatos entre si. No prosseguimento

da secagem, a água dos poros acaba por desaparecer sem se produzir qualquer contração.

A secagem de peças cerâmicas deve ser realizada durante um período de aproximadamente 24 horas. O processo deve ser lento e uniforme para que se possa evitar a perda abrupta de água que pode ocasionar rupturas e trincas nas peças; e assim a água é eliminada igualmente em toda a massa de forma gradual. Após isto as peças devem entrar no forno já com umidade adequada (RIZZATTI, 2003).

2.9.7 SINTERIZAÇÃO

A sinterização consiste no aquecimento dos compactos a temperaturas específicas, sempre abaixo do ponto de fusão do material, em condições controladas de velocidade de aquecimento, tempo e temperatura, velocidade de resfriamento e atmosfera de aquecimento. Nessa operação os produtos adquirem suas propriedades finais.

A sinterização é uma das etapas mais importantes para o processo de obtenção de componentes cerâmicos, pois é através dela que se pode controlar parâmetros microestruturais de extrema importância para o comportamento dos materiais, tais como: tamanho de grão, volume de poros e características de forma como formato dos poros e distribuição e formato de grãos.

É absolutamente necessário que as reações se completem em um estado não excessivamente avançado de queima, pois deve-se evitar o aparecimento de defeitos no produto acabado. Isto influi diretamente na velocidade de queima das peças durante a queima. Nos processos de monoqueima, a decomposição dos materiais com desprendimento de gases, deve-se completar antes que termine o ciclo.

Muitas vezes pode ocorrer num corpo cerâmico, uma pequena contração desejável, por permitir, a sua separação fácil nos moldes. Em alguns casos, no entanto, essa contração pode ocasionar desenvolvimento de trincas ou leves fissuras na superfície dos materiais. Em outros poderá haver expansão (figura 2.12), devido a retenção de gases e matéria orgânica retidas no material.



Figura 2.12 - a) Gases retidos na amostra após sinterização; b) Peça corretamente sinterizada. Fonte: falves@fe.up.pt, www.fe.up.pt/~falves.

Portanto, a sinterização é a etapa que proporciona uma ligação entre as partículas agregadas na etapa de conformação com a ajuda de um gradiente térmico, reduzindo a porosidade dos corpos de prova.

De acordo com a figura 2.13, Tomandl e Rodel (1985) dividem a sinterização em três estágios:

i) No estágio inicial, as partículas são sinterizadas nos pontos de contato, onde ocorre a formação de pescoço. A densificação chega a ordem de 50 a 60%. Algum rearranjo, na distribuição das partículas, também pode ocorrer.

ii) No estágio intermediário, os poros e as partículas compactadas formam uma malha de interseção com os limites do grão. Posteriormente a superfície do pescoço, pode ser englobada por outro pescoço em crescimento. A fase porosa diminui e a densificação pode atingir 92 a 95%.

iii) No estágio final, os poros adquirem forma esférica, e contém gases. O crescimento dos grãos pode ocorrer.

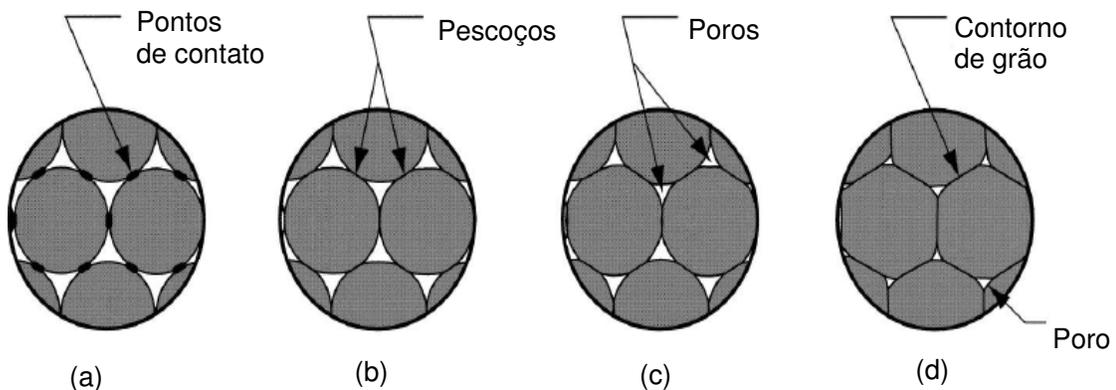


Figura 2.13 - Estágios de sinterização em escala microscópica dos materiais.

Fonte: Universidade Paulista (UNIP). Fabricação mecânica, 674N.

Onde:

2.13 (a) - União das partículas, inicia-se com pontos de contato

2.13 (b) - Pontos de contato, convertem-se em pescoços

2.13 (c) - O tamanho dos poros entre as partículas são reduzidas

2.13 (d) - Os contornos dos grãos se desenvolvem entre as partículas em lugar das regiões do pescoço.

Durante o estágio inicial, as partículas individuais do compacto a verde se ligam através do crescimento do pescoço e formação de um contorno de grão na junção entre elas. O crescimento do pescoço é suficientemente pequeno para que pescoços mais próximos cresçam independentemente uns dos outros. Esse estágio termina quando os pescoços começam a interagir em consequência do seu crescimento ou a aproximadamente 5% de retração (se ela ocorrer). Nesse estágio as partículas permanecem identificáveis, podendo ocorrer uma diminuição de sua rugosidade superficial, enquanto os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada (porosidade aberta) (SHAW, 1989).

O estágio intermediário é o mais importante para a densificação das propriedades do compacto sinterizado. É caracterizado pela simultânea densificação, arredondamento dos poros e crescimento de grãos. O crescimento do pescoço enfocado no estágio inicial perde a sua identidade, e a estrutura dos poros ao redor dos pescoços passa a ser importante (GERMAN, 1996). Esse estágio é então caracterizado por uma rede de poros interconectados (SHAW, 1989).

O estágio final de sinterização começa quando, como consequência da densificação, os poros tornam-se isolados, posicionando-se principalmente nas junções entre quatro grãos, sendo este processo o mais lento. Reed (1987) inclui, no processo de queima, a pré-sinterização, onde ocorre a secagem, a decomposição da matéria orgânica, a vaporização da água quimicamente combinada nas superfícies das partículas e de dentro das fases cristalinas que contém água de cristalização, e decomposição de carbonatos, sulfatos, e outros sais.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA

O material utilizado como matriz cerâmica para esse estudo, a borra de alumínio branca é proveniente de uma indústria de recuperação de alumínio (Majoq), localizada no município de Maracanaú, Ceará, que utiliza um processo que consiste na adição de sais para recuperar o alumínio ainda contido no resíduo em fornos rotativos.

A produção mensal desse resíduo na empresa é em média de 160 toneladas. Uma pequena quantidade é vendida para empresas do Sudeste do Brasil por preços insignificantes, que não compensam todo o trabalho e custo envolvido para o deslocamento desse material. A maior parte do resíduo fica estocado na própria empresa, tendo em vista que o descarte da mesma deve ser feito em locais apropriados, que inexistem nas proximidades.

Para o reforço inorgânico dos corpos de prova, foram testados seis materiais diferentes (figura 3.1): Alumina do tipo AL-R 180, Alumina do tipo AL-L 280, Mulita do tipo MUB TP-325, Wolastonita do tipo TP-200 WN (silicato de cálcio natural) que foram fornecidas pela empresa ELFUSA GERAL DE ELETROFUSÃO LTDA, situada em São João da Boa Vista-SP; resíduo de Granito Asa Branca, proveniente do município de Santa Quitéria-Ce que foi fornecido pelo Departamento de Geologia, UFC e o resíduo de Granito Rain Forest é proveniente de uma jazida localizada na Serra da Meruoca, no Sudoeste do Ceará, que foi cedido pela empresa Granos Granitos S/A.

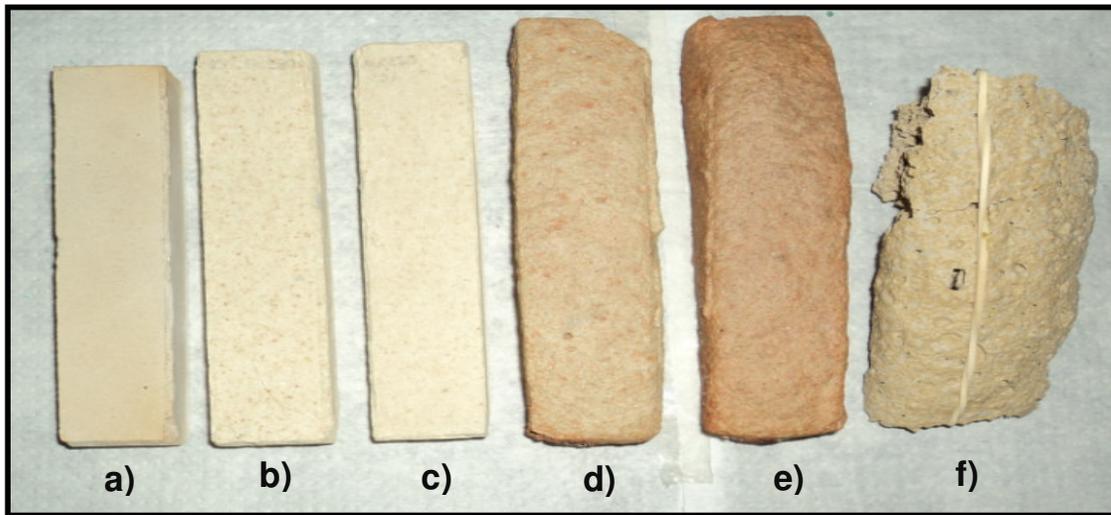


Figura 3.1– Aspecto da matriz de borra branca com adição de 25% de reforço inorgânico queimados a 1400°C: a) mulita eletrofundida branca do tipo TP-325; b) óxido de alumínio eletrofundido branco do tipo AL-L 180; c) óxido de alumínio branco do tipo AL-R 280; d) resíduo de granito Asa Branca; e) resíduo de granito Rain Forest; f) wollastonita do tipo WN TP-200.

Após alguns ensaios físicos (retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência mecânica), foram selecionados dois tipos de reforço inorgânico, a mulita eletrofundida branca do tipo TP-325 e o óxido de alumínio branco do tipo AL-L 280.

As matérias primas foram formuladas em diferentes composições e sinterizadas em uma única temperatura (1400°C). A escolha das matérias primas deve ser feita levando-se em consideração suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, além verificar o grau de compatibilidade entre as duas estruturas a serem estudadas (borra branca e reforço inorgânico).

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A borra branca foi moída em moinho de bolas durante 21 horas e peneirado à seco obtendo-se uma granulometria de 100 mesh. Para as amostras individuais foi feito tratamento térmico para eliminação de impurezas a uma temperatura de 600°C durante uma hora, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

O ligante utilizado foi água na proporção de 8 ml de água para cada 80 g de material. Após a adição do ligante, a pasta (ligante + borra) foi misturada manualmente até que se obtivesse uma massa homogênea e livre de aglomerados.

O material foi prensado uniaxialmente numa matriz na forma de barras com as seguintes dimensões 116x25x12 mm³.

As barras, após serem prensadas uniaxialmente com pressão de 30 MPa, foram secadas em estufa a 100°C por 24 h e levadas a sinterização a 1400°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min com tempo patamar de 2 horas. As barras foram resfriadas naturalmente dentro do próprio forno até a temperatura ambiente.

O processo de sinterização dos corpos-de-prova foi realizado em forno mufla da marca EDG, modelo F-1700 (figura 3.2) no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Ceará.



Figura 3.2 - Forno EDG (modelo F-1700)

A figura 3.3 apresenta o fluxograma da metodologia experimental utilizada no processamento das peças cerâmicas.

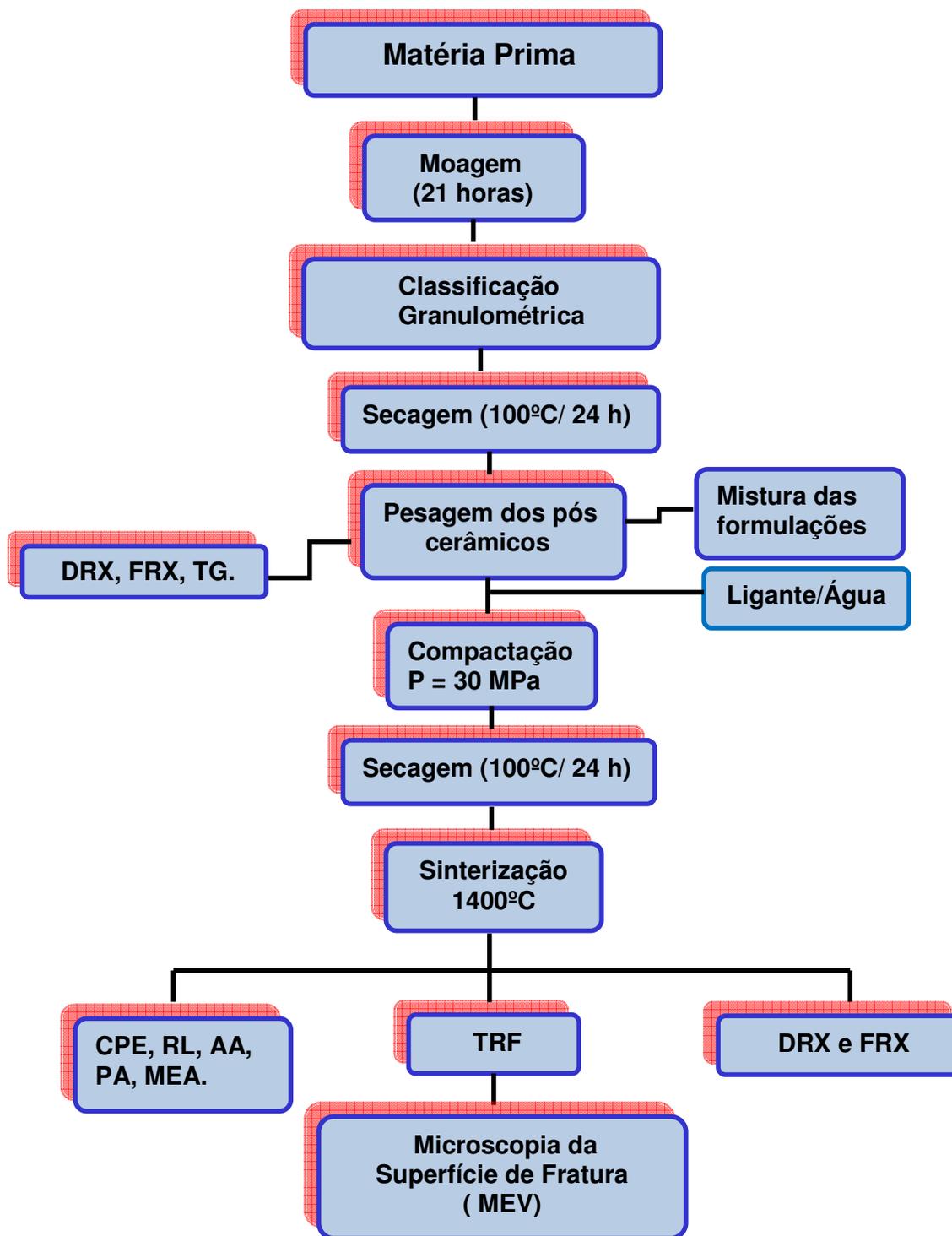


Figura 3.3 - Fluxograma da metodologia experimental utilizada na fabricação das peças cerâmicas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

3.3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As amostras foram avaliadas no Laboratório de raios x do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, por Fluorescência de raios x (FRX), em um equipamento Rigaku, modelo ZSX Mini II, onde a potência utilizada foi de 40 kV x 1,2 mA, através de tubo com alvo de paládio (Pd). O equipamento utilizado é mostrado na figura 3.4.



Figura 3.4 - Equipamento de Fluorescência de raios X/Rigaku (ZSX Mini II).

3.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios x permite examinar e determinar a forma básica dos cristais e suas distâncias interatômicas, e conseqüentemente as fases cristalinas presentes no material.

As amostras (na forma de pó) individuais e das misturas foram caracterizadas por difração de raios x (DRX) para a identificação das fases cristalinas presentes antes e após sinterização. Os padrões de raios x foram obtidos com o uso de um difratômetro da marca Panalytical modelo XPert Pro MPD

(figura 3.5) tendo como fonte de radiação monocromática $K\alpha_1$ do elemento cobalto (Co), $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ a 40 kV e 30 mA. Mediu-se a intensidade em função do ângulo de varredura 2θ , variando-se de 10 a 80 graus.

A identificação de fases presentes nas amostras foram realizadas com o uso do programa X'Pert High Score e o refinamento pelo método Rietveld através do programa DBWSTOOLS.

As referidas análises foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.



Figura 3.5 - Difratômetro de raios x da marca Panalytical modelo X'Pert Pro MPD.
Fonte: www.fisica.ufc.br

3.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A análise termogravimétrica (TG) com suas aplicações surge da necessidade de se determinar as perdas de massa nas amostras com o aumento da temperatura.

As análises de TG foram obtidas utilizando-se o equipamento STA 409 PC Luxx da Netzsch, com taxa de aquecimento de $12^\circ\text{C}/\text{min}$, com variação de 25 a 1200°C em atmosfera de ar sintético com fluxo de $60 \text{ ml}/\text{min}$. A figura 3.6 mostra o

sistema de análise térmica do Laboratório de Física Aplicada da Universidade Federal do Ceará.



Figura 3.6 - Equipamento STA 409C da Netzsch.

Fonte: www.netzsch-thermal-analysis.com

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA I

Os ensaios que serão descritos neste capítulo foram realizados na empresa Armil Mineração do Nordeste, em Parelhas – Rio Grande do Norte.

3.4.1 REFRAATARIEDADE SIMPLES

O ensaio de cone pirométrico equivalente (CPE) é normalizado pela ABNT – NBR 6222 (1995) que consiste em identificar a refratariedade dos materiais.

