UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia da UFMG
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional

Sara Cristina de Oliveira Bernardes

ADIÇÃO DE RECICLADO DE TIJOLO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO ESPINELA EM CONCRETOS REFRATÁRIOS

Belo Horizonte
2024

Sara Cristina de Oliveira Bernardes

ADIÇÃO DE RECICLADO DE TIJOLO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO ESPINELA EM CONCRETOS REFRATÁRIOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral e Meio Ambiente

Orientadora: Dra. Andréia Bicalho Henriques

Coorientador: Dr. Manoel Robério Ferreira Fernandes

Belo Horizonte

2024

Bernardes, Sara Cristina de Oliveira.
B522a Adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela em concretos refratários [recurso eletrônico] / Sara Cristina de Oliveira Bernardes. – 2024.
1 recurso online (82 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Andréia Bicalho Henriques.
Coorientador: Manoel Robério Ferreira Fernandes.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 77-82.

1. Engenharia de minas – Teses. 2. Tecnologia mineral – Teses. 3. Materiais refratários – Indústria – Teses. 4. Resíduos industriais – Reaproveitamento – Teses. 5. Óxido de magnésio – Teses. I. Henriques, Andréia Bicalho. II. Fernandes, Manoel Robério Ferreira. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 622(043)

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Marcio Anderson de Andrade Gomes CRB/6 2812

Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional

UFMG

ADIÇÃO DE RECICLADO DE TIJOLO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO ESPINELA EM CONCRETOS REFRATÁRIOS

SARA CRISTINA DE OLIVEIRA BERNARDES

Dissertação de mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Aprovada em 08 de agosto de 2024.

Por:

Prof.ª Dr.ª Andreia Bicalho Henriques (UFMG)
Orientadora

Dr. Manoel Roberio Ferreira Fernandes (Magnesita S.A.)
Coorientador

Prof. Dr. Alamar Kasan Duarte (PUC-MG)

Prof. Dr. Roberto Galery (UFMG)

Com muito amor, dedico este projeto ao meu filho, Fernando (e aos que estão por vir), que diariamente me inspira a superar meus limites e a ser uma pessoa melhor. Dedico também ao meu marido, Otávio Bernardes, que me motiva a cada dia e sempre, incondicionalmente, me encoraja a enfrentar os desafios que a vida impõe, mesmo quando parecem maiores do que eu.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo cuidado e amor nos momentos difíceis, sempre me fortalecendo nos desafios diários dessa jornada.

A minha querida família, em especial ao meu marido, Otávio Bernardes, pela compreensão e carinho em todos os momentos.

A UFMG, PUC MINAS, o Centro de Caracterização de Minerais e Materiais (FRX) e a equipe do laboratório da ENGEMATER, que me apoiou na realização dos ensaios.

Minha enorme gratidão a minha orientadora Dra. Andréia Bicalho Henriques pelo conhecimento, amizade, paciência e confiança no meu trabalho.

Ao professor Dr. Manoel Robério Ferreira Fernandes, pela coorientação, conhecimento compartilhado, apoio, amizade e pela disponibilidade para revisão e aprimoramento desse trabalho.

A empresa ENGEMATER pelo incentivo e apoio em fornecer todos os recursos necessários para que este trabalho fosse concluído.