Para a realização desse ensaio, a matéria prima utilizada como matriz cerâmica (borra branca) foi moída, obtendo-se granulometria de 100 mesh. Após esse procedimento foram obtidas duas misturas (borra branca/mulita eletrofundida do tipo MUB TP-325 e borra branca/alumina eletrofundida branca do tipo AL-L

280). Após a preparação das misturas (30g de material com 3 ml de água) o mesmo foi conformado num molde com formato de cone. As amostras estudadas foram montadas em uma placa cerâmica refratária, juntamente com os cones padrões normalizados (Cones Brascone) de número 14 (1400°C). A queima foi efetuada em forno tipo MUFLA da marca Químis Q.318D24 com temperatura máxima de 1400°C. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min, com permanência de duas horas.

3.4.2 RETRAÇÃO LINEAR

As misturas cerâmicas foram processadas por moagem a seco, através de um moinho de bolas triturador (figura 3.7) com taxa de velocidade de 7 minutos e passadas em peneiradas de malha 100 e 270 mesh. Após a moagem, as massas foram umidificadas com (11,0±0,5)% de amisolo (ligante) e armazenadas em sacos plásticos para homogeneizar a mistura e facilitar a prensagem. O material foi compactado uniaxialmente em um molde de 50,5 mm de diâmetro (Φ) utilizando uma pressão de 30 MPa. Em seguida, o material foi conduzido à secagem em temperatura de 150°C durante 40 minutos até massa constante. As medidas do diâmetro do material a verde e após queima foram realizadas utilizando um paquímetro digital.

O cálculo do procedimento para a densidade aparente de mercúrio está descrito na equação 1.

$$\% \text{ Retração Linear} = \frac{\Phi \text{ inicial} - \Phi \text{ final}}{\Phi \text{ inicial}} \cdot 100 \quad (1)$$



Figura 3.7 - Moinho médio rotatório modelo Thermoceram (Indústria de Artefatos Cerâmicos – Mogi Guaçu - SP).

3.4.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

O procedimento do ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ABNT – NBR 8947 (1985).

Os corpos-de-prova foram pesados após o processo queima em uma balança (MARTE AS 2000C) com capacidade de 2000 g e precisão de 0,01 g. Em seguida, os corpos-de-prova foram submersos em um recipiente com água fervente e ao atingir o ponto de ebulição o material permaneceu por 2h, sendo retirado após esse tempo e removido o excesso de água da superfície com um pano umedecido. Imediatamente após esse procedimento, o material foi novamente pesado para medir a massa saturada. O valor de absorção de água é obtido por meio da equação (2), onde AA é a absorção de água, em porcentagem, m_u é a massa do corpo-de-prova saturado em água e m_s é a massa do corpo-de-prova seco.

$$AA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (2)$$

3.4.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE

Os ensaios para a medida de densidade aparente dos corpos-de-prova foram realizados antes e após o processo de queima. Inicialmente as peças foram pesadas em uma balança (MARTE AS 2000C) com capacidade de 2000 g e precisão de 0,01 g. Em seguida, as amostras foram imersas em um recipiente contendo mercúrio como líquido picnométrico com densidade de 13,546 em um densímetro da marca NOVABELLUNO. O empuxo ocorre quando a amostra analisada é pressionada para dentro do mercúrio, e quando a amostra é completamente coberta, haverá o deslocamento do nível do líquido. O valor da densidade aparente de mercúrio foi obtido conforme equação (3).

$$D_{\text{aps}} = \frac{D_{\text{Hg}} \cdot P_{\text{am}}}{P_i} \quad (3)$$

Onde:

D_{aps} = massa específica aparente da amostra sinterizada;

D_{Hg} = densidade do líquido de mercúrio;

P_{am} = peso seco da amostra (g);

P_i = peso da amostra imersa no fluido (g).

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECANICA II

Os referidos ensaios deste capítulo foram realizados na Universidade Federal do Ceará (UFC).

3.5.1 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLQ)

Segundo a norma NBR 9623 (1986), o cálculo dos valores de retração linear foi realizado de acordo com a equação (4), onde RL indica a retração linear do corpo-de-prova, em percentual, l_0 é o valor do comprimento do corpo-de-prova

antes da queima ou da secagem e l_f é o comprimento do corpo-de-prova após o processo de queima ou de secagem.

$$RL (\%) = \frac{l_0 - l_f}{l_0} \times 100 \quad (4)$$

Para a determinação de retração linear para os corpos-de-prova após queima utilizou-se um paquímetro digital (*STARRET, 727*) com precisão de 0,01 mm para a medição dos comprimentos.

3.5.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os corpos-de-prova foram pesados após o processo de queima em uma balança (*MARTE, AS 2000C*) com capacidade de 2000 g e precisão de 0,01 g. Em seguida, os corpos-de-prova foram submersos em um recipiente com água por 24 h, sendo retirado após esse tempo e removido o excesso de água da superfície com um pano umedecido, para que este não absorva água dos corpos de prova. Imediatamente após esse procedimento, o material novamente pesado para se obter massa saturada. De acordo com a norma NBR 13818 (1997), o valor de absorção de água é obtido por meio da equação (5), onde AA é a absorção de água, em porcentagem, m_u é a massa úmida do corpo-de-prova e m_s é a massa do corpo-de-prova seco.

$$AA (\%) = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (5)$$

3.5.3 POROSIDADE APARENTE

Para a determinação da porosidade aparente dos corpos-de-prova, além de se obter o valor da massa do corpo-de-prova saturado, é obtido também o valor da massa úmida do corpo-de-prova. O valor da porosidade aparente é obtido por meio da equação (6), onde PA é o valor da porosidade aparente, em percentual,

m_u é a massa úmida do corpo-de-prova, m_s é a massa do corpo-de-prova seco e m_i é a massa do corpo-de-prova imerso em água.

$$PA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (6)$$

3.5.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

A massa específica aparente (MEA) é obtida a partir da razão entre a massa seca (m_s) e a diferença entre a massa úmida do corpo-de-prova (m_u) e a massa do corpo-de-prova imerso em água (m_i), de acordo com a equação 7.

$$MEA(\%) = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (7)$$

3.5.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de resistência à flexão das amostras obedeceu a norma ABNT – NBR 12.763 (1992), a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da resistência à flexão de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente. A resistência mecânica foi avaliada nos corpos de prova após queima, sendo determinado pelo ensaio de flexão em três pontos com o uso do Defletômetro modelo BP/20 Engenharia pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Ceará.

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se à média de cinco amostras para a cada formulação, sendo obtidos com o auxílio da equação (8):

$$\sigma(MPa) = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \cdot L}{a^2 b} \quad (8)$$

Onde:

σ = resistência à flexão (MPa);

P = carga lida no momento da ruptura (kg);

L= distância entre apoios (m);

a = espessura do corpo-de-prova (m);

b = largura do corpo de prova (m).

3.5.6 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações detalhadas sobre a microestrutura dos materiais, permitindo através de micrografias uma visão detalhada da ampliação da superfície da amostra.

As micrografias da superfície das amostras foram obtidas com o uso do Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Phillips Modelo XL30 – ESEM. As amostras foram recobertas com ouro como material condutor e analisadas no microscópio com aumentos de 100x e 500x. As micrografias das superfícies recobertas foram obtidas com a aplicação de uma diferença de potencial de 20 kV.

Os referidos ensaios foram realizados no Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura do Núcleo de Ensino em Petróleo e Gás Natural - NEPGN da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da caracterização dos corpos de prova após a etapa de sinterização. Foram avaliadas também a retração linear, porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente e microestrutura estrutura cristalina.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

Para a análise por Fluorescência de raios x e Difração de raios x a borra branca foi submetida a um tratamento térmico de 600°C por 1 hora, numa taxa de aquecimento de 5°C/min, para que gases e impurezas voláteis fossem eliminados.

4.1.1 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

i) ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS ANTES DA SINTERIZAÇÃO

A Tabela 4.1 apresenta o resultado da análise química por fluorescências de raios X (FRX) das matérias primas individuais antes da sinterização. Todas as amostras estão descritas da seguinte forma:

- a) BBPV – borra branca pura a verde (sem tratamento térmico);
- b) BBPC – borra branca pura calcinada (com tratamento térmico a 600°C);
- c) BBPS – borra branca pura sinterizada (a 1400°C);
- d) MUB TP-325 – mulita eletrofundida branca do tipo MUB TP-325;
- e) AL-L 280 – óxido de alumínio eletrofundido branco do tipo AL-L 280.

Tabela 4.1 - Análise química por fluorescência de raios x das matérias primas.

(%)	BBPV	BBPC	MUB TP-325	AL-L 280
Al₂O₃	80,5202	79,6250	65,3581	98,297
SiO₂	5,6133	6,5974	33,3407	0,8304
MgO	2,0390	1,6454	_____	_____
Cl	6,0167	4,1073	_____	_____
K₂O	0,6949	0,7914	_____	_____
CaO	1,6893	2,4558	0,7229	0,4143
TiO₂	1,2043	2,0388	_____	_____
Fe₂O₃	0,8662	1,2776	0,3294	0,0751
V₂O₅	0,8039	1,1065	_____	_____
CuO	0,0939	0,1321	_____	_____
ZnO	0,1057	0,1810	_____	_____
ZrO₂	0,0218	0,0412	0,0853	_____
P₂O₅	0,3282	_____	_____	0,3540
Ga₂O₃	_____	_____	_____	0,0316

Verifica-se que a composição da matriz cerâmica (borra branca) é essencialmente constituída pelos óxidos Al₂O₃ (80,52 - 79,62%) e SiO₂ (5,61 - 6,59%). A presença desses componentes indica que a matéria-prima possui grande potencial para a produção de materiais refratários sílico-aluminosos.

Os metais alcalinos presentes, como o óxido de potássio (K₂O), óxido de cálcio (CaO), óxido de ferro (Fe₂O₃) e dióxido de titânio (TiO₂) são fundentes que influenciam diretamente na queima dos refratários e no seu comportamento em

serviço. A maior quantidade de fundentes, geralmente, produz um aumento de fase vítrea no refratário queimado (AQUINO et al, 2006).

O óxido de ferro e os sais de K são impurezas presentes na composição dos materiais que provocam deformação do refratário causando diminuição da temperatura de trabalho (MCGEE & DODD, 1961). O teor de dióxido de titânio, acima da composição típica (3%), diminui a qualidade do refratário, produzindo enfraquecimento nas suas propriedades a quente pela formação de titanatos de baixo ponto de fusão (AQUINO et al, 2006).

Para evitar a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, os elementos alcalinos e alcalinos terrosos são permitidos somente em baixas concentrações. Para refratários com 70% de alumina os valores permitidos de impurezas são: Fe_2O_3 (1 -2%); CaO (0,2 -0.8%); Mg (0,1 - 0.6%); TiO_2 (1,5 - 2.5%); $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 0,5 - 1\%$ (REFRACTORIES MANUAL, 1994).

É por essa razão que um tijolo deve mostrar melhores condições em serviço (por exemplo, melhor resistência ao esfolheamento) se contiver níveis de fundentes mais baixos; ou seja, conteúdos de mulita maiores incrementam a resistência ao esfolheamento e conteúdos de fase vítrea maiores diminuem a resistência ao esfolheamento (SCHACHT, 2004).

A mulita eletrofundida branca é obtida através da reação do quartzo e alumina em forno elétrico a arco, apresentando baixa expansão térmica, tornando-a um excelente material a ser utilizado em diversas aplicações.

O óxido de alumínio branco é obtido pela fusão de alumina calcinada em forno elétrico a arco, apresentando alta pureza e estabilidade química.

As referidas matérias primas serão utilizadas como reforço por partículas neste trabalho em matriz contínua, constituída pela borra branca.

ii) ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS SINTERIZADAS

A tabela 4.2 mostra os resultados de análise química por fluorescência de raios x (FRX) das amostras sinterizadas a 1400°C que são: matriz cerâmica (borra branca - BBPS) e das misturas contendo mulita eletrofundida branca do tipo MUB TP-325 (5, 15, 20, 25, 30 e 35% em peso) e óxido de alumínio eletrofundido branco do tipo AL-L 280 (20 e 30% em peso).

Tabela 4.2 - Análise por Fluorescência de raios x das amostras sinterizadas a 1400 °C.

Formulações		MUB TP - 325						AL - L 280	
%	BBPS	5	15	20	25	30	35	20	30
Al₂O₃	83,4143	78,799	74,7650	72,852	71,641	70,492	70,131	83,391	84,083
SiO₂	9,1499	13,039	17,9610	20,335	20,819	22,746	23,641	9,5819	10,514
MgO	2,7638	2,0777	2,0765	1,8165	1,6503	1,5300	1,5316	2,0683	_____
Cl	0,0548	0,0414	_____	_____	_____	_____	_____	_____	0,0534
K₂O	_____	0,6119	0,6200	0,4197	0,5184	0,6282	0,6054	0,3070	0,3326
CaO	1,7179	1,6302	1,4054	1,7707	1,7410	1,7083	1,3710	1,8235	1,9476
TiO₂	0,9817	0,9531	1,1398	0,8895	1,2345	1,6952	1,3620	0,9712	1,4214
Fe₂O₃	0,9030	0,9165	0,9322	0,9032	0,9443	0,9475	0,9023	1,1629	0,9521
V₂O₅	0,9619	0,9243	0,6872	0,6288	0,6540	0,6211	0,5253	0,5373	0,5395
CuO	0,0279	_____	0,0543	_____	0,1148	0,0797	0,1301	0,0389	0,0302
ZnO	0,0522	0,0614	0,0751	0,0468	0,1507	0,1154	0,1639	0,0781	0,1259
ZrO₂	0,0084	_____	0,0279	0,0193	0,0545	0,0427	0,0666	0,0111	_____
P₂O₅	0,4342	_____	_____	0,5594	_____	_____	_____	_____	_____
CrO₂	_____	_____	_____	_____	_____	_____	0,0211	_____	_____

A partir do resultado desta análise, verifica-se que todas as amostras apresentam uma quantidade significativa de alumina (Al₂O₃) e sílica (SiO₂).

Para as amostras com adições de mulita, verifica-se que ocorre um aumento gradativo da quantidade de SiO₂, enquanto o teor de Al₂O₃ diminui. Segundo Machado (2000), a presença dióxido de silício (SiO₂) em massas cerâmicas é desejável, porque reduz a plasticidade da massa cerâmica, contribuindo para uma contração de secagem mais eficaz e fácil liberação de gases durante a queima. Dessa forma, é essencial que o teor de sílica seja baixo na estrutura dos refratários, de maneira a evitar expansão volumétrica em temperaturas elevadas, pois pode gerar defeitos definitivos no produto final, tais como trincas e peças quebradiças (MERGEN, 2004).

Óxidos fundentes como o Na₂O e K₂O auxiliam na redução da temperatura de sinterização, através do aparecimento de uma fase líquida, facilitando a formação da massa vítrea (VASQUES et al, 2001). Durante a queima,

um fator essencial que deve ser levado em consideração, é a ação dos fundentes na massa cerâmica, para a obtenção de produtos refratários de alta qualidade.

Segundo Mussolin e Doneda, (1997), em grés porcelanato, os fundentes proporcionam a diminuição da porosidade, através do processo de densificação, conferindo propriedades desejáveis as peças cerâmicas. No entanto, os fundentes para refratários quando submetidos a temperaturas elevadas podem diminuir a resistência mecânica do material. O óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e óxido de zinco (ZnO) conferem estabilidade química durante o processo de fabricação.

Resíduos contendo SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e CaO são atrativos para o aproveitamento cerâmico porque estes compostos são normalmente encontrados nas matérias-primas usadas na fabricação de produtos cerâmicos. A reutilização destes resíduos, portanto, contribui para a diminuição do consumo de matérias-primas naturais, resultando em ganhos ambientais e econômicos (MOREIRA *et al.*, 2005).

Para as misturas formuladas com alumina, o baixo teor de sílica contribui na diminuição para as retrações na peça. As falhas estruturais podem ocorrer principalmente devido às características químicas e físicas e aos tipos dos processamentos utilizados para a obtenção do pó e da cerâmica sinterizada.

O óxido de ferro, presente em todas as misturas formuladas; confere à massa cerâmica uma forte tonalidade, e por essa razão, quando em elevadas temperaturas poderá comprometer a utilização das peças cerâmicas refratárias (PASCOAL, 2000). Trata-se de uma impureza, proveniente do manuseio da própria amostra, em que uma das prováveis causas da sua presença está associada a contaminações do forno e/ou do molde utilizado para a confecção dos corpos-de-prova.

4.1.2 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As fases cristalinas presentes, identificadas neste trabalho, indicam que a borra branca pode ser utilizada para a fabricação de produtos refratários, pois exercem funções ao longo de todo o processamento cerâmico, influenciando

diretamente nas características finais dos produtos. Neste item, serão apresentados os difratogramas de raios x e as fases cristalinas formadas nos corpos de prova antes e após sinterização.

i) ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS ANTES DA SINTERIZAÇÃO

Inicialmente foi verificada a ocorrência de fases cristalinas para as seguintes amostras individuais:

a) BBPV (borra branca pura a verde): óxido de alumínio (α - Al_2O_3); espinélio (MgAl_2O_4); silicato de magnésio (Mg_2SiO_4); cloreto de cálcio (CaHCl); cloreto de ferro e potássio (KFeCl_3); cloreto de titânio (TiCl_2); ferro-silício (FeSi).

Após o tratamento térmico (calcinação) a 600°C durante 1 hora, obteve-se a borra branca pura calcinada (BBPC). Para a análise por difração de raios x da BBPC foram identificadas as seguintes fases: óxido de alumínio (Al_2O_3), espinélio (MgAl_2O_4), óxido de titânio (TiO_2), silicato de potássio e alumínio (KAlSi_3O_8), aluminato de cálcio (CaAl_2O_4), óxido de silício (SiO_2); óxido de vanádio IV (VO_2); cloreto de potássio e magnésio (KMgCl_3).

b) MUB TP-325 (mulita eletrofundida branca): mulita ($\text{Al}_{2,27}\text{Si}_{0,73}\text{O}_{4,86}$) e alumina (Al_2O_3);

c) AL-L 280 (óxido de alumínio eletrofundido branco): óxido de alumínio (Al_2O_3), aluminato de oxônio ($\text{Al}_{22}\text{H}_6\text{O}_{36}$), óxido de ferro (Fe_2O_3), ferrita de cálcio (CaFeO_2), aluminato de cálcio ($\text{Ca}_{0,55}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,05}$).

A figura 4.1 mostra o difratograma de raios x obtido para a mulita eletrofundida branca do tipo MUB TP-325, mostrando a ocorrência das fases mineralógicas presentes. A tabela 4.3 mostra detalhadamente a descrição do sistema cristalino de cada fase e o grupo espacial correspondente a mesma, que foi realizado através do programa X'Pert HighScore.

Houve dificuldade para a realização do refinamento Rietveld, devido à presença de impurezas, quer intersticiais ou substitucionais na rede cristalina das seguintes amostras: BBPV, BBPC e AL-L 280, conforme mostra a tabela 4.4.

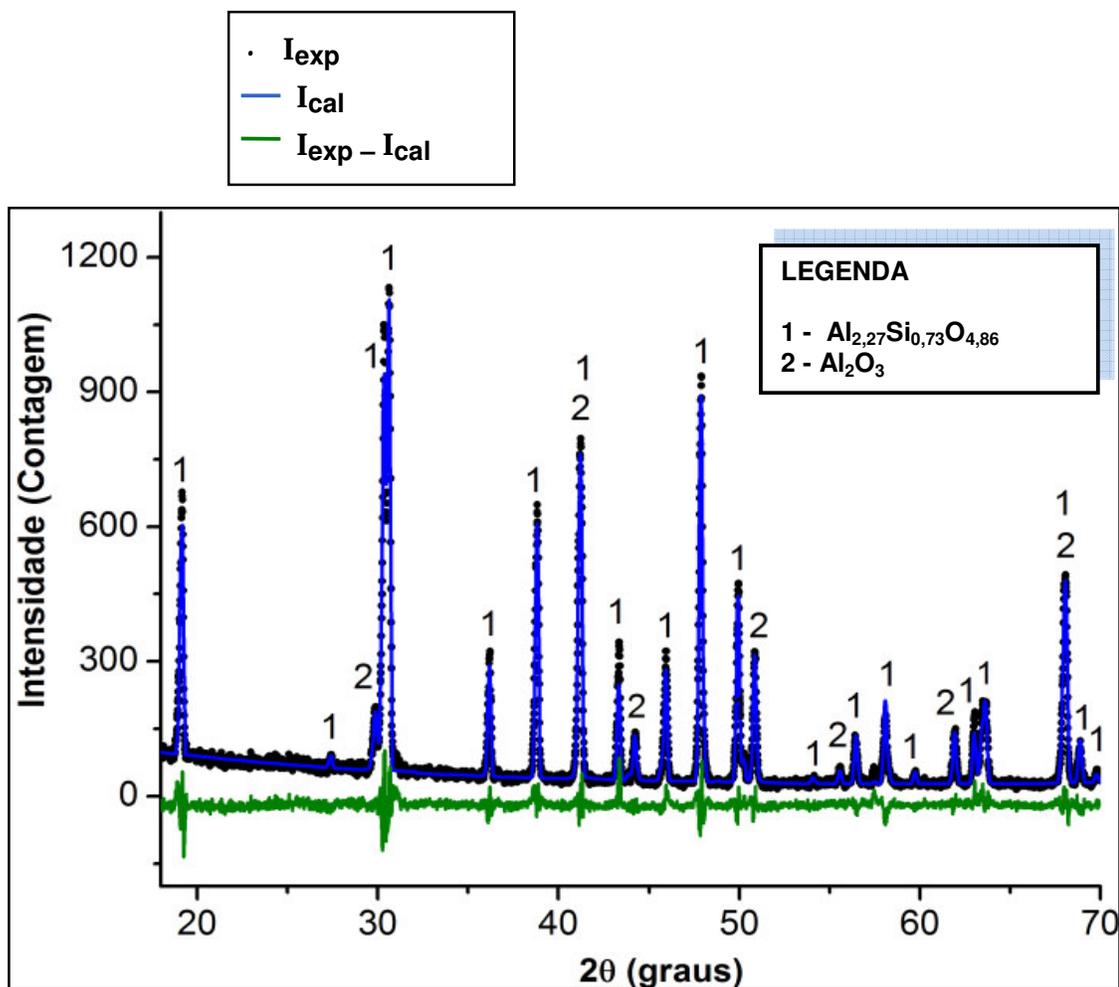


Figura 4.1 – Difração de raios x da mulita eletrofundida branca.

Tabela 4.3 - Descrição de fases correspondentes a mulita eletrofundida branca antes da sinterização.

Composto	Fases	Sistemas	G.Espacial	Massa (%)
MUB TP-325	1 - $\text{Al}_{2,27}\text{Si}_{0,73}\text{O}_{4,86}$	Ortorrômbico	Pbam	76
	2 - Al_2O_3	Romboédrico	R-3C	24
	<i>Rwp = 11,69</i>	<i>R.exp = 10,70</i>	<i>S = 1,09</i>	

Tabela 4.4 - Descrição de fases correspondentes das amostras antes da sinterização.

Composto	Fases	Sistemas	G.Espacial
BBPV	1 - Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C
	2 - MgAl ₂ O ₄	Cúbico	Fd-3m
	3 - Mg ₂ SiO ₄	Ortorrômbico	Imma
	4 - CaHCl	Tetragonal	P4/nmm
	5 - KFeCl ₃	Ortorrômbico	Pnma
	6 - TiCl ₂	Tetragonal	Pnnm
	7- FeSi	Cúbico	P213
BBPC	1 - Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C
	2 - MgAl ₂ O ₄	Cúbico	Fd-3m
	3 - TiO ₂	Tetragonal	P42/mnm
	4 - KAlSi ₃ O ₈	Tetragonal	14/m
	5 - CaAl ₂ O ₄	Monoclínico	P21/m
	6 - SiO ₂	Hexagonal	P3121
	7 - KMgCl ₃	Ortorrômbico	Pbnm
	8 - VO ₂	Monoclínico	C2/m
AL-L 280	1 - Al ₂ O ₃	Ortorrômbico	R-3C
	2 - Al ₂₂ H ₆ O ₃₆	Hexagonal	P63/mmc
	3 - Fe ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C
	4 - CaFeO ₂	Cúbico	Fm3m
	5 - Ca _{0.55} Al ₁₁ O _{17.05}	Hexagonal	P63/mmc

ii) ANÁLISE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

- **Matriz Cerâmica**

A matriz cerâmica, constituída pela borra branca, é formada pelas seguintes fases cristalinas: óxido de alumínio (α -Al₂O₃), espinélio (MgAl₂O₄), óxido de silício na forma de quartzo alfa (SiO₂), no qual é mostrado na tabela 4.5.

A estrutura cristalina da α -alumina conhecida como “corundum” é termodinamicamente a forma mais estável da alumina em todas as temperaturas. Possui estrutura cristalina romboédrica, pertencendo ao grupo espacial R-3C, compreendendo uma rede hexagonal de empacotamento onde os íons Al³⁺ estão

ordenados simetricamente entre dois terços dos interstícios octaedrais. Por ser um material que apresenta elevada temperatura de fusão (2050°C) e elevada dureza é muito utilizada em situações onde se exige estabilidade, tanto térmica como química e dimensional. Por esta característica a alumina é empregada rotineiramente como material refratário.

O espinélio ($MgAl_2O_4$) apresenta estrutura cristalina cúbica, pertencendo ao grupo espacial Fd-3m com oito unidades AB_2O_4 em uma célula unitária. O espinélio contém em sua estrutura 28,3% em peso de MgO e 71,7% em peso de Al_2O_3 .

As principais impurezas que acompanham o espinélio são: Na_2O , CaO e SiO_2 . Durante a queima em temperaturas elevadas ocorre a reação do MgO e Al_2O_3 , havendo portanto a volatilização das impurezas, proporcionando ao material uma maior densificação. O espinélio tem maior temperatura de fusão (2135°C) do que a Al_2O_3 (2054°C), mas menor temperatura de fusão do que MgO (2850°C) (ZHANGS e LEE, 2004).

O Mg, provavelmente oriundo do processo de redução do alumínio metálico, é derivado da utilização do sal cloreto de magnésio ($MgCl_2$), utilizado por empresas para obtenção do alumínio metálico para a remoção de sais indesejáveis do banho (COURTENAY, 2005). Os demais elementos que se encontram na tabela de fluorescência de raios x, apresentam-se em baixa concentração, menores que 1%.

O óxido de silício (SiO_2), corresponde a uma estrutura hexagonal, pertencendo ao grupo espacial P3121. Alguns íons presentes em sua estrutura são conhecidos como impurezas, sendo os mais comuns, o alumínio, ferro, germânio, lítio, magnésio, sódio e potássio.

A tabela 4.5 mostra as fases correspondentes a borra branca após sinterização.

Tabela 4.5 - Descrição de fases correspondentes a borra branca após sinterização.

Composto	Fases	Sistemas	G.Espacial
BBPS	1 - Al_2O_3	Romboédrico	R-3C
	2 - $MgAl_2O_4$	Cúbico	Fd-3m
	3 - SiO_2	Hexagonal	P2131

- **Misturas com MULITA**

A Figura 4.2 mostra os difratogramas das amostras sinterizadas com misturas de mulita eletrofundida do tipo MUB TP-325 (com proporções de 5,15, 20, 25, 30 e 35%).

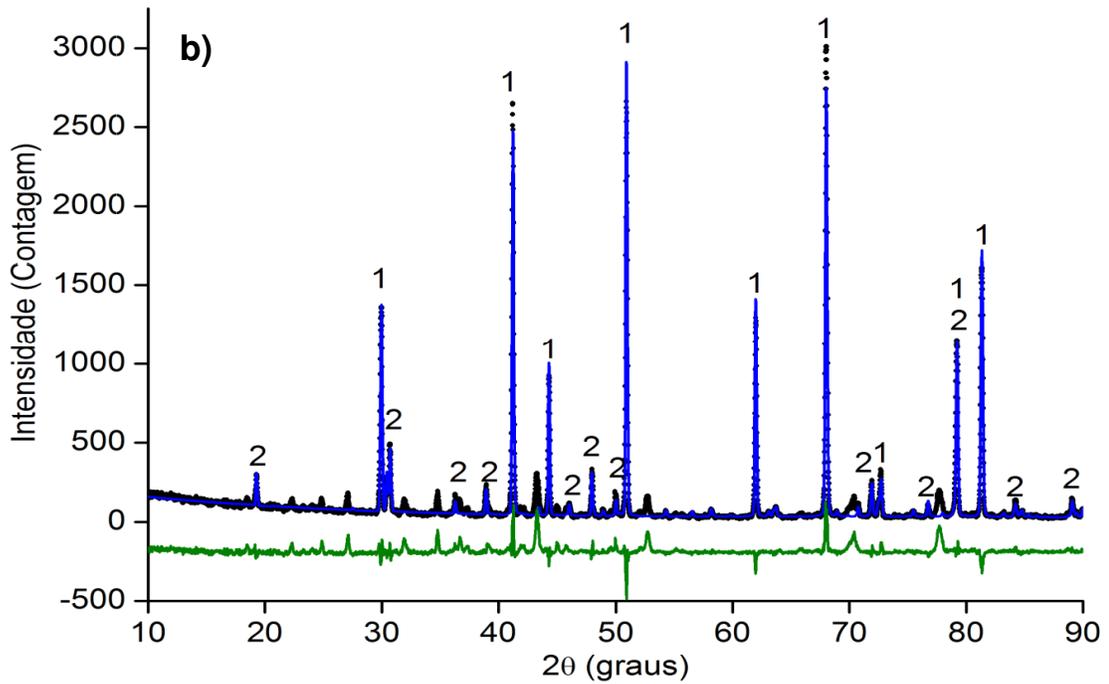
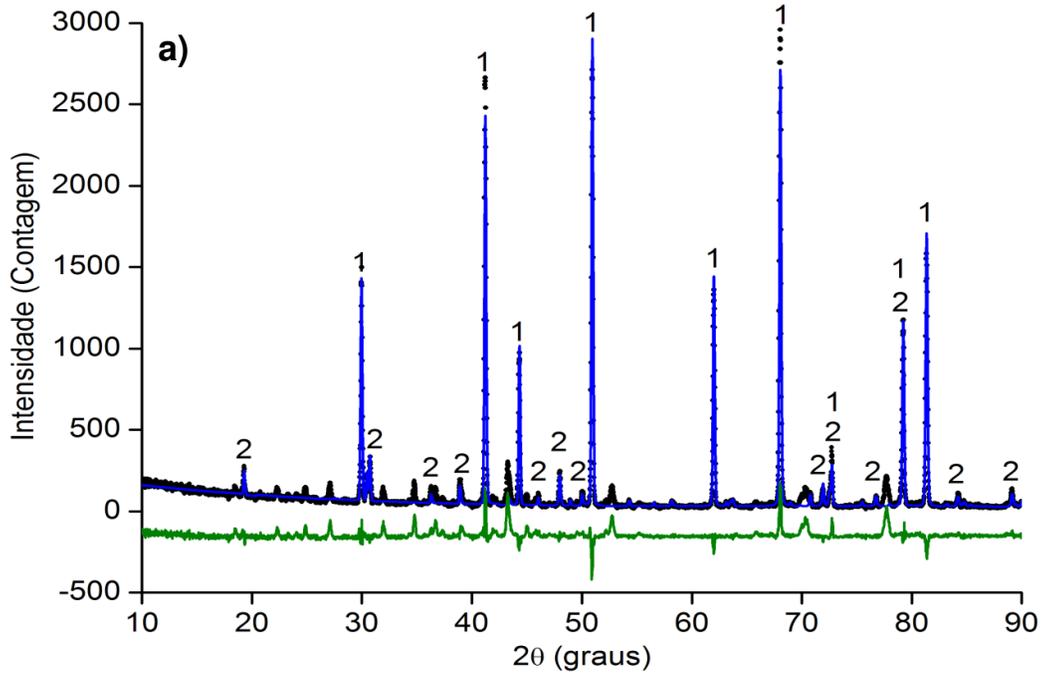
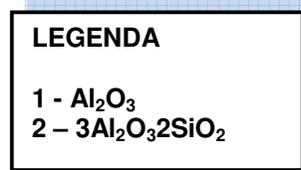
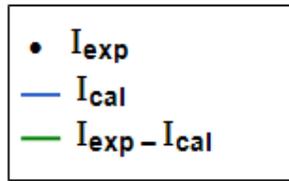
Levando em consideração o comportamento desse material durante a sinterização, observa-se que para todas as composições estudadas houve a formação de fases como: alumina (Al_2O_3), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), espinélio (MgAl_2O_4) e óxido de silício (SiO_2). No entanto, percebe-se que as fases de alumina e mulita apresentam picos predominantes, sendo portanto, possíveis de serem refinados, em relação as outras fases que apresentaram picos de baixa intensidade.

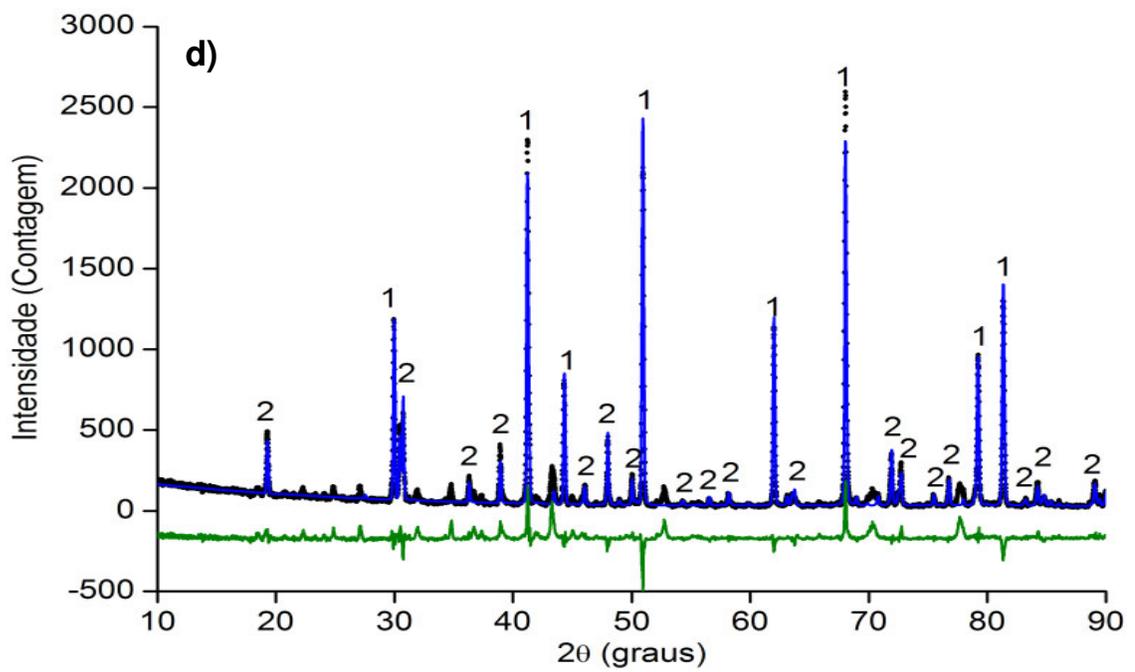
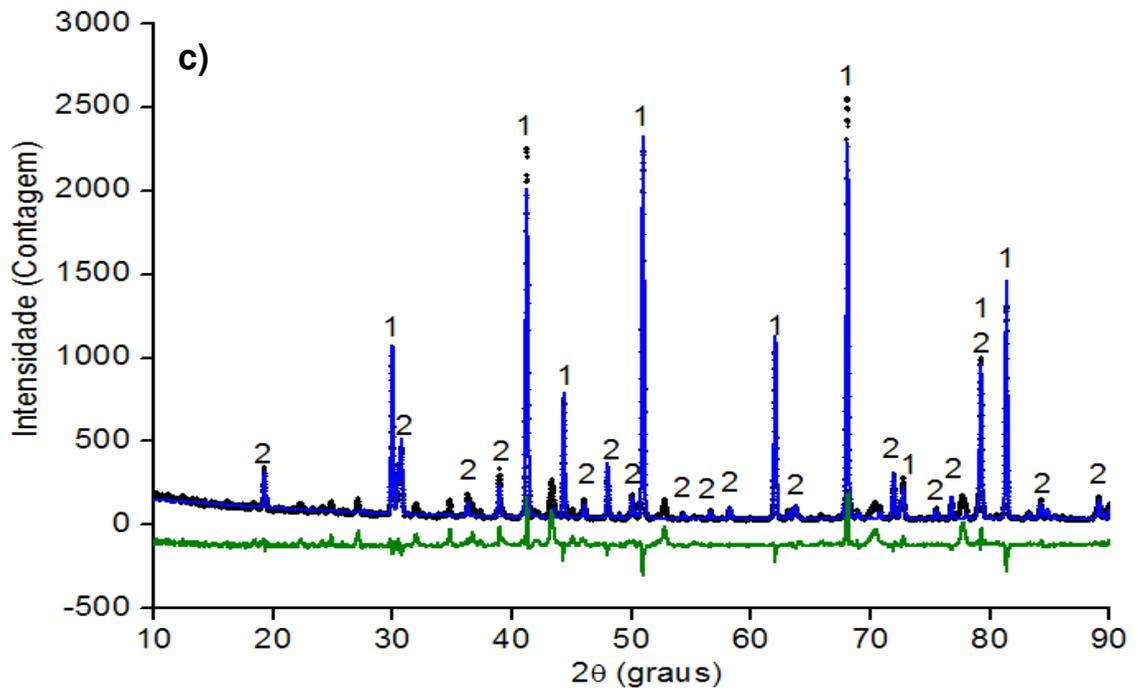
A presença do espinélio em baixas concentrações na estrutura cristalina das misturas com mulita, confere as mesmas uma maior estabilidade, resistência mecânica e resistência ao ataque químico (ZHANG e LEE, 2004).