RESUMO

O consumo de refratários está fortemente vinculado à indústria metalúrgica, em especial nas empresas siderúrgicas. Os refratários, após serem utilizados pelas indústrias são usualmente dispostos como resíduos em aterros industriais. Entretanto, estudos já comprovaram que parte dos materiais dispostos tem potencial para serem reciclados, retornando ao processo em forma de matéria-prima. A reciclagem desses materiais apresenta benefícios para os fabricantes, como a menor dependência de insumos, principalmente importados, além da redução na geração de emissão de carbono. A redução progressiva das emissões de CO_2 tornou-se uma meta fundamental para o setor industrial, incluindo fornecedores de refratários, onde o termo economia circular, visando um ciclo de zero desperdícios e a preservação dos recursos naturais, vem ganhando maior destaque. Estima-se que cada tonelada de reciclado de tijolo refratário de óxido de magnésio espinela evita aproximadamente 1500-1900kg de emissão de CO_2 (STRUBEL, 2012; RIBEIRO et al., 2021). O presente trabalho de pesquisa aborda um estudo de caracterização do reciclado de óxido de magnésio espinela e avalia a sua incorporação em concreto refratário. Verificou-se através dos resultados de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e MEV/Microssonda que a amostra de reciclado de óxido de magnésio espinela é majoritariamente composta por MgO, o que revela compatibilidade cerâmica para uso desse resíduo como matéria-prima para produtos refratários. A incorporação da amostra de reciclado em concretos refratários favoreceu os resultados dos ensaios físicos como: variação linear dimensional e choque térmico. Por outro lado, não foi possível se obter um concreto com fluência livre, estudos adicionais são necessários para melhor entendimento da interação entre o reciclado de óxido de magnésio espinela e o concreto refratário. De modo geral, os resultados obtidos são importantes para despertar o interesse em estudos voltados para utilização de resíduos refratários como fonte de matéria prima.

Palavras-chave: refratários; reciclagem; óxido de magnésio; concretos.

ABSTRACT

The consumption of refractories is strongly linked to the metallurgical industry, particularly in steel companies. After being used by industries, refractories are usually disposed of as waste in industrial landfills. However, studies have already shown that part of the disposed materials has the potential to be recycled, returning to the process as raw material. The recycling of these materials offers benefits to manufacturers, such as reduced dependence on inputs, especially imported ones, in addition to the reduction in carbon emissions. The progressive reduction of CO2 emissions has become a fundamental goal for the industrial sector, including refractory suppliers, where the concept of a circular economy, aiming for a zero-waste cycle and the preservation of natural resources, has been gaining more prominence. It is estimated that each ton of recycled spinel magnesia refractory bricks prevents approximately 1500-1900 kg of CO2 emissions (STRUBEL, 2012; RIBEIRO et al., 2021). This research study addresses the characterization of recycled spinel magnesia and evaluates its incorporation into refractory castable. The results of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and SEM/Microprobe analysis showed that the recycled spinel magnesia sample is predominantly composed of MgO, revealing ceramic compatibility for using this waste as raw material for refractory products. The incorporation of the recycled sample into refractory castables favored the results of physical tests such as linear dimensional variation and thermal shock. On the other hand, it was not possible to obtain a free-flowing castable; further studies are necessary to better understand the interaction between the recycled spinel magnesia and the refractory castable. In general, the results obtained are significant in raising interest in studies aimed at using refractory waste as a raw material source.

Keywords: refractory; recycling; magnesium oxide; castable.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Resíduos refratários gerados na siderurgia por classe química.....22

Figura 3.2 – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura post mortem de refratário com presença de contaminação.....24

Figura 3.3 – Fluxo de preparação de agregados reciclados para adição em refratários.....26

Figura 3.4 – Representação esquemática da microestrutura de um concreto refratário.....29

Figura 3.5 – Sistema ligantes de concretos refratários.....31

Figura 3.6 – Esquematização da expansão gerada devido à formação do hidróxido de magnésio dentro do concreto refratário.....37

Figura 3.7 – Mecanismo de hidratação da magnésia.....38

Figura 3.8 – Fotos representativas dos efeitos da hidratação da magnésia em concretos refratários.....39

Figura 4.1 – Reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela (RME).....41

Figura 4.2 – Fluxo de preparação para obtenção da amostra de reciclado de tijolos refratários.. 42

Figura 4.3 – Difratômetro de raios-X (DRX) da marca PHILIPS (PANALYTICAL).....44

Figura 4.4 – Equipamento de microscopia ótica JEOL (JSM-IT300).....45

Figura 4.5 – Distribuição de poros abertos e fechados em materiais refratários.....47

Figura 4.6 – Conjuntos de corpos de prova submetidos ao ensaio em forno rotativo.....52

Figura 5.1 – Difratograma da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela..... 55

Figura 5.2 – Microscopia da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria de 106 µm.....57

Figura 5.3 – Microscopia da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria de 600 µm.....58

Figura 5.4 – Microscopia da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria de 2,0 mm.....59

Figura 5.5 – Mapeamento químico do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espeinela em diferentes granulometria: a) reciclado na granulometria de 106 µm; b) reciclado na granulometria de 600 µm; c) reciclado na granulometria de 2,00mm.....60

Figura 5.6 – Resultados de densidade aparente após cura, secagem 110°C e queima a 1000°C e 1400°C.....62

Figura 5.7 – Resultados de porosidade aparente após queima a 1400°C.....64

Figura 5.8 – Resultados de distribuição granulométrica dos concretos refratários.....66

Figura 5.9 – Concreto refratário: a) com adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela; b) sem adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio.....68

Figura 5.10 – Resultados de resistência à compressão após secagem a 110°C e queima a 1000°C e 1400°C.....70

Figura 5.11 – Resultados de resistência ao dano por choque térmico com 0%, 20% e 50% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela 72

Figura 5.12 – Resultados do ensaio de resistência ao ataque por escória 73

Figura 5.13 – Fotografia do teste de resistência ao ataque por escória 74

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1– Consumo mundial de matérias primas para refratários.....18

Tabela III.2 – Classificação quanto à forma.....20

Tabela III.3 – Classe quanto à natureza química e mineralógica.....21

Tabela III.4 - Pegada de carbono de matérias primas refratárias.....23

Tabela III.5 – Funções das frações finas de preenchimento da matriz do concreto.....32

Tabela IV.1 – Identificação das amostras de refratários a serem estudadas.....40

Tabela IV.2 – Composição dos concretos refratários.....46

Tabela IV.3 – Relação de corpos de prova moldados para ensaios físicos.....53

Tabela V.1 – Composição química do reciclado.....54

Tabela V.2 – Resultados de densidade aparente após cura, secagem 110°C e queima a 1000°C e 1400°C 63

Tabela V.3 – Distribuição granulométrica dos concretos refratários.....65

Tabela V.4 – Resultado de fluência livre para os concretos com 0%, 20%, 40% e 50% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.....67

Tabela V.5 – Resultado de variação linear dimensional para os concretos com 0%, 20%, 40% e 50% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela após queima a 1000°C e 1400°C.....69

Tabela V.6 – Resultados de resistência à compressão após secagem 110°C e queima a 1000°C e 1400°C.....71

Tabela V.7 – Composição química da escória.....74

LISTA DE NOTAÇÕES

SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3-SiC-C	Alumina carbeto Silício Carbono
Al_2O_3-ZrO_2-C	Alumina zircônia Carbono
AMC	Alumina magnésia carbono
DA	Densidade aparente
$Mg(OH)_2$	Hidróxido de magnésio ou brucita
MgO-C	Magnésia carbono
MgO-Cr_2O_3	Cromo magnesiano
PA	Porosidade aparente
RCTA	Resistência à compressão em temperatura ambiente
VLD	Variação linear dimensional