Os refratários contendo espinélio rico em alumina apresentam uma estrutura cristalina mais resistente à penetração de escórias, devido à acomodação de muitos cátions diferentes tais como, o Fe^{+2} e o Mn^{+2} . Em estruturas contendo espinélio rico em MgO, ocorre a dilatação da célula unitária do espinélio com a formação de sítios de lacunas de oxigênio, ou seja, o excesso de MgO leva a uma estrutura deficiente em ânions (ZHANG e LEE, 2004).

Conforme o teor de sílica presente na massa cerâmica, a mesma confere maior retração na secagem e maior plasticidade, favorecendo assim maior refratariedade e melhor resistência mecânica ao produto (NASCIMENTO, 2008).

A tabela 4.6 mostra detalhadamente a descrição das fases encontradas para as misturas com mulita eletrofundida para as composições formuladas neste trabalho.





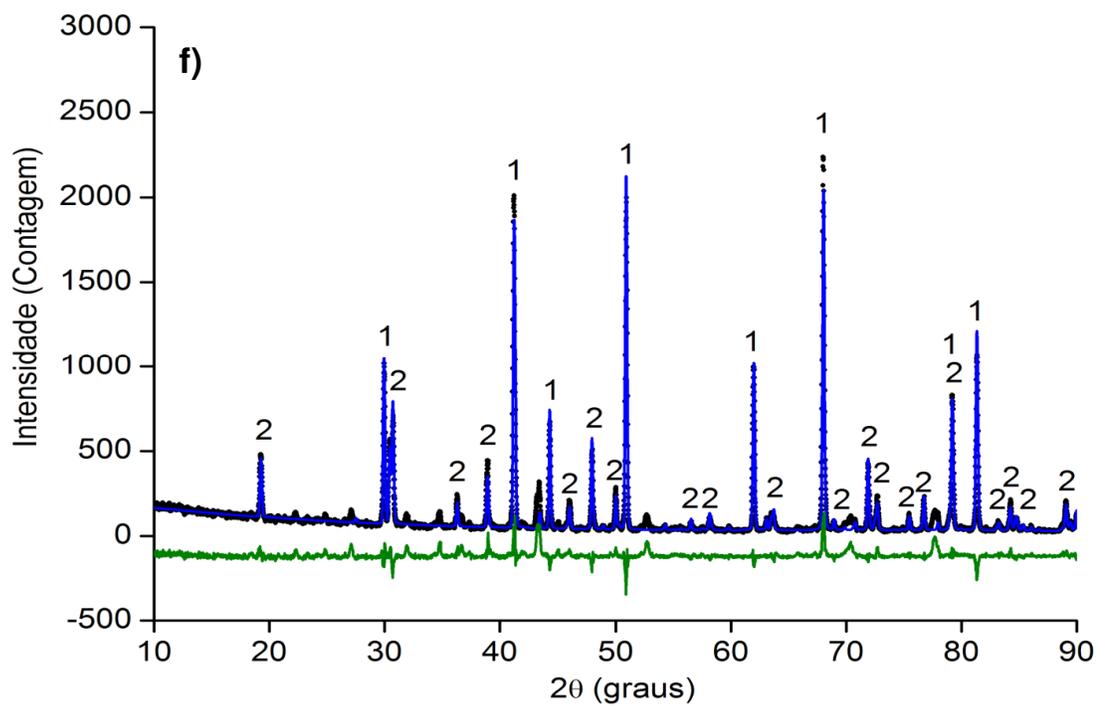
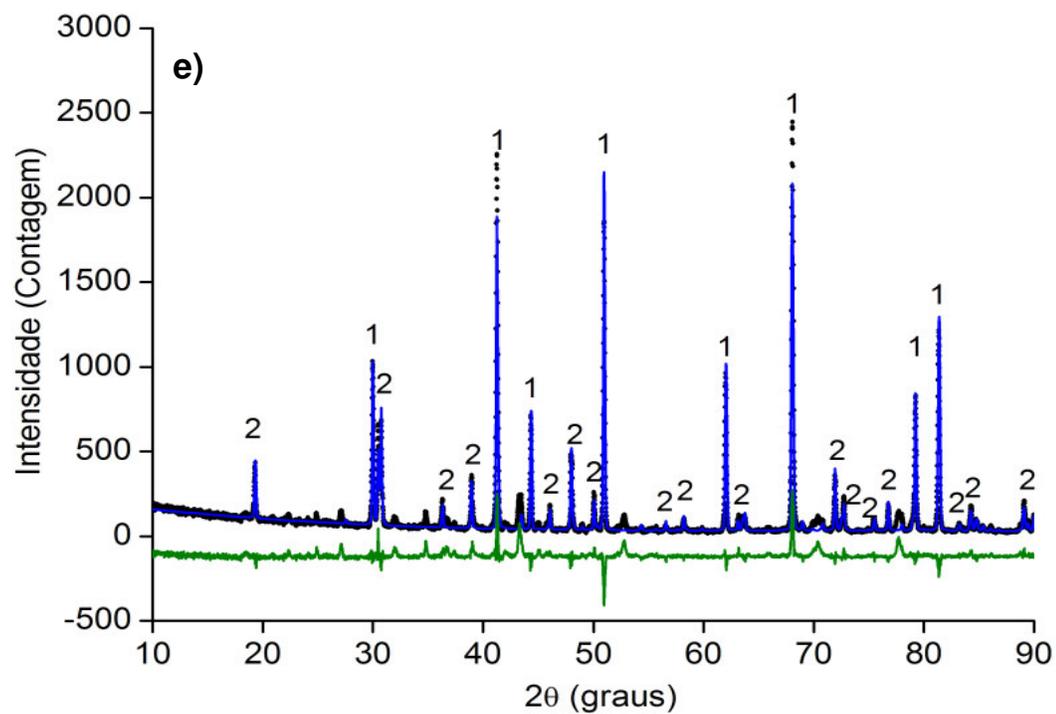


Figura 4.2 – Difração de raios x das amostras sinterizadas: (a) borra branca com 5% de mulita (b) borra branca com 15% de mulita; (c) borra branca com 20% de mulita; (d) borra branca com 25% de mulita; (e) 30% de mulita; (f) borra branca com 35% de mulita.

Tabela 4.6 - Descrição das fases correspondentes as misturas com mulita após sinterização.

Composto	Fases	Sistema	G. Espacial	Massa (%)
5%MUB	1 - Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C	89
	2 - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Ortorrômico	Pnam	11
	Rwp = 21,93	R.exp = 9,98	S = 2,19	
15%MUB	1 - Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C	84
	2 - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Ortorrômico	Pnam	16
	Rwp = 21,10	R.exp = 9,77	S = 2,16	
20%MUB	1 - Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C	78
	2 - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Ortorrômico	Pnam	22
	Rwp = 19,50	R.exp = 9,96	S = 1,96	
25%MUB	1 - Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C	73
	2 - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Ortorrômico	Pnam	27
	Rwp = 19,07	R.exp = 9,88	S = 1,93	
30%MUB	1 - Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C	67
	2 - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Ortorrômico	Pnam	33
	Rwp = 18,48	R.exp = 10,10	S = 1,83	
35%MUB	1 - Al ₂ O ₃	Romboédrico	R-3C	67
	2 - 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Ortorrômico	Pnam	33
	Rwp = 17,43	R.exp = 9,81	S = 1,77	

• **Misturas com ALUMINA**

A presença de impurezas tais como ferro e titânio formados na estrutura, dificultou o refinamento Rietveld para as misturas a base de alumina eletrofundida do tipo AL-L 280 em relação às proporções de 20 e 30%. Portanto, as fases cristalinas encontradas nestas misturas foram:

a) borra branca com 20% de óxido de alumínio: óxido de alumínio (Al₂O₃), silicato de magnésio (HMg₁₆Si₈O₃₂), titânio-alumínio (Al₁₁Ti₅), silicato duplo de cálcio e ferro (CaFeSi₂O₆), óxido de titânio (TiO₂);

b) borra branca com 30% de óxido de alumínio: óxido de alumínio (Al₂O₃), espinélio (MgAl₂O₄), alumínio-titânio (Al₁₁Ti₅), silicato duplo de alumínio e magnésio (Al₈Mg₄Si₂O₂₀).

Durante o processo de sinterização das amostras com misturas de óxido de alumínio, a cristalização foi difícil de ocorrer, devido a algumas modificações na estrutura cristalina, causadas, provavelmente, pelo excesso de sílica presente na massa cerâmica, que proporcionou a formação das seguintes fases: $\text{HMg}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{32}$, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, $\text{Al}_8\text{Mg}_4\text{Si}_2\text{O}_{20}$.

Em 870°C , o quartzo transforma-se lentamente em tridimita, e ao atingir 1470°C aproximadamente, transforma-se em cristobalita. No entanto, essas mudanças requerem um maior rearranjo da estrutura com algumas ligações sendo quebradas e outras se formando (Norton, 1973).

Dessa forma, os efeitos de expansão volumétrica causados pela sílica produzem fases com estruturas abertas, reduzindo a trabalhabilidade, a plasticidade e a resistência mecânica do material.

Portanto, os resultados de difração de raios x para as misturas com alumina eletrofundida estudadas neste trabalho indicam a probabilidade de ocorrerem problemas relacionados ao emprego desse tipo de carga inorgânica para materiais refratários. A tabela 4.7 mostra a descrição das fases encontradas para as misturas com alumina para as composições formuladas neste trabalho.

Tabela 4.7 - Descrição das fases correspondentes as misturas com alumina após sinterização.

Composto	Fases	Sistemas	G.Espacial
20%AL-L	1- Al_2O_3	Romboédrico	R-3C
	2- $\text{HMg}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{32}$	Anórtico	P1
	3 - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	Monoclínico	C2/C
	4 - $\text{Al}_{11}\text{Ti}_5$	Tetragonal	14/mmc
	5 - TiO_2	Tetragonal	P42/mnm
30%AL-L	1- Al_2O_3	Romboédrico	R-3C
	2- MgAl_2O_4	Cúbico	F-43m
	3- $\text{Al}_{11}\text{Ti}_5$	Tetragonal	14/mmc
	4 - $\text{Al}_8\text{Mg}_4\text{Si}_2\text{O}_{20}$	Monoclínico	P21/n

4.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A técnica de TG foi utilizada para analisar separadamente o comportamento térmico dos pós da borra pura e das misturas com as diferentes proporções de aditivos. O conhecimento desta análise é de extrema importância para a avaliação das formulações e das condições de processo em que os materiais estudados foram submetidos.

A figura 4.3 mostra os termogramas de variação de massa com a temperatura para a borra branca pura e para as misturas utilizadas nesse trabalho.

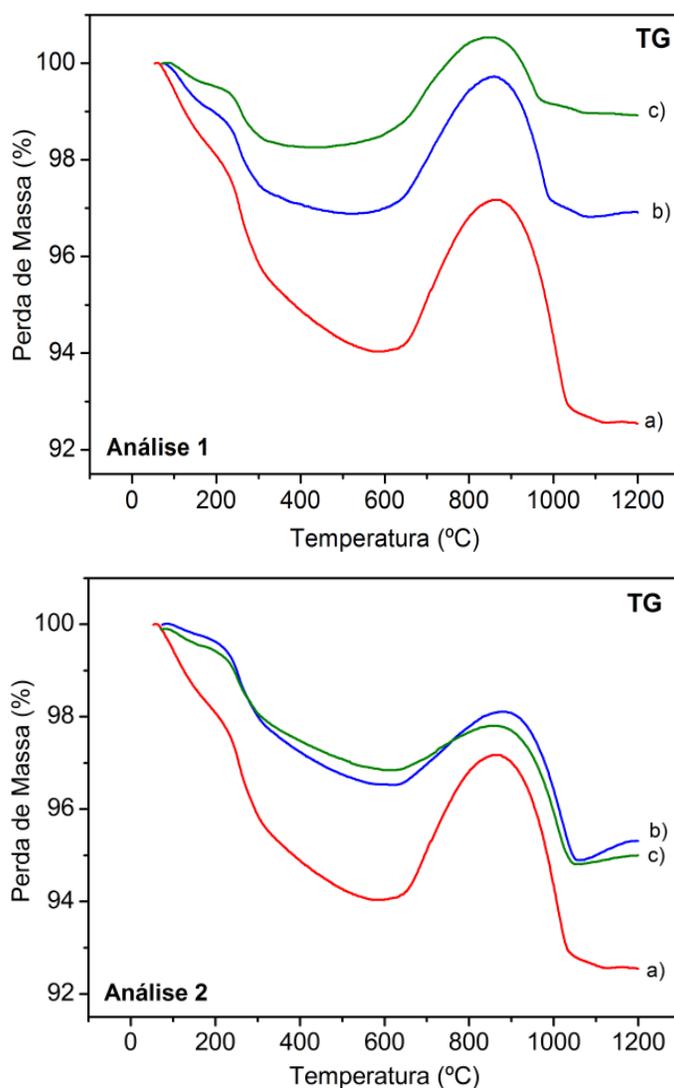


Figura 4.3 – Análise Termogravimétrica: (a) borra branca pura para as análises 1 e 2. **Análise 1:** misturas com 15% (b) e 30% (c) de mulita. **Análise 2:** misturas com 15% (b) e 30% (c) de óxido de alumínio.

- Análise 1 – Análise comparativa entre a matriz de borra branca pura (vermelho) e misturas com composições de 15% (azul) e 30% (verde) de mulita;
- Análise 2 – Análise comparativa entre a matriz de borra branca pura (vermelho) e misturas com composições de 15% (azul) e 30% (verde) de óxido de alumínio.

Inicialmente verifica-se que para todas as amostras, até a temperatura de aproximadamente 250°C, ocorre uma perda de massa entre aproximadamente 1,5 e 2,5% que está associada com a perda de água e a queima de material orgânico residual.

De acordo com a teoria de Santos (1992), as perdas de massa entre 300°C e 550°C, é devido a liberação de hidroxilas (do composto $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presente na bauxita gibsítica) originadas na borra de alumínio. Nesse intervalo, as perdas de massa para as amostras produzidas com misturas de mulita são mais intensas em relação a borra branca (análise 1) que as perdas de massa verificadas na análise comparativa 2 (misturas com alumina).

Percebe-se que as fases encontradas na BBPV na difração de raios x, que o ferro, o cálcio e o titânio formaram compostos na forma de cloretos, tais como, CaHCl , KFeCl_3 , TiCl_2 que volatilizaram entre aproximadamente 600°C e 700°C. Nesse caso, verifica-se perdas de massa para todas as amostras.

Analisando a borra branca pura (vermelho) a partir de 600°C, inicia-se um processo de ganho de massa onde ocorre a oxidação do alumínio formando alumina (Al_2O_3). Para temperaturas acima de 1000°C, percebe-se a ocorrência de fases mais estáveis da alumina.

Segundo SHINZATO (2004), de acordo com as fases encontradas na difração de raios x, o ganho de massa poderá estar associado com a presença das fases MgAl_2O_4 e SiO_2 que resultam da oxidação do magnésio e silício presentes na borra branca.

Outra explicação para o ganho de massa em todas as amostras poderá ter sido em virtude a oxidação de elementos metálicos resultantes do processo de redução para obtenção do alumínio metálico, que após o processo de sinterização da borra branca, ocorre a decomposição dos óxidos, principalmente óxido de alumínio (Al_2O_3).

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA I

Neste item serão apresentados resultados de Refratariedade Simples, Contração Linear, Absorção de Água, Densidade Aparente. Para isso, corpos de prova no formato de discos ($\Phi=50,5$ mm) foram produzidos, com e sem adição das partículas de alumina ou mulita eletrofundidas. As peças foram queimadas nas temperaturas de 1200°C, 1300°C e 1400°C.