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO**.....15**

2 – OBJETIVOS**.....17**

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**.....18**

3.1 Indústria de refratários 18

3.2 Classificação dos refratários.....19

3.3 Resíduos de materiais refratários.....21

3.4 Reciclagem de materiais refratários.....22

3.5 Desafios na reciclagem de materiais refratários 23

3.6 Adição de reciclados em materiais refratários 26

3.7 Refratários monolíticos (ou não conformados).....27

3.8 Concretos refratários 28

3.9 Óxido de magnésio.....33

3.9.1 A partir da água do mar.....34

3.9.2 A partir da Magnesita ($MgCO_3$) 34

3.10 MgO em Concretos refratários 35

3.10.1 Propriedades do MgO desejáveis em materiais refratários.....35

3.10.1.1 Elevada Refratariedade.....35

3.10.1.2 Basicidade.....36

3.10.1.3 Espinelização in-situ.....36

3.10.2 Propriedades do MgO indesejáveis em materiais refratários 36

3.11 Mecanismos de hidratação da magnésia 37

4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....40

4.1 Caracterização do Reciclado 40

4.1.1 Fluorescência de raios-X.....43

4.1.2 Difração de raios-X.....43

4.1.3 Microscopia eletrônica de varradura/microssonda.....44

4.2 Produção de corpos de prova 45

4.2.1 Densidade aparente 47
4.2.2 Porosidade aparente 47
4.2.3 Distribuição granulométrica 48
4.2.4 Fluidez 48
4.2.5 Variação linear dimensional 49
4.2.6 Resistência à compressão em temperatura ambiente.....50
4.2.7 Resistência ao dano por choque térmico.....51
4.2.3 Resistência ao ataque por escória 51
5 - RESULTADOS 54
5.1 Análise de fluorescência de raios-X 54
5.2 Análise de difração raios-X 55
5.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura / microssonda.....56
5.4 Densidade aparente 61
5.5 Porosidade aparente 63
5.6 Distribuição granulométrica 64
5.7 Fluidez 66
5.8 Variação linear dimensional 68
5.9 Resistência à compressão em temperatura ambiente 69
5.10 Resistência ao dano por choque térmico 72
5.11 Resistência ao ataque por escória 73
6 - CONCLUSÕES.....75
7 - TRABALHOS FUTUROS 77
REFERÊNCIAS.....78

1- INTRODUÇÃO

A Indústria de Refratários no Brasil produz cerca de 450.000 toneladas de refratários por ano e estima-se que, após o uso, 32% desta quantidade pode ser transformada em resíduo refratário. A produção de refratários depende de matérias-primas de alta qualidade, onde muitas delas estão cada vez mais escassas. A reutilização dos materiais refratários representa uma alternativa para a escassez de matéria-prima, pois podem substituir matérias-primas naturais ou artificiais em algumas aplicações (HORCKMANS et al., 2019). A reciclagem de refratários se desenvolveu nos últimos vinte anos e foi inicialmente focada na redução de custos em aterros industriais. A reutilização desses resíduos no processo produtivo oferece a redução no consumo de extração de matéria prima, tais como óxido de magnésio (MgO), base dos resíduos a serem estudados neste trabalho, além de minimizar os impactos ambientais causados por essa extração, bem como a redução de emissão de CO_2 advinda do processo de obtenção do MgO da decomposição e sinterização do $MgCO_3$. Segundo LEAL, (2020) a incorporação de agregados reciclados apresenta um desempenho industrial cerca de 40% superior a composições isentas de agregados reciclados.

De maneira genérica, os tijolos refratários básicos são compostos de agregados de MgO (1 – 7 mm), pequenos grãos de óxido de magnésio MgO (50 - 500μm), e flocos de grafita (50 – 500 μm em comprimento) ligados por resina, piche ou melaço e são utilizados em equipamentos que trabalham em altas temperaturas (> 1000°C). O desgaste desses tijolos refratários é um processo gradual, ocorrendo principalmente devido à corrosão química pela escória. Ao completar seu ciclo de vida útil, esses tijolos refratários básicos (MgO) se tornam resíduos (MURAKAMI,2014). Entretanto, há dificuldade de se encontrar na literatura estudos sobre a caracterização dos tijolos básicos e a sua reutilização em concretos refratários.

A classe dos concretos refratários pode ser descrita como materiais compostos agregados (partículas maiores que 100 μm, por uma matriz de partículas finas (0,1 a 100 μm), agentes ligantes, como o cimento de aluminato de cálcio, dispersantes e água. A matriz é considerada a parte crítica dos materiais e compósitos, como um todo, pois é a

parte onde ocorrem as principais interações químicas entre seus diversos componentes. Nos concretos em estado fresco, o cimento de aluminato de cálcio, que compõe a matriz é o responsável pelas reações que propiciam o seu endurecimento (tempo de pega). Em temperaturas elevadas, a matriz é a parte responsável por manter a estabilidade dos concretos, evitando que as reações químicas entre escória e a superfície de contato dos concretos gere degradação por corrosão/erosão. Concretos a base de alta alumina, com formação de espinélio in situ ($MgO - Al_2O_3$) já são usados nas siderúrgicas por possuírem propriedades como: elevada refratariedade, alta resistência a tensões termomecânicas, à corrosão química e à penetração da escória (SILVIA, 2013).

Entretanto, mesmo com todas as propriedades que os concretos refratários apresentam, um grande desafio para a indústria refratária é a produção de concretos mais resistentes ao ataque da escória básica, ou seja, concretos com elevado teor de matérias primas básicas, como o óxido de magnésio (MgO). Porém, uma vez que essas matérias primas entram em contato com a água, se hidratam rapidamente, gerando os hidróxidos. Essa hidratação no concreto gera uma série de danos como: pequenas trincas ou até mesmo a completa desintegração do material. Mas a desintegração do óxido de magnésio (MgO) nas formas menos reativas sinterizada e/ou eletrofundida não são citadas e não devem desintegrar o material. A utilização de granulometria grosseira dos materiais básicos mencionados acima também não deve gerar grandes expansões volumétricas (brucita) (AMARAL, 2009).

Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo a caracterização e reutilização do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela em concreto refratário avaliando os efeitos da sua incorporação através de ensaios físicos.

2 - OBJETIVOS

- Caracterizar o reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela em sua composição química, mineralógica e microestrutura, através de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/Microssonda).

- Avaliar os efeitos da incorporação do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela no concreto refratário da ENGEMATER utilizado como revestimento permanente de distribuidor de aço, através de ensaios físicos laboratoriais, onde parâmetros como resistência à compressão, massa especifica aparente e resistência ao ataque por escória foram avaliados.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria de Refratários

Materiais refratários são utilizados em diversos processos e operações como a produção do aço, cimento, vidro, celulose entre outros materiais essenciais à vida. São gerados diferentes tipos de resíduos em cada processo, sendo esses destinados ao aterro por falta de alternativas de rota de reciclagem.

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

Tabela III.1 – Consumo mundial de matérias primas para refratários.

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

Fonte: Adaptado de HORCKMANS et al., 2019.

Materiais refratários se destacam por ser um segmento estratégico de grande relevância, todos os processos industriais que utilizam calor dependerem diretamente dos refratários, A indústria de refratários no Brasil é bastante consolidada, sendo que os três maiores representantes detêm 75% do mercado. O setor emprega aproximadamente 6.000 pessoas e o pátio fabril possui aproximadamente 30 unidades concentradas na região sudeste do Brasil. A indústria siderúrgica é a principal consumidora de refratários, vindo a seguir fundições de ferro e aço, cimento e cal, metalurgia de não-ferrosos, vidro entre outros. Os principais insumos minerais para produção de refratários são os óxidos de magnésio e óxidos de alumina em suas diferentes formas (LEAL, 2020)

3.2 Classificação dos refratários

A amplitude dos processos industriais demanda também uma grande variedade de refratários desenvolvidos para condições específicas de serviço. As propriedades características de cada tipo dependem predominantemente da matéria-prima base e dos métodos para a sua fabricação (HARBISON, 2015).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 10237, 2014) distingue os refratários por meio de diversas classificações, entre as quais se destacam as duas a seguir:

a) Quanto à forma: refere-se ao aspecto físico com que o produto é entregue pelo fabricante, dividindo-se em dois grandes grupos: os conformados e os não conformados. Os refratários conformados são os fornecidos pelo fabricante com formato e dimensões bem definidas, enquanto os não conformados são aqueles sem forma física e sem dimensões definidas, permitindo a moldagem nos mais diversos formatos (ABNT NBR 8826, 2014). A Tabela III.2 classifica os formatos e tipos de produtos conformados e não conformados respectivamente.