4.2.1 REFRAATARIEDADE SIMPLES

As amostras selecionadas para a realização do ensaio de cone pirométrico, conhecido como refratariedade simples, são mostradas na figura 4.4.

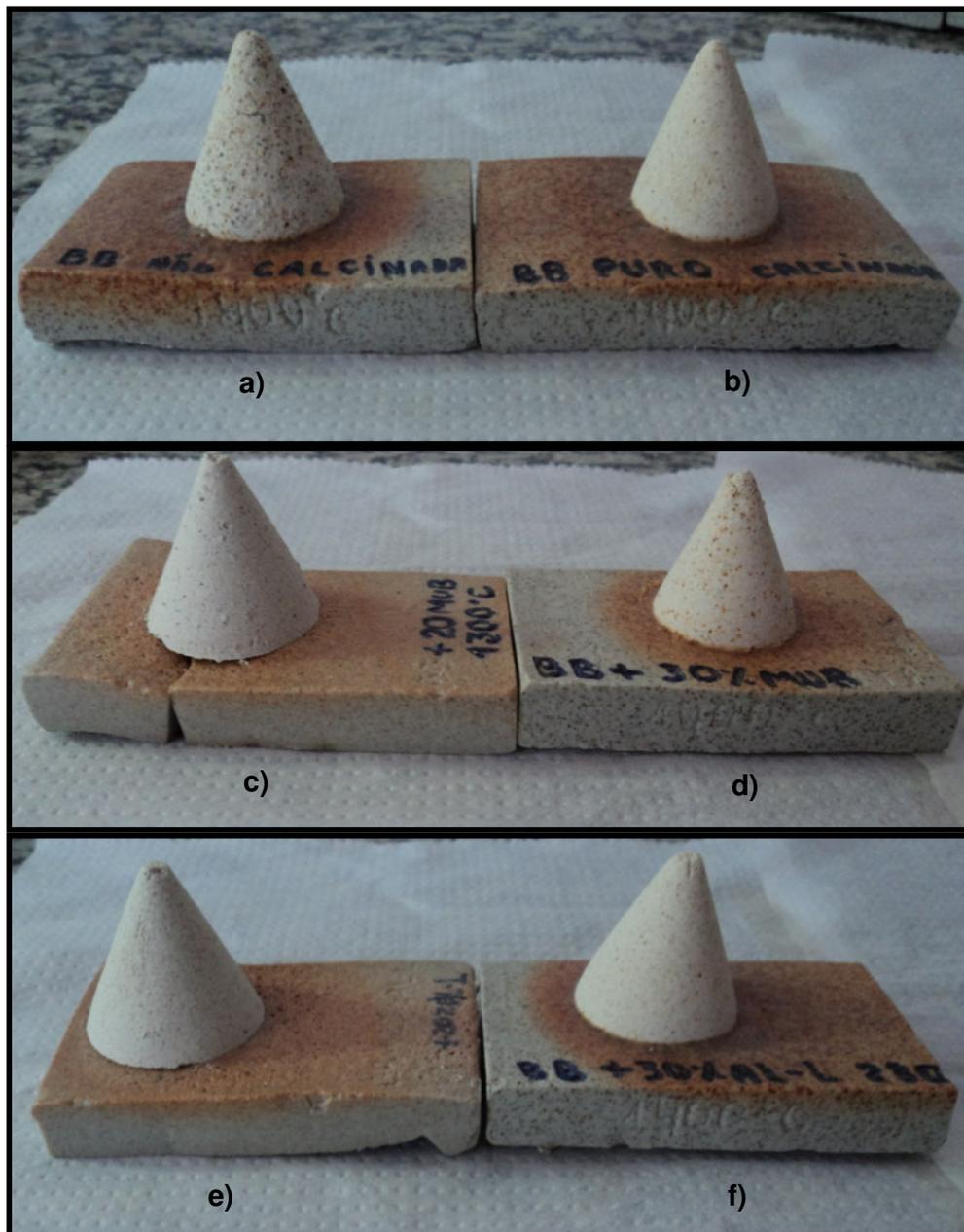


Figura 4.4 – Análise de refratariedade das amostras.

Cones de fusão: a) BBPV, b) BBPC, c) BBPS + 20% de MUB TP-325, d) BBPS + 30% de MUB TP-325, e) BBPS + 20% de AL-L280, f) BBPS + 30% de AL-L280.

Verifica-se que todas as amostras tiveram comportamento refratário no ensaio correspondente ao cone pirométrico 14 da Brascone, não se curvando, suportando temperatura de até 1400°C, podendo, portanto, serem considerados como materiais refratários sílico-aluminosos. Todas as amostras apresentaram cones pirométricos bem compactados e bem sinterizados.

A BBPV apresentou-se escura e um pouco avermelhada em comparação com as outras amostras. Isso está relacionado provavelmente com maiores teores de impurezas, como o ferro, por exemplo, que não foram completamente eliminadas e que ficaram retidas nesta amostra.

4.2.2 RETRAÇÃO LINEAR

A tabela 4.8 mostra a média dos resultados obtidos que foram analisados para o ensaio de retração linear nas amostras após sinterização.

Tabela 4.8 – Retração Linear das amostras (%).

Descrição da amostra	T ₁ = 1.200°C	T ₂ = 1.300°C	T ₃ = 1.400°C
BBPC (#270)	0,06 ± 0,08	1,40 ± 0,28	3,70 ± 0,35
BBPC (#100)	- 0,57 ± 0,10	0,43 ± 0,17	2,06 ± 0,29
BBPV (#270)	- 0,12 ± 0,10	0,22 ± 0,11	1,35 ± 0,44
BBPC + 30% AL-L (#270)	0,04 ± 0,09	0,93 ± 0,23	2,32 ± 0,81
BBPC + 20% AL-L	- 0,18 ± 0,10	0,61 ± 0,20	1,24 ± 0,78
BBPC + 30% MUB (#270)	0,59 ± 0,09	3,52 ± 0,44	9,07 ± 1,07
BBPC + 20% MUB	0,49 ± 0,08	2,36 ± 0,36	7,16 ± 1,11

Observa-se que nas temperaturas de 1200 e 1300°C as amostras correspondentes a BBPV (#270) e BBPC (#100) pouco contraíram, porém para a amostra BBPC (#270), a maior retração foi verificada para a amostra sinterizada a 1400°C, na qual foi obtido um valor máximo de 3,70%. Percebe-se também que a mistura BBPC + 30% MUB (#270) apresentou uma retração maior (9,07%) comparada com as outras amostras.

4.2.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A tabela 4.9 mostra a média dos resultados de absorção de água obtidos para as amostras após sinterização.

Tabela 4.9 – Absorção de Água das amostras (%).

Descrição da amostra	T ₁ = 1.200°C	T ₂ = 1.300°C	T ₃ = 1.400°C
BBPC (# 270)	20,98 ± 1,12	19,70 ± 1,07	15,38 ± 0,99
BBPC (# 100)	24,96 ± 1,17	24,67 ± 1,11	19,96 ± 1,02
BBPV (# 270)	22,91 ± 1,09	18,74 ± 1,03	15,34 ± 0,97
BBPC + 30% AL-L (# 270)	19,59 ± 1,02	17,74 ± 1,17	15,18 ± 0,93
BBPC + 20% AL-L	20,46 ± 1,31	20,06 ± 1,09	18,47 ± 0,98
BBPC + 30% MUB (# 270)	18,82 ± 1,20	14,99 ± 1,01	4,41 ± 0,32
BBPC + 20% MUB	21,39 ± 1,23	18,27 ± 1,14	7,83 ± 0,66

De acordo com os resultados dos ensaios de absorção de água realizados nas amostras, pode-se verificar que com o aumento da temperatura as misturas com 20 e 30% de mulita apresentaram menor absorção de água quando comparadas com as misturas de 20 e 30% de alumina e com a borra branca pura calcinada (BBPC) e não calcinada (BBPV).

A amostra da borra calcinada com tamanho de partícula 75 µm (# 270) apresentou uma menor absorção de água (15,38%) comparada com a mesma de 150 µm (# 100) apresentando um valor de 19,96%. Nota-se ainda que, a borra pura não calcinada mesmo com granulometria menor (# 270) não conseguiu atingir valores próximos das misturas com mulita, comprovando que a necessidade de adição de partículas de reforço, de forma a melhorar a resistência mecânica dos compactos.

Portanto, os melhores resultados foram verificados nas amostras de BBPC com 20 e 30% de mulita, apresentando menores valores de absorção de água (7,83 e 4,41% respectivamente) na temperatura de 1400°C.

Segundo GERMAN (1997), à medida que a temperatura de sinterização aumenta ocorre uma diminuição da quantidade de vazios presentes na amostra.

4.2.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

A tabela 4.10 mostra a média dos resultados obtidos da massa específica aparente (utilizando mercúrio como líquido picnométrico) das amostras utilizadas nesta pesquisa antes e após sinterização.

Tabela 4.10 – Massa Específica Aparente das amostras antes e após queima

Descrição da amostra	CPV	T ₁ = 1.200°C	T ₂ = 1.300°C	T ₃ = 1.400°C
BBPC # 270	2,15 ± 0,03	2,10 ± 0,03	2,09 ± 0,03	2,28 ± 0,05
BBPC # 100	2,02 ± 0,02	1,88 ± 0,01	1,90 ± 0,01	2,06 ± 0,03
BBPV # 270	2,20 ± 0,03	2,15 ± 0,02	2,15 ± 0,02	1,84 ± 0,02
BBPC +30% AL-L # 270	2,29 ± 0,04	2,13 ± 0,02	2,24 ± 0,04	2,35 ± 0,04
BBPC +20% AL-L	2,17 ± 0,03	2,07 ± 0,03	2,10 ± 0,03	2,13 ± 0,02
BBPC +30% MUB # 270	2,12 ± 0,04	2,07 ± 0,03	2,26 ± 0,04	2,74 ± 0,03
BBPC +20% MUB	2,00 ± 0,03	1,96 ± 0,01	2,09 ± 0,01	2,61 ± 0,02

*CPV – corpo de prova a verde

Os resultados mostram que para as composições de BBPC + 30% AL-L (# 270), BBPC + 20% AL-L, BBPC + 30% MUB (# 270), BBPC + 20% MUB, os valores de massa específica aparente após queima são superiores aos valores da densidade a verde dos compactos que se observam nas temperaturas de 1300°C e 1400°C. Nota-se ainda que a massa específica aparente das amostras BBPC + 30% MUB (# 270), BBPC + 20% MUB atingem valores máximos de 2,74 e 2,61 g/cm³, respectivamente para a temperatura de sinterização de 1400°C, comprovando-se uma maior densificação em comparação com as outras amostras.

Entre 1200°C e 1300°C, os valores de densidade aparente para todas as amostras, com exceção das misturas com mulita, permanecem praticamente constantes. Para todas as composições, verifica-se uma diminuição de densidade das amostras sinterizadas a 1200°C em relação a densidade a verde do compacto prensado. A explicação dada para isto é a ocorrência de possível matéria orgânica residual contida nas amostras e impurezas retidas nos poros dos corpos de prova.

Portanto, pós com partículas menores sinterizaram melhor do que aqueles com granulometria maior, podendo estar associado com a energia de superfície, produzindo uma força motriz elevada para sinterização (GERMAN, 1997).

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA II

Neste item serão apresentados resultados de Retração Linear de Queima, Absorção de Água, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente e Resistência à Flexão, para corpos de prova no formato de barras retangulares, sinterizados a 1400°C. Foi produzido um total de quarenta e cinco corpos de prova para as amostras de borra pura e misturas com adição de mulita eletrofundida branca do tipo MUB TP-325 e alumina eletrofundida branca do tipo AL-L 280.

4.3.1 RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (RLQ)

A análise do gráfico da Figura 4.5 mostra uma tendência de aumento da retração linear com o aumento da porcentagem das duas misturas estudadas.

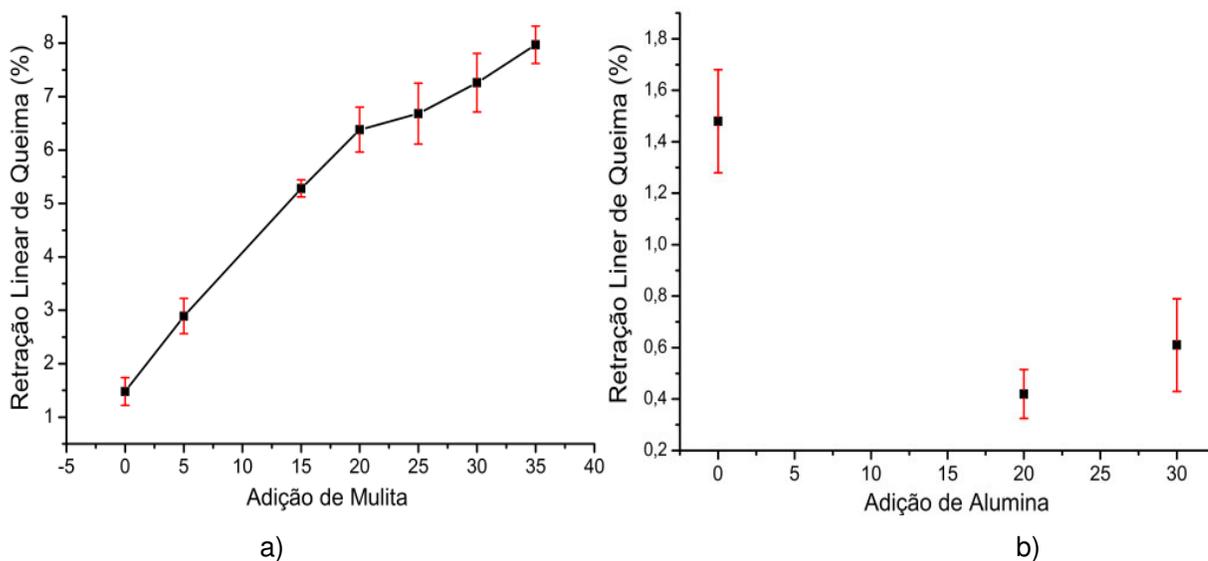


Figura 4.5 - Retração Linear de Queima em função do aumento de massa de mulita (a) e óxido de alumínio (b).

Pode-se constatar que para todas as formulações com mulita (4.5 a) ocorreu um aumento da retração linear, ou seja, a medida que o percentual de mulita a borra foi aumentando, aumentou-se também o valor da retração linear.

Diferenciando as amostras com 30% de reforço em peso, os resultados que se mostraram mais significativos, foram os que foram formulados com mulita (7,26%) em relação a formulação com óxido de alumínio (0,61%). Percebe-se também que a partir da adição de 5% de mulita os valores para retração linear aumentam gradativamente, e segundo Santos (2007), nas propriedades de cerâmica vermelha este comportamento é atribuído ao processo de vitrificação.

Na queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa cerâmica. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça. A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima (MELCHIADES *et al*, 2001).

4.3.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

De acordo com a figura 4.6, observa-se que para as duas misturas a absorção de água diminuiu com o aumento de conteúdo de reforço inorgânico.

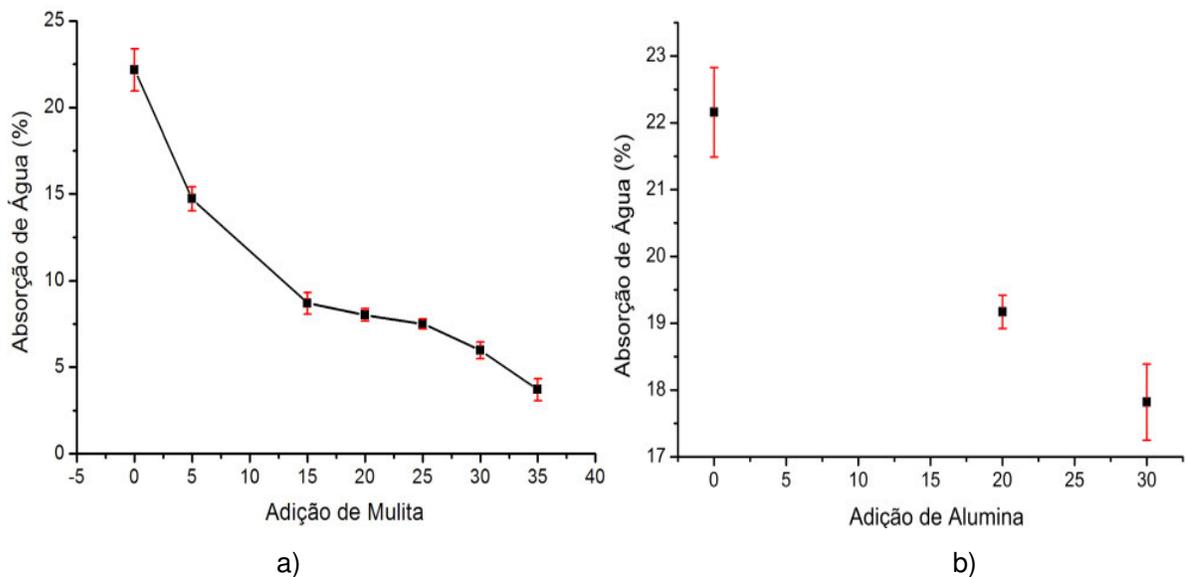


Figura 4.6 - Absorção de Água em função do aumento de massa de mulita (a) e óxido de alumínio (b).

Em função da quantidade de reforço inorgânico adicionado a massa cerâmica, a temperatura de queima sempre fornece uma menor absorção de água, isso ocorre devido a formação de fases líquidas (mais intensas quanto maior a temperatura utilizada), preenchendo dessa forma a quantidade de poros presentes no material, fazendo com que o mesmo absorva menores quantidades de água.

Observa-se ainda que a absorção de água diminui com o aumento do reforço inorgânico nas duas misturas quando comparadas com a matriz de borra pura. A menor absorção de água foi observada para as misturas com 35% de mulita chegando a um valor mínimo de 3,70% enquanto que para as misturas com 30% de alumina a absorção de água atinge um valor mínimo de 17,82%, e para a matriz de borra pura de 22,16%.