Tabela III.2 – Classificação quanto à forma.

Grupo	Classe
Conformados	**Formatos padronizados**
	Formatos especiais
Não conformados	**Argamassas**
	Concretos
	Massa de socar
	Massas plásticas
	Massas de projeção
	Massas granuladas secas

Fonte: (ABNT NBR 10237, 2014)

b) Quanto à natureza química e mineralógica: são classificados em função da composição química e mineralógica predominante na mistura que os constitui (ABNT NBR 10237, 2014). Normalmente são separados em três grupos: ácidos, básicos e neutros. Além destes grupos também podem ser classificados como "especiais" os que não se enquadram adequadamente nas classes anteriores, conforme apontado na Tabela III.3.

Tabela III.3 – Classe quanto à natureza química e mineralógica.

Grupo	Classe
Ácidos	**Silicosos ou de sílica**
	Sílicoaluminosos ou de sílica-alumina
Básicos	**Magnesianos ou de magnésia**
	Magnesiano-cromíticos ou de magnésia-cromita
	Cromomagnesianos ou de cromita-magnésia
	Dolomíticos ou de dolomita
	De magnésia-carbono
Neutros	**Aluminosos ou de alumina**
	Alumina-Carbeto de silício
	Alumina-Óxido de Cromo
	Cromíticos ou de cromita
	De carbono
	Grafíticos ou de grafita
Especiais	**De carbeto de sílicio**
	De cordierita
	De mulita

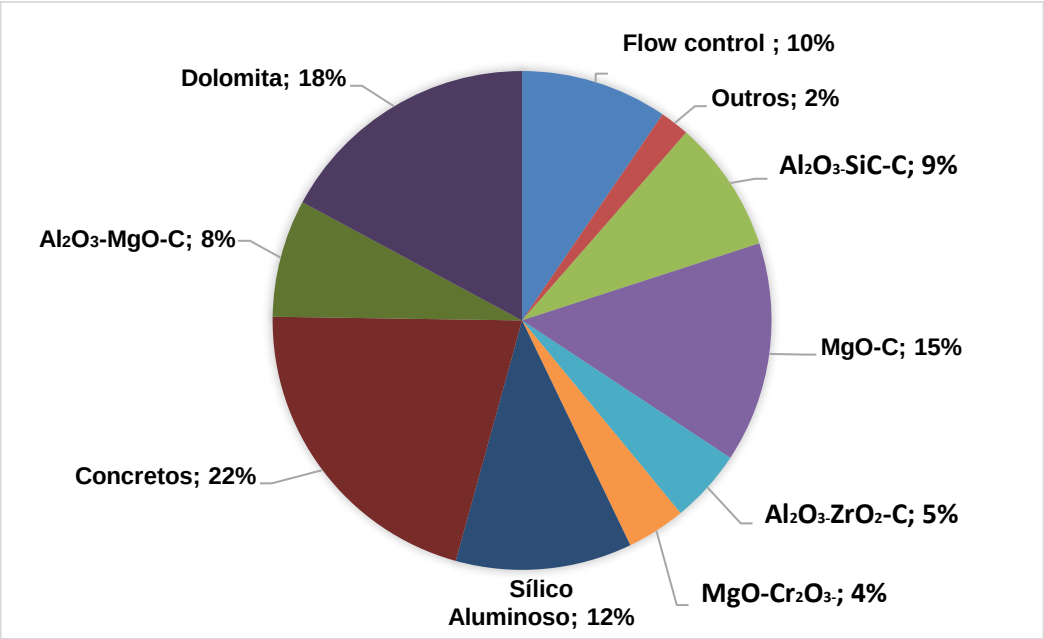
Fonte: (ABNT NBR 10237, 2014)