4.3.3 POROSIDADE APARENTE (PA)

A Figura 4.7 mostra a variação da porosidade aparente nos corpos cerâmicos formulados com mulita e alumina que foram comparados com a matriz de borra pura.

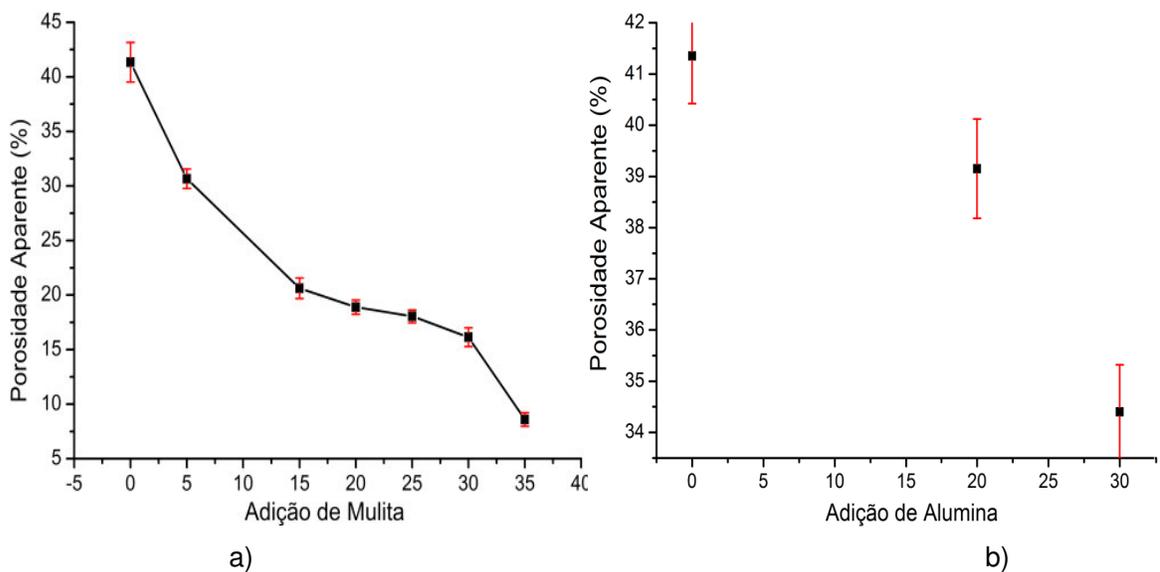


Figura 4.7 - Porosidade Aparente em função do aumento de massa de mulita (a) e óxido de alumínio (b).

Para as amostras formuladas, o gráfico da porosidade aparente segue o mesmo comportamento da absorção de água para as misturas de mulita e alumina, quando comparadas com a borra pura. No entanto, pôde-se constatar que houve uma nítida redução da porosidade aparente para as misturas com composições de mulita, onde a máxima porosidade obtida foi de 8,59%.

Os corpos cerâmicos que mostraram maior porosidade aparente foram os formulados com composições de 20 e 30% de alumina. Os valores obtidos para a porosidade aparente da mistura com óxido de alumínio foram de 39,15 e 34,40% respectivamente. Já a matriz cerâmica (borra pura) apresentou porosidade maior com valor de 41,35%.

4.3.4 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

Utilizando a mesma metodologia dos ensaios de absorção de água e porosidade aparente, foi determinada a massa específica aparente das amostras após a sinterização. A figura 4.8 mostra os resultados da análise da massa específica aparente.

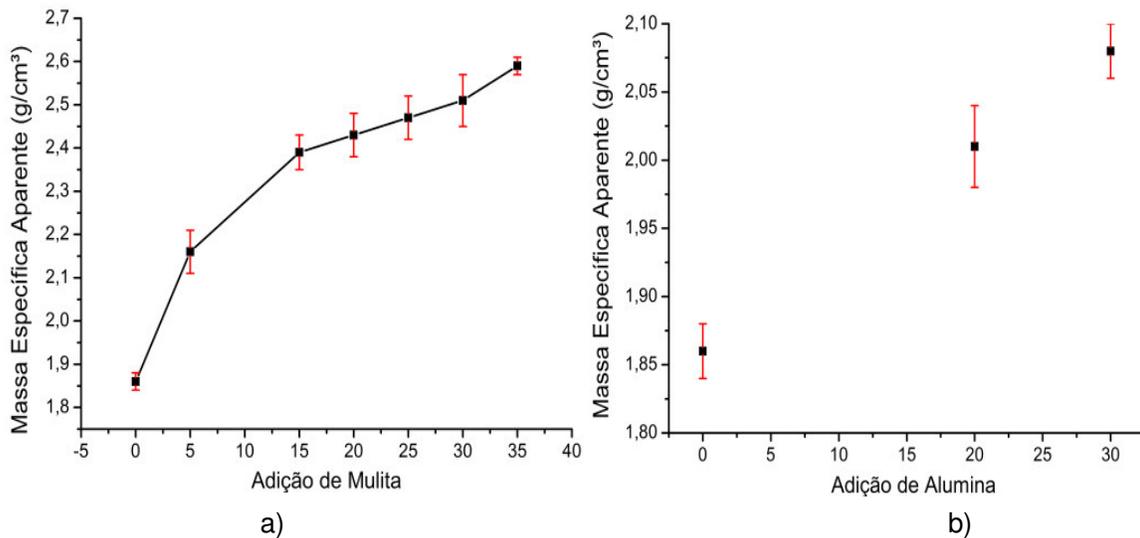


Figura 4.8 - Massa Específica Aparente em função do aumento de massa de mulita (a) e óxido de alumínio (b).

Os valores da massa específica aparente acompanham as propriedades de absorção de água e porosidade, uma vez que com a adição das partículas de reforço cerâmico a matriz, ocorre uma diminuição da porosidade aparente, da absorção de água e conseqüentemente um aumento na massa específica aparente em relação a matriz de borra pura.

Diferentemente das formulações com adições de óxido de alumínio, observa-se que houve um aumento acentuado dos valores para as misturas com mulita ($2,59 \text{ g/cm}^3$) para o ensaio de massa específica aparente, e conseqüentemente uma maior densificação das mesmas. Com a temperatura de sinterização utilizada neste trabalho (1400°C), a retração linear foi mais significativa para as misturas de mulita do que para as misturas com óxido de alumínio, permitindo assim uma maior aproximação entre as partículas.

4.3.5 RESISTÊNCIA MECÂNICA A FLEXÃO (TRF)

A resistência mecânica de um material cerâmico está diretamente ligada à força de coesão entre as partículas e o produto verde é normalmente menos resistente que o mesmo sinterizado. Durante o aumento da temperatura de queima, antes mesmo de atingir a temperatura ideal, ocorre modificação das fases cristalinas do material; desse ponto em diante não é mais possível a irreversibilidade do fenômeno de afinidade com a água. Na temperatura máxima ocorrem reações químicas e com isso a formação de novas fases cristalinas e fusões parciais (fase líquida); finalmente ocorre a consolidação do material através da formação de uma estrutura, que em processo de resfriamento torna-se rígido e com maior resistência que o material verde (PADILHA, 1997).

Para as barras feitas a partir da borra branca, isto é, sem adição de partículas de reforço, sinterizadas a 1400°C , a TRF média foi de $14,14 \text{ MPa}$. Esse valor aumentou com a adição de mulita, atingindo um valor máximo de $56,35 \text{ MPa}$, para 35% de mulita. No caso da adição das partículas de alumina, entretanto, ocorreu uma queda acentuada na resistência mecânica das peças, que chegou a 4,95% para 30% de alumina. Tal comportamento pode ser observado na Figura 4.9.

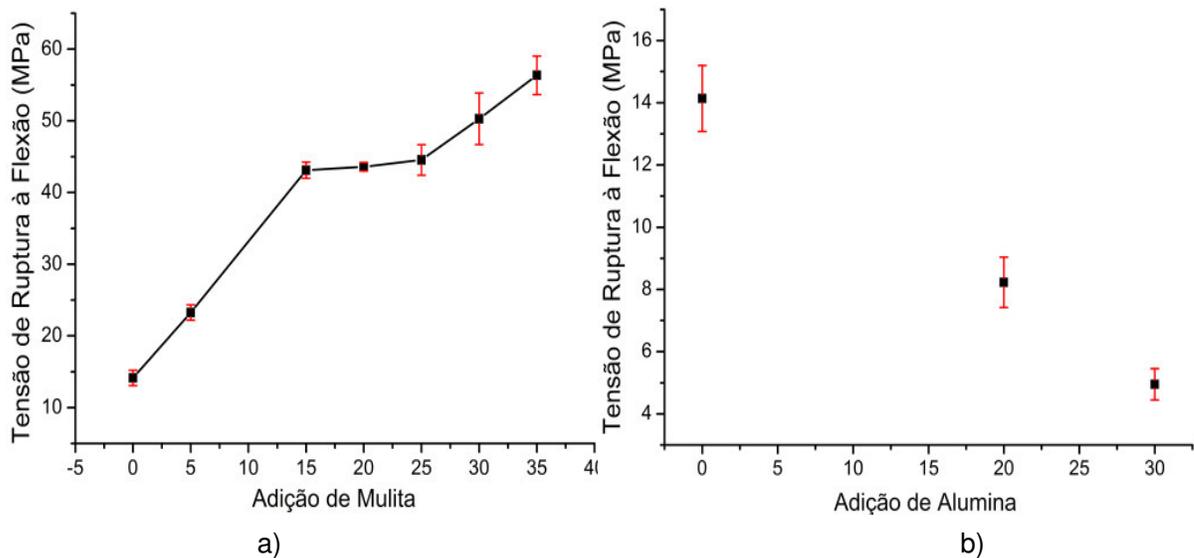


Figura 4.9 - Tensão de Ruptura à Flexão em função do aumento de massa de mulita (a) e óxido de alumínio (b).

O mau desempenho das misturas com formulações de óxido de alumínio está associado, provavelmente, à maior porosidade aparente e menor massa específica aparente, observadas para essas peças, o que torna o material significativamente menos resistente quando comparado com o compacto sem as adições (borra branca).

A Tabela 4.11 mostra os resultados obtidos para os ensaios de caracterização física para todas as formulações utilizadas neste trabalho. A partir deles, é possível constatar que as amostras de misturas contendo mulita apresentaram resultados superiores quando comparadas tanto às amostras de borra branca sem as adições, quanto às amostras com misturas de alumina.

A calcinação da borra branca foi utilizada para facilitar o processo de sinterização, pois durante o aumento da temperatura ocorre a liberação de materiais voláteis, contribuindo para uma melhor acomodação entre as partículas quando as cargas inorgânicas são adicionadas. O tratamento térmico pode exercer grande influência na resistência mecânica dos materiais, favorecendo uma microestrutura mais densa quando partículas de reforço são adicionadas num tijolo refratário.

Tabela 4.11 - Ensaios Físicos das amostras sinterizadas a 1400°C.

<i>Ensaios Físicos</i>	<i>RLQ (%)</i>	<i>AA (%)</i>	<i>PA (%)</i>	<i>MEA (g/cm³)</i>	<i>TRF (MPa)</i>	
BBPS	1,48 ±0,26	22,16 ±1,22	41,35 ± 1,81	1,86 ± 0,02	14,14 ± 1,06	
5	2,89±0,33	14,72 ±0,68	30,66 ± 0,90	2,16 ± 0,05	23,26 ± 1,07	
15	5,28 ±0,16	8,69 ± 0,62	20,62 ± 0,94	2,39 ± 0,04	43,11 ± 1,13	
% Mulita	20	6,38 ±0,42	8,02 ± 0,35	18,89 ± 0,65	2,43 ± 0,05	43,59 ± 0,59
	25	6,68 ±0,57	7,49 ± 0,29	18,05 ± 0,59	2,47 ± 0,05	44,54 ± 2,13
	30	7,26 ±0,55	5,98 ± 0,48	16,14 ± 2,96	2,51 ± 0,08	50,28 ± 3,60
	35	7,97 ±0,35	3,70 ± 0,64	8,59 ± 0,62	2,59 ± 0,02	56,35 ± 2,68
% Alumina	20	0,42 ± 0,09	19,17 ± 0,25	39,15 ± 1,52	2,01 ± 0,01	8,23 ± 0,81
	30	0,61 ± 0,18	17,82 ± 1,20	34,40 ± 2,52	2,08 ± 0,07	4,95 ± 0,50

A borra pura apresentou um valor relativamente alto para o ensaio de porosidade aparente (41,35%). Esse valor diminui com a adição das partículas, tanto de mulita quanto de alumina. A queda da porosidade aparente, no entanto, é bem menor no caso da adição da alumina.

Na verdade, percebe-se que todas as misturas cerâmicas sinterizadas com adições de mulita apresentaram valores mais baixos do que as misturas de alumina para a absorção de água e porosidade aparente, e valores mais altos para a massa específica aparente; mostrando, portanto, um maior nível de densificação. Quanto mais elevada a porosidade, mais fácil é a penetração pelos materiais fundidos e pelos gases.

A razão para essa diferença de comportamento entre as peças com adição de mulita e alumina se deve, provavelmente, à temperatura de sinterização da alumina, que é mais elevada que a da mulita. Como as peças foram sinterizadas a 1400°C, é possível que as composições contendo mulita tenham atingido um maior grau de sinterização, o que é corroborado pelos resultados dos vários ensaios (retração linear de queima, porosidade aparente, massa específica aparente, absorção de água).

Para efeito de comparação, as tabelas 4.12 e 4.13 mostram os valores obtidos para um tijolo comercial com 70% de alumina (REFRACTORIES MANUAL,

1994) e um tijolo refratário aluminoso do tipo T-45 (Togni Refratários - SP) comparado com valores das peças com adição de 15% de mulita, produzidas nesta pesquisa.

Tabela 4.12. Ensaio Físicos entre tijolos com 70% alumina (REFRATORIES MANUAL, 1994) e tijolos com 15% de mulita eletrofundida

Descrição do ensaio	Tijolo com 70% de Alumina	Tijolo com 15% de Mulita
AA (%)	8,5-11	8,7
PA(%)	19-22	20,6
MEA (g/cm³)	2,56	2,40
TRF (MPa)	14,20	43,10

Tabela 4.13. Ensaio Físicos entre tijolos aluminosos do tipo T-45 (Togni Refratários - SP) e tijolos com 15% de mulita eletrofundida branca.

Descrição do ensaio	Tijolo T-45 Aluminoso	Tijolo com 15% de Mulita
PCE	> 1400°C	8,7
PA(%)	14	20,6
MEA (g/cm³)	2,30	2,40
TRF (MPa)	34,0	43,10

Os ensaios realizados com corpos-de-prova reforçados com 15% de mulita eletrofundida apresentam resultados próximos dos valores observados para os tijolos comercializados contendo 70% de alumina e os tijolos aluminosos do tipo T-45. No entanto, o tijolo refratário produzido neste trabalho apresentou um valor de Tensão de Ruptura à Flexão superior (43,10%) aos tijolos comerciais (14,20% e 34,0 % respectivamente). Dessa forma, os resultados obtidos mostraram que os tijolos refratários produzidos com mulita eletrofundida branca, podem ser utilizados como material refratário, por apresentarem baixa porosidade e alta resistência mecânica.

4.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste trabalho, no sentido de compreender melhor as mudanças microestruturais e morfológicas das amostras após sinterização, quando as partículas de reforço inorgânico foram incorporadas a diferentes composições mássicas a borra branca.

As superfícies de fratura das amostras após ensaio de flexão em três pontos das amostras sinterizadas são mostradas nas imagens obtidas no MEV da borra branca pura através das figuras 4.10 (a) e (b) com aumentos de 100x e 500x, respectivamente.

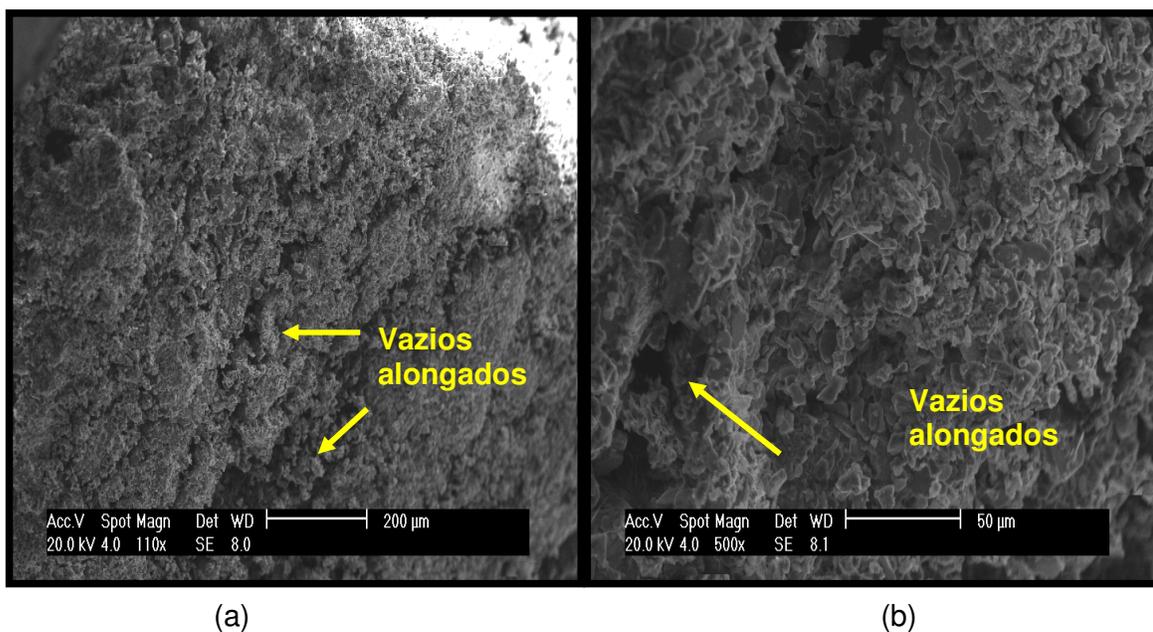


Figura 4.10 - Micrografia da borra pura com aumento de (a) 100x e (b) 500x.