3.3 Resíduos de materiais refratários

A Indústria de Refratários no Brasil produz cerca de 450.000 toneladas de refratários por ano e estima-se que, após o uso, 32% desta quantidade são transformadas em resíduo refratário. A produção de refratários depende de matérias-primas de alta qualidade, onde muitas delas estão cada vez mais escassas. A reutilização dos materiais refratários representa uma alternativa para a escassez de matéria-prima, pois podem substituir matérias-primas naturais ou artificiais em algumas aplicações. A reciclagem de refratários se desenvolveu nos últimos vinte anos e foi inicialmente focada na redução de custos em aterros. A figura 3.1 apresenta os resíduos refratários que são gerados na

siderurgia por classe química. A utilização desses resíduos no processo produtivo oferece a redução no consumo de extração de matéria prima, tais como magnesita e dolomita, base dos resíduos a serem estudados neste trabalho, além de também minimizar os impactos ambientais causados por essa extração (HORCKMANS et al., 2019)

Figura 3.1 - Resíduos refratários gerados na siderurgia por classe química.



Fonte: Adaptado de SÁ et al., 2007.

3.4 Reciclagem de materiais refratários

Materiais refratários após uso representam uma fonte alternativa de matéria-prima e podem substituir matérias-primas naturais ou artificiais em algumas aplicações. A reciclagem deste tipo de material pode representar para a indústria de refratário uma oportunidade de reduzir custos e redução da pegada de carbono.

Os refratários após uso em aplicações industriais foram historicamente dispostos na natureza como resíduos industriais. Entretanto, cada vez mais, as empresas de refratários têm valorizado a possibilidade de se reciclar os materiais após uso como matérias-primas nas composições de seus produtos (LEAL, 2020).

Na produção de refratários, a pegada de carbono é altamente dependente de suas matérias primas (entre 60% e 90%). Com a alta representatividade da pegada de carbono das matérias primas, a utilização de refratários reciclados é uma oportunidade latente para redução deste indicador, o que vem promovendo uma mudança no mercado produtor e consumidor. Visto que apenas o transporte e um beneficiamento simples são aplicados, em algumas matérias primas (como exemplo para a magnésia sinterizada e eletrofundida), a redução de emissões de CO_2, pode superar 90% (MORAES, 2022).

A tabela III.4 mostra a pegada de carbono para matérias-primas relevantes na produção de refratários.

Tabela III.4 - Pegada de carbono de matérias primas refratárias

Matéria-Prima	**kgCO_2/t**
Sínter Magnesiano	1500-1900
Magnesia Eletrofundida	2600-5000
Chamote	675
Carbeto de Silício	5770
Alumina Calcinada	717
Alumina Tabular	2876
Alumina Eletrofundida Escura	1000-1200
Alumina Eletrofundida Branca	1000-1300

Fonte: (STUBEL, 2012; RIBEIRO et al., 2021)

A reciclagem de refratários se desenvolveu nos últimos vinte anos e foi inicialmente focada na redução de custos em aterros. A utilização desses resíduos no processo produtivo oferece a redução no consumo de extração de matéria prima, além de minimizar os impactos ambientais causados por essa extração.