Na micrografia representada na figura 4.10 (a), observa-se que a superfície de fratura da matriz cerâmica apresenta uma morfologia de aspecto rugoso, com poucas áreas lisas. No entanto, pode-se perceber ainda mais nitidamente na figura 4.10 (b) algumas falhas de empacotamento como vazios alongados, que são decorrentes da não aproximação das várias regiões densas que formam o compacto. O resultado desses defeitos é devido a uma baixa

resistência mecânica que através do ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão apresentou um valor de 14,14 MPa,

Uma das possíveis causas para o aparecimento de defeitos em tijolos refratários na sinterização é provavelmente oriundo das condições utilizadas no processo conformação. Dependendo também da taxa de aquecimento do forno em que o material foi submetido, esses defeitos (trincas, empenamentos, vazios) podem surgir na estrutura.

Embora a temperatura de sinterização (1400°C) utilizada neste trabalho tenha sido suficiente para densificar a amostra, os resultados de porosidade aparente (41, 35%) obtidos sugerem a aplicação de partículas de reforço inorgânico, de tal maneira que a quantidade de defeitos possa diminuir gradativamente, resultando num sistema melhor compactado e mais homogêneo.

A figura 4.11 (a) e (b) mostra a micrografia do compósito com 15% de mulita, com aumentos de 100x e 500x respectivamente.

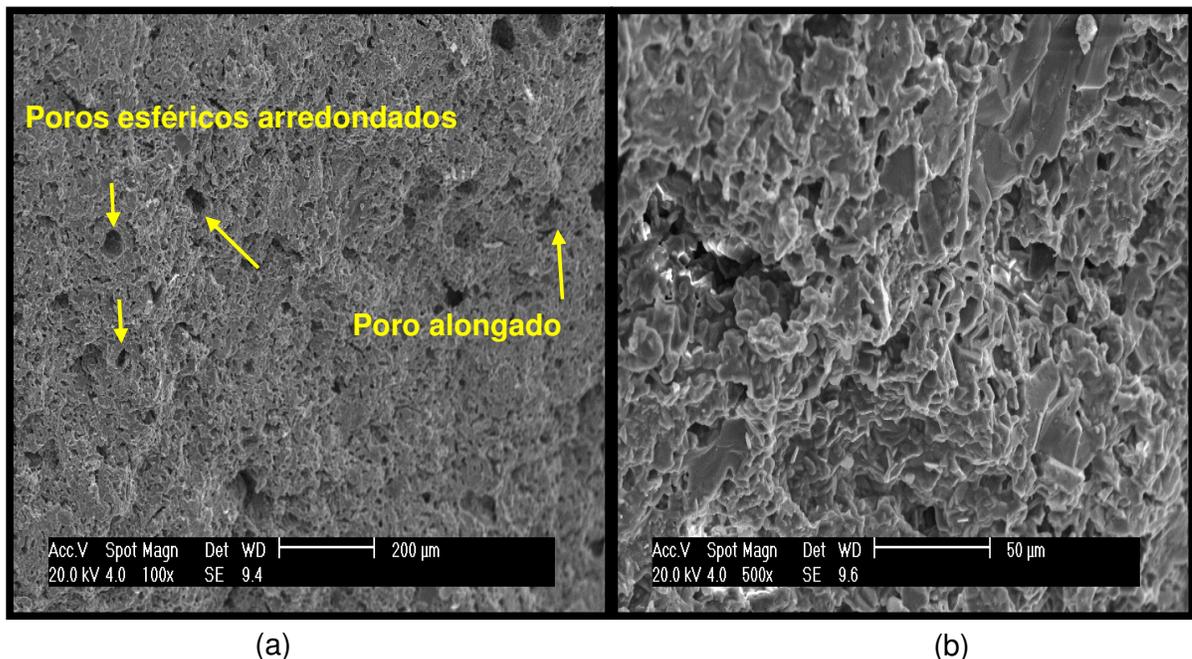


Figura 4.11 – Micrografia da mistura com 15% de mulita com aumento de (a) 100x e (b) 500x.

Verifica-se que, para essa composição, a amostra apresentou-se com aspecto mais homogêneo, onde as fases dispersas na matriz não são possíveis de

se distinguir. Porém, observa-se ainda a presença de alguns poros esféricos arredondados e alongados como está indicado na figura 4.10 (a). No entanto esses defeitos existentes na amostra podem diminuir o fluxo da passagem de líquidos (água, por exemplo) e exercer mudanças significativas nas propriedades mecânicas, densidade e condutividade térmica dos materiais cerâmicos refratários.

Pôde-se constatar que os resultados obtidos foram favoráveis para esta amostra devido haver um aumento da retração linear (1,48 - 5,28%) e da resistência mecânica (14,14 - 43,11%) em relação a matriz de borra pura.

Portanto, a partir da adição de 15%, observa-se um melhor preenchimento dos poros devido ao aumento do teor de mulita havendo uma maior aproximação entre partículas sólidas; levando, portanto, a estrutura a uma configuração mais densa.

A figura 4.12 (a) e (b) mostra a micrografia da mistura com 30% de mulita, com aumentos de 100x e 500x respectivamente.

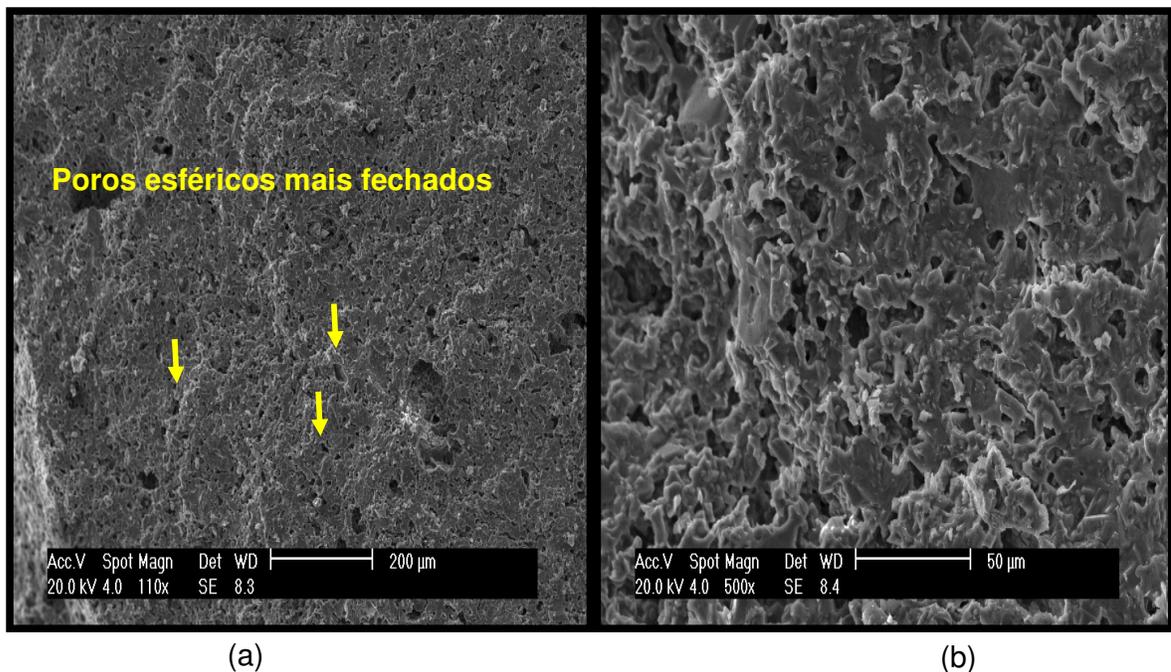


Figura 4.12 - Micrografia do compósito com 30% de mulita com aumento de (a) 100x e (b) 500x.

A superfície de fratura da amostra com 30% de mulita exibe partículas com empacotamento mais eficiente e uma porosidade distribuída de forma homogênea na microestrutura em relação as amostras descritas anteriormente.

A amostra com adição de 30% de mulita, faz com que a estrutura porosa mude de aspecto, apresentando-se mais plana, devido um fechamento maior dos poros (como indicado na figura 4.12 (a)) e uma redução dessa quantidade ao compacto refratário. A figura 4.12 (b) mostra mais nitidamente o fechamento dos poros ao longo da superfície da amostra.

Pode-se dizer ainda que, a massa específica a verde ($2,0 \text{ g/cm}^3$) mais aproximada para essa amostra foi a proporção com 20% de mulita, no qual ocorreu um aumento para a temperatura de 1400°C ($2,61 \text{ g/cm}^3$) implicando em uma maior retração linear de queima em relação a borra pura. Esses resultados indicam que a retração durante a sinterização, proporciona a redução do tamanho dos poros na mistura e garante ao material cerâmico uma estrutura menos permeável, tornando-a mais compacta.

De acordo com os resultados obtidos na análise de microscopia eletrônica de varredura, pôde-se perceber que os pós estudados na temperatura de sinterização de 1400°C , gera a formação de uma estrutura mais densa através dos componentes mais refratários, proporcionando, portanto, uma maior aproximação entre as partículas.

Portanto, empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios forem preenchidos com partículas menores que o mesmo. Entretanto, se forem introduzidas partículas maiores que os vazios surgirá novos vazios, o que poderá provocar um aumento na porosidade.

Observou-se, portanto, que durante a etapa de aquecimento do forno não houve o crescimento excessivo dos grãos nas misturas com mulita, devido também ao controle da taxa de velocidade e o patamar da temperatura que foi utilizado durante o processo.

As figuras 4.13 (d) e (e) mostra as micrografias do compósito com 20% de alumina, com aumentos de 100x e 500x.

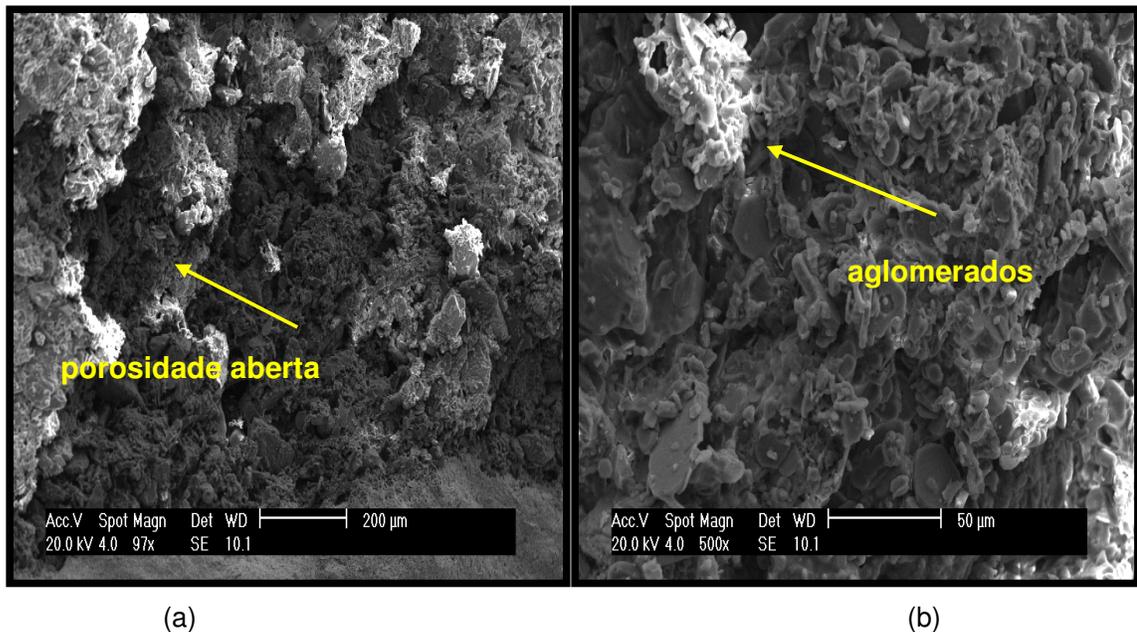


Figura 4.13 - Micrografia do compósito com 20% de alumina com aumento de (a) 100x e (b) 500x.

Observa-se que a referida amostra não está completamente homogênea na matriz cerâmica, como mostrado mais claramente na figura 4.13 (b). Esses defeitos produzem um efeito insuficiente para atingir uma resistência mecânica adequada.

Observa-se que a estrutura resultante é relativamente porosa, apresentando áreas não homogêneas e traços de porosidade aberta. As fases dispersas na superfície de fratura mostram-se de forma irregular e menos distribuídas na matriz de borra branca, havendo, portanto, uma formação de aglomerados de consideráveis dimensões.

A figura 4.14 (a) e (b) mostra as micrografias do compósito com 30% de alumina, com aumentos de 100x e 500x.

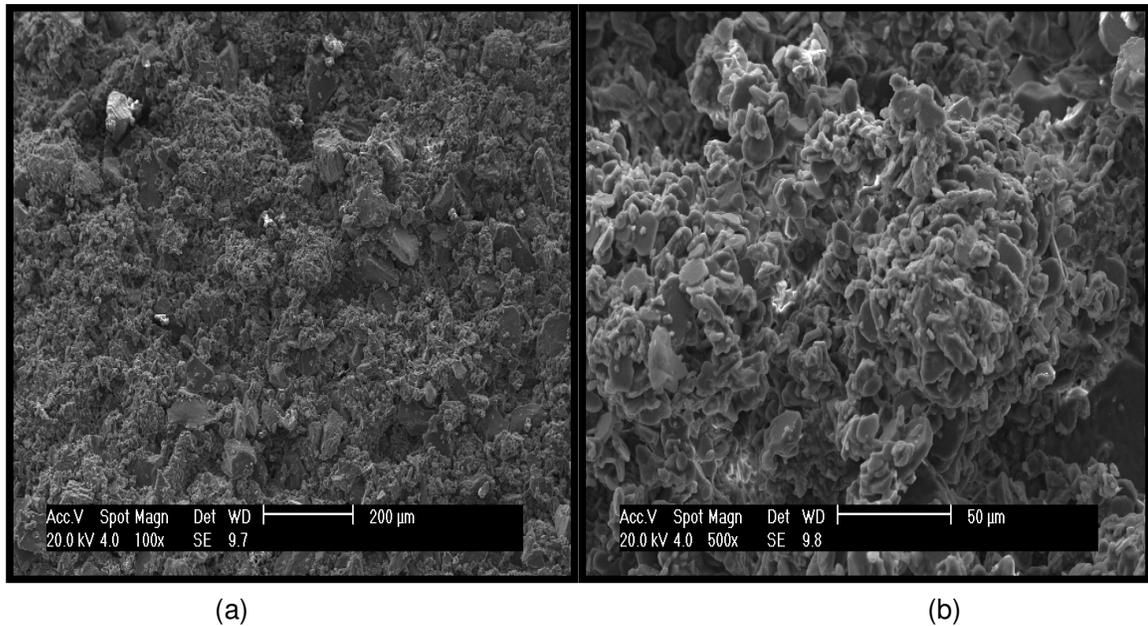


Figura 4.14 - Micrografia do compósito com 30% de alumina com aumento de (a) 100x e (b) 500x.

Percebe-se também que as amostras representadas pelas micrografias apresentam-se com aspecto irregular e tamanho de partículas variadas.

Verificou-se também a formação de aglomerados de partículas e uma quantidade bastante acentuada de poros. Esses resultados indicam que a temperatura utilizada neste trabalho (1400°C) não foi suficiente para sinterizar as amostras com 20 e 30% de óxido de alumínio, o que dificulta ainda mais a densificação, diminuindo portanto, a resistência mecânica em relação ao compacto sem as adições (14,14 – 4,95 MPa).

Portanto, pode-se concluir que durante a etapa de sinterização houve uma melhor ligação por atração das partículas para as misturas com composições de mulita do que para as misturas com composições de óxido de alumínio. Assim, a resistência mecânica e a retração linear estão aliadas as análises de difração de difração de raios x, onde se percebe um comportamento inverso entre as duas misturas produzidas neste trabalho quando comparadas com a borra branca (sem adições).

5 CONCLUSÕES

A análise química por FRX da matriz cerâmica (borra branca) revelou que a mesma é essencialmente constituída pelos óxidos Al_2O_3 (79,62%) e SiO_2 (6,60%). A presença desses componentes indica que a matéria-prima possui grande potencial para a produção de materiais refratários sílico-aluminosos.

As misturas formuladas com mulita eletrofundida branca mostraram melhores resultados em todas as proporções e para todas as temperaturas utilizadas neste trabalho, quando comparadas com a borra sem adições.

À medida que o percentual de reforço inorgânico aumenta, ocorre um maior fechamento de poros para as formulações de mulita do que para as formulações de alumina nas amostras.

As peças fabricadas com mistura contendo adições de mulita a partir de 15% se mostraram mais satisfatórias, sendo mais resistentes à flexão que as peças com adição de alumina.

O tijolo refratário produzido neste trabalho, apresentou um valor superior (43,10%) em relação aos tijolos comerciais (14,20 MPa e 34,0 MPa) frente ao ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão. Dessa forma, os resultados obtidos mostraram que os tijolos refratários produzidos com mulita eletrofundida branca, podem ser utilizados como material refratário, devido apresentarem baixa porosidade e alta resistência mecânica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver formulações com variados teores de outros aditivos que possibilitem a obtenção de materiais refratários com características que atendam às especificações técnicas existentes no mercado.

Realizar análises das superfícies de fratura por EDX com o objetivo de certificar-se quanto às fases encontradas na microestrutura final e comparar o resultado com a difração de raios x.

Analisar e produzir um material refratário, cuja estrutura permita uma densidade elevada, sendo possível utilizá-lo em situações onde sejam exigidas uma alta resistência a abrasão, ampliando seu uso na indústria de materiais refratários.

Avaliar a influência da temperatura de queima, pressão de compactação e teor da adição de partículas inorgânicas na qualidade do produto final.

Analisar a influência da granulometria do resíduo de borra branca sobre as propriedades físicas e mecânicas das peças obtidas com utilização de outras cargas inorgânicas em materiais refratários.

Confeccionar corpos de prova menos porosos de seções mais complexas a partir das composições de mulita estudadas, com a finalidade de obter-se peças que possam ser submetidas a condições de trabalho mais rigorosas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Material refratário - Determinação do cone pirométrico equivalente - *NBR 6222*. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação da massa e da absorção de água NBR 8947 (1985).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Definição de Materiais Refratários NBR 8826 (1997).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10004*: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 12763 - Rochas para revestimento - Determinação da resistência à flexão.*, 1992.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 13818 - Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios.*, 1997.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 9623 - Materiais de moldagem termofixos - Determinação da contração e pós contração em corpos de-prova moldados por compressão e injeção em forma de barras.*, 1986

AMBIENTE BRASIL. Metais pesados. Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&contendo=/residuos/artigos/metais.html>>. Acesso: 11 de maio de 2010.

AMORÓS, J. L., FELÍU, C., GINÉS, F., AGRAMUNT, J.V. Resistência Mecânica Y Microestrutura de Suportes Cerâmicos em Crudo. *Técnica Cerâmica*, nº 244, 362, 1996.

AMATEAU, M.F., 1998. Ceramic Composites. In: PETERES, S.T., ED., Handbook of Composites: London, Chapman Hall.

ANDRADE J, T. E., RAMBO, C. R., SIEBER, H., MARTINELLI, A. E. MELO, D. M. A. Influência da temperatura de infiltração de alumínio gasoso em ligninocelulósicos nas propriedades de Al₂O₃ biomórfca. Cerâmica 53(2007) 74-78.

ANÔNIMO, Argila, Anuário Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica, Disponível em: www.abceram.org.br.

AQUINO, T.F., FÁVERI R.F., RIELLA H.G., TOMAZZOLI E.R., CARVALHO E.F.URANO. Caracterização Físico-Química e Mineralógica da Bauxita de Santa Catarina para a Produção de Refratários com baixo teor de Óxido de Ferro. 17^oCEBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de novembro de 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO (ABAL). Relatório de sustentabilidade da indústria do alumínio, 2005.

ASSOCIACAO BRASILEIRA DE ALUMINIO. Reciclagem: no Brasil. Disponível em: < <http://www.abal.org.br/reciclagem/brasil.asp>>. Acesso em: 08 de novembro de 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC). Informações Técnicas. Disponível em: http://www.abceram.org.br/asp/abc_59.asp. Acessado em setembro de 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS (ABETRE). *Brasil trata apenas 22% dos resíduos industriais perigosos*. Disponível em: www.abetre.org.br. Acesso em janeiro de 2010. Acesso em janeiro de 2010.

AZEVEDO, M. Os velhos moinhos trocam as bolas pelos contínuos. Química e Derivados. São Paulo, edição nº 424 de Março de 2004.

BELTRÁN, V FERRER, C., BAGÁN, V., SÁNCHEZ, E., GARCÍA, J., MESTRE, S., Influencia de las Características Del Polvo de Prensas y de La Temperatura de Cocción Sobre La Microestructura Porosa y Resistencia a lãs Manchas de Baldosas de Grés Porcelánico. Anais do Qualicer 96 ITC, Castelon Espanha, p. 137-152, 1996.

BENGTSSON, M., GATENHOLM, P., OKSMAN, K. The effect of crosslink on the properties of polyethylene/wood flour composites. *Composites Science and Technology*, v. 65 p.1468-1479, 2005.

BILEK, V “Refratários para Revestimentos para Fornos Industriais”. Joinville: Tupy, 1978.

BLUMENAUER, H.; PUSCH, G. *Mecânica Técnica de Fratura (Technische Bruchmechanik)*. Editora: VEB Deutscher Verlag für Grundstofftechnik, Leipzig, 1982.

BRINSON, C., CHAUVETTE, G., KIMMERLE, F. M., ROUSSEL, R. . US Patent 5132246. Process for using dross residues to produce refractory products.,1992.

BRASCONE: Indústria e Comércio de cones pirométricos Ltda.

CAIRO, C.A.A. “Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos”. Tese de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, 1990.

CALLISTER JR, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CARVALHO, L.S. (1991) Estado da arte da tecnologia do tratamento de escória na indústria do alumínio. In: III SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO. 20-21 de agosto/1991. São Paulo, Brasil, p.169-192.

CASTRO, R. H. R. Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina. Tese de doutorado – escola politécnica da universidade de São Paulo – área de concentração engenharia de materiais. (2005).

CAVALCANTE, P. M. T. et al. , Influência das Características Superficiais na Resistência a Manchas do Grés Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, 9 (5/6) Setembro/Dezembro (2004).

CHAWLA, K.K. *Ceramic matrix materials. Ceramic matrix composites.* London: Chapman & Hall, 1993. p. 32-33.

COBLE, R. L.; KINGERY, W. D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. *Journal of American Ceramic Society*, v. 39, n. 11, p. 377-385, 1956.

COLOMBRINI, R.; SPADACCIA, J.C. (1989). A utilização de refratários de carbetto de silício no revestimento de cubas de redução DE ALUMÍNIO. II Seminário de Tecnologia do alumínio. *ANAIS. SÃO PAULO, ABAL/ABM*, P.317-333.

COSTA, B.J. "Importância das Características do Pó no Processamento das Cerâmicas Avançadas", 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Junho, 1994, 416.

COUTENAY, J.H.; "The influence of the content of magnesium chloride in fused agents"; *The Melt Quality Partnership* (2005).

CRUZ, C.R.V. et al. Refratários para Equipamentos Siderúrgicos, ABM, 1977.

CRUZ, CRV.et al. Refratarios para Siderurgia. São Paulo: ABM.1979.

DAL BÓ, M., BARBETTA, P.A. e HOTZA, D., "Utilização de Resíduos da Indústria de Revestimentos Cerâmicos na Fabricação de Refratários Triaxiais", *Cerâmica Industrial*, 12 (1/2) Janeiro/Abril, 2007, 42-46.

DAL MASCHIO, R. Refractory products obtained using aluminum rich recovered raw materials. *Ceramic Development*. V. 34, p. 735-739, 1988.

DAS, B. R., DASH, B., TRIPATHY, B.C., BHATTACHARIA, I. N. Production of η -alumina from waste aluminum dross. *Minerals Engineering*.V. 20, p. 252-258, 2007.

DÖRRE E, HÜBNER H. Alumina: Processing, Properties and Applications, Springer Verlag, Berlin, 1984.

DROUZY, M.; RICHARD, M. (1974) OXIDATION OF MOLTEN ALUMINIUM ALLOYS. REACTION WITH REFRACTORIES FOUNDERIE, N.29, P.332-339.

ECONOMIDES, D. G.; Vlyssides, A. G.; Simonetis, S. I.;Philippakopoulou, T. L.; *Environ. Poll.* 1998, 103, 229.

FOUST, A. L. *Princípios das operações unitárias* - 2. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnico e Científicos Editora SA,1982.

GERMAN, R. M. "Sintering: Teory and Practice". John Wiley & Sons, New York, 1996.

GERMAN, R.M. Injection Molding of Metals and Ceramics, New Jersey, Metal Powder Industries Federation. 1997.

GITZEN, W.H. Alumina as a ceramic material. American Ceramic Society, Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1970. 253 p.

GOMEZ, A., DE LIMA, N. B., TENORIO, J. S. Comparação entre o método do padrão interno e o método de Rietveld para análise do teor de alumínio em uma drosse branca de alumínio. Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p. 2649. Belo Horizonte: 2005.

GREEN, J. A. S. *Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability*. USA, ASM International, 2007.

HAGE JR, E. Compósitos e blendas poliméricas. Campinas, 1989 (apostila).

HEATLEY, W. R.; BARFIELD, W. M.; *Tappi Journal* 1995, 78, 197.

HOGG, R. Grinding and Mixing of Nonmetallic Powders. Ceramic Bulletin. Vol.60, No.2, p.206-211(1981).

HOWANSKI, W.S., KALEP, T., SWIFT, T., Optimizing BOF slag control through the application of refractory darts, Iron & Steel Technology, nov. 2006.

HRYN, J.N.; DANIELS, E. J.; GURGANUS T.B. E TOMASWICK, K. M., "Products from Salt Cake Residue-Oxide", Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Point Clear, Alabama , November 12-16, 1995.

LI, D. X.; THOMPSON, W. J. Mullite formation from nonstoichiometric diphasic precursors. *J. Am Ceram. Soc*, 74, 2382-2387, 1991.

JOHNSON, B. R.; KRIVEN, W. M.; Schneider J.. Crystal structure development during devitrification of quenched mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2541-2562, 2001.

KANSAL, P.; LAINE, R. M.; BABONNEAU, F. A processable mullite precursor prepared by reacting silica and aluminum hydroxide with triethanolamine in ethylene glycol: Structural evolution on pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 2597-2606, 1997.

KIM, J. W.; LEE, J. E.; JUNG, Y. G.; JO, C. Y.; LEE, J. H.; PAIK, U. Synthesis behavior and grain morphology in mullite ceramics with precursor pH and sintering temperature. *J. Mater. Res.*, 18, 81-87, 2003.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. 2nd. New York. John Wiley and Sons, 1976. 1032 p.

KNUDSEN, F. P. Effect of porosity on young modulus of alumina. *Journal of American Ceramic Society*, v. 45, n. 2, p. 94-95, 1962.

LUCHEVA, B., TSONEV, T., PETKOV, R. Non-waste aluminum dross recycling. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. V.40, n. 4, p. 335-338, 2005.

MACHADO, A.C.M. "Utilização de Resíduos de Tinta em Pó como Matéria-Prima Secundária na Obtenção de Materiais Cerâmicos", Dissertação de Mestrado em Engenharia – PPGEM, UFRGS. Porto Alegre, 2000, 138p.

MANSON, J. A. Interfacial effects in composites. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, p. 1667 – 1678, 1985.

MARI, E.A., LOS MATERIALES CERÁMICOS, Librería y Editorial Alsina, Buenos Aires, 1998, 378p.

MARTINS, J.G., SILVA, A.P. Materiais de Construção. Produtos Cerâmicos, serie materiais. 2ª edição, 2004

MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. Alumina, 99.9%, Al_2O_3 . Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BA1A>>. Acesso em: 28 nov. 2009.

MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Disponível:<<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BMULL0>>. Acesso em: 16 set. 2009.

MCCOLM, I. J. "Ceramic Science for Materials Technologists", 1a ed., 1983.

MCGEE, T. D., DODD, C. M. "Mechanism of Secondary Expansion of High-Alumina Refractories Containing Calcined Bauxite", J. Am. Ceram. Soc. 44, 6 (1961) 277-283.

MELCHIADES, F. G.; DEL ROVERI, C.; SOTÉIRO, J.; SILVA L. L.; BOSCHI A. O. Controle dimensional e do formato de revestimento cerâmico. Parte I: Dimensões. São Paulo: Cerâmica Industrial, v.6, n.5, p. 27-33, 2001.

MERGEN A. Production of Sintered high alumina refractories from Turkish bauxite ore. British Ceramic Transactions, Vol.103, nº 1, P.42-46, 2004.

MOREIRA J. M. S., MANHÃES J. P. V. T., HOLANDA J. N. F. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do noroeste fluminense em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 51, p. 180-186, 2005.

MUKHOPADHYAY, J.; RAMANA, Y. V.; SINGH, U. Extraction of value added products from aluminum dross material to achieve zero waste. Light Metals, 2004.

MUSSOLIN, S.M; DONEDA, C., International Ceramic Journal April, p.11, 1997.

NASCIMENTO, FRANCISCO R., Sistemas de revestimentos para argamassas para edificações. Materiais Cerâmicos. Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Setembro de 2008.

NEDOCHETKO, A. P. F. S., DA CRUZ, A. C., TOFFOLI, S. M. Peças cerâmicas de alta alumina utilizando resíduo da reciclagem de alumínio em forno de plasma. Anais do 17 CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais , Foz de Iguaçu, PR, Novembro de 2006.

NEUBERT, H. *Estudo de tensões e cortes (Kerbspannungslehre)*. Editora: Springer, Berlin, 1985.

NISHIKAWA A. Technology of Monolithic Refractories. Plibrico Japan Company Limited, 1984.

NORTON, F.H. "Refratários". Barcelona: Blume, 1979.

NORTON, F. H.; Introdução à Tecnologia Cerâmica: tradutor Jefferson Vieira de Souza; Edgard Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1973.

OSBURNE, W. The use of primary dross from the aluminum industry for manufacturing aluminum sulphate. In Proceedings Third International Symposium on Recycling of Metal and Engineered Materials. Ed P. B. Quenean and R. D. Peterson. The Mineral, Metal and Materials Society, India, 1995, pp. 947-954.

PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia: Microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1997.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A., Técnicas de Análise Microestrutural. São Paulo, Hemus Editora Limitada, 1985. p. 45 – 77.

PAGANO, N.J. & TANDON, G.P. Compos. Sci. Technol., vol.31, 273, 1988. In: CHEN, H.R., SU, X.F. & Williams, F.W. Effect of imperfect interphase on

overall average mechanical properties and local stress fields of multiphases composite materials. *Composites*, vol.26, p.347-353, 1995.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I. *Cerâmica*, Set 2000, vol.46, n°. 299, p.131-138. ISSN 0366-6913.

POTTER, M. C ; SCOOTT, E. P. *Ciências Térmicas*, led. Thomson Learning. Edições Ltda, 2006

REED, J.S. Introduction to the principles of ceramic processing. John Wiley & Sons. New York – USA, 1987.

REFRATORIES MANUAL, 2nd Edition, Illinois, 1994, American Foundrymen's Society Inc., 169p.

RICHERSON, D.W. *Modern Ceramic Engineering. Properties, Processing and Use in Design*. Segunda Edição. Editora Marcel Dekker. 1992.

RIZZATTI, E. Influência da geometria do bloco cerâmico no desempenho mecânico da alvenaria estrutural sob compressão. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Tese doutorado em Engenharia Civil, 2003.

RUBERTO, C. *Metastable alumina from theory: bulk, surface and growth of k- Al₂O₃*. 2001. 98 f. Ph.D. Thesis, Göteborgs Universitet. Sweden.

SANCHEZ-MUNÓZ L., CAVA, S. DA S., PASKOCIMAS, C. A., CERISUELO, E., LONGO, E., CARGA, J. B. Modelagem do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. São Paulo: *Cerâmica*, v.48, n.308, p. 217-222, 2002.

SANDOVAL, F., IBANEZ, A. Discusión sobre La Influencia de La Porosidad em La Resistência Mecânica de lãs Baldosas Cerâmicas. Sociedade Espanhola Cerâmica e Vidro, v.39, nº 2, 255p, 2000.

SANTOS, P.S.; Ciência e Tecnologia das argilas, 2ª Ed., Edgard Blucher: São Paulo, 1992, vol.2, cap.28.

SCHACHT, C.A. Refractories Handbook, New York, Marcel Dekker, Inc., 2004.

SHAW, N. J. Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models – I – Densification Pow. Met. Int., v.21, n.3, p. 16 – 21, 1989.

SHINZATO, M.C., R. Hypolito. “Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents”. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, CP: 11.348, 05422-970, São Paulo, SP, Brazil, 2004.

SOUSA, VÂNIA CALDAS DE. Síntese de pós reação de combustão para a obtenção de varistores de ZnO. Tese (Doutorado). São Carlos UFSCar, 2000.

SOUZA, V., TOLEDO, R., HOLANDA, J.N.F., Vieira, C. M. F., Faria Jr, R. T. Análise do impacto ambiental originado da queima de argila com Resíduos industriais. Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, , Foz do Iguaçu, PR, Novembro de 2006.

YOSHIMURA, H. N., ABREU, A. P., MOLISANI, A. L., CAMARGO, A. C., PORTELA, J. C. S., NARITA, N. E. Evaluation of aluminum dross waste as a raw material for refractories. *Ceramics International*, V. 34, p. 581-591, 2008.

TEIXEIRA, R.A., MELCHIADES, F.G., BOSCHI, A.O. A Variação das Características das argilas e o Processo Cerâmico. *Cerâmica Industrial*, v.7, nº3, 18p, 2002.

TENÓRIO, J. A. S.; DELGADO, F.; BARROS, A. M. (1995) Efeitos das variáveis metalúrgicas no processo de reciclagem de latas de alumínio. In: V SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO, 29-31 de maio/1995. *Anais*. São Paulo, Brasil. p.54-68.

TENÓRIO, J.A.S & ESPINOSA, D.C.R. Recycling of aluminium, USP, Brasil, 2001.

TERPSTRA, R.A.; PEX, P.P.A.C.; de Vries, A.H. "Ceramic Processing", Ed. Chapman & Hall, 1995.

TERRAS, C., VANDERVIVERE, P., VERSTRAETE, W. *Wat. Sci. Technol*, 1999.

TOMANDL, G., RODEL, J., Sintering of Ceramics. Ceramic Monograph 3.5 Handbook of Ceramics. Alemanha, 1985.

TOTTON, G. E., SCOTT MACKENZIE, D. *Handbook of aluminum: alloy production and materials manufacturing*. Taylor Print, USA, 2003.

VASQUES, R. A., INNOCENTINI, M.D.M., ASSIS, O.B.G. Porosidade e permeabilidade de membranas vítreas obtidas de material reciclado. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis – SC, 2001.

VIECHNICKI, D., SCHMID, F., MCCAULEY, J.W. Liquidus – Solidus determinations in the system $MgAl_2O_4 - Al_2O_3$. Journal of the American Ceramic Society, v. 57, n. 1, p. 47-48, 1974.

Wang. F. F. Y. Treatise on materials science and technology: ceramic fabrication processes. New York: Academic Press, v.9, 1976.

ZHANG S. e LEE W.E., Refractories Handbook, ch. 9, Spinel-Containing Refractories, 2004, p. 215-257.