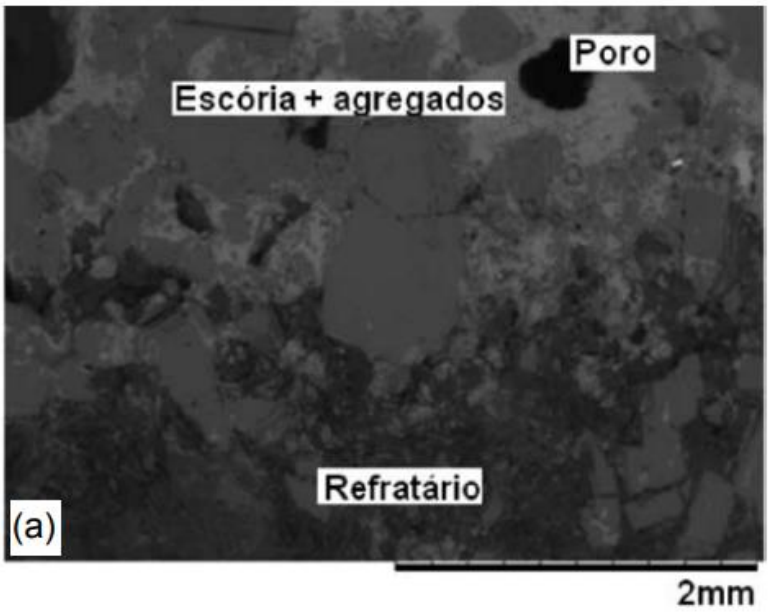
3.5 Desafios na reciclagem de materiais refratários

Atualmente poucas empresas processam refratários após uso como um negócio, devido às distâncias entre o produtor e o usuário do refratário, ao custo de seu

beneficiamento e a baixa demanda por este tipo de material. O maior usuário de materiais refratários é a indústria siderúrgica, seguida da indústria de cimento. Refratários usados em cada um dos equipamentos de cada segmento de mercado são únicos, com problemas específicos de beneficiamento, tais como, impurezas, quantidades e frequência de geração. Independente da aplicação, apenas uma parte do refratário após uso tem potencial para reciclagem, pois além da parte que é consumida no processo, parte é contaminada durante uso, armazenamento ou transporte. A contaminação pode ser oriunda do processo (escória, sais, etc., aderidos ou infiltrados no refratário), de reações que ocorrem durante o uso (metais reagindo formando carbetos ou nitretos, etc.) ou alterações provocadas pelo processo (cromo trivalente passando para cromo hexavalente, que é carcinogênico, etc.), como demostrado na figura 3.2.

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

Figura 3.2 – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura *post mortem* de refratário com presença de contaminação.



Fonte: BRAGANÇA, 2014.

A classificação da sucata refratária é um importante passo para a sua reciclagem. Uma abordagem para se reaproveitar sucatas refratárias pode ser (ISODA et al., 2000):

• Geográfica: definição de áreas de ação de acordo com a distribuição geográfica dos geradores de sucata refratária e/ou dos locais de processamento.

• Por mercados: definição de áreas de atuação seguindo a distribuição de geradores de sucata refratária que pertençam ao mesmo grupo, por importância, do cliente e/ou solicitação (Siderurgia, Cimento, Vidro, Não Metais, etc.)

• Segmentação por equipamentos: Siderurgia (Panela de Aço, LD, RH, etc.)

• Por tipo de sucata: definição de áreas de atuação de acordo com o tipo de sucata refratária gerada em cada cliente (tijolos x monolíticos; MgO; MgO-C, etc.). E após classificação e separação dos contaminantes (escória, metal, etc), os seguintes usos têm sido considerados:

Refratários sílico-aluminosos: matéria-prima na fabricação de cimento portland e de alguns tipos de vidros; agregado para construção civil; substituição de chamotes sílico-aluminosos na fabricação de refratários sílico-aluminosos menos nobres, etc.

Refratários aluminosos: matéria-prima na fabricação de cimento portland e de alguns tipos de vidros; agregado para construção civil; substituição de chamotes aluminosos e bauxitos na fabricação de refratários aluminosos menos nobres, etc.

Refratários magnesianos: matéria-prima na fabricação de certos ferro-ligas e cimento portland; correção de solo; condicionamento de escória; em refratários na substituição de sínter de MgO em massas magnesianas menos nobres; etc.

Refratários dolomíticos: condicionamento de escória; correção de solo; etc.

Refratários cromo-magnesianos: fabricação de ferro-cromo; condicionamento de

escória; em refratários na fabricação de massas básicas menos nobres; etc.

Refratários de carbeto de silício: uso como adição no processo metalúrgico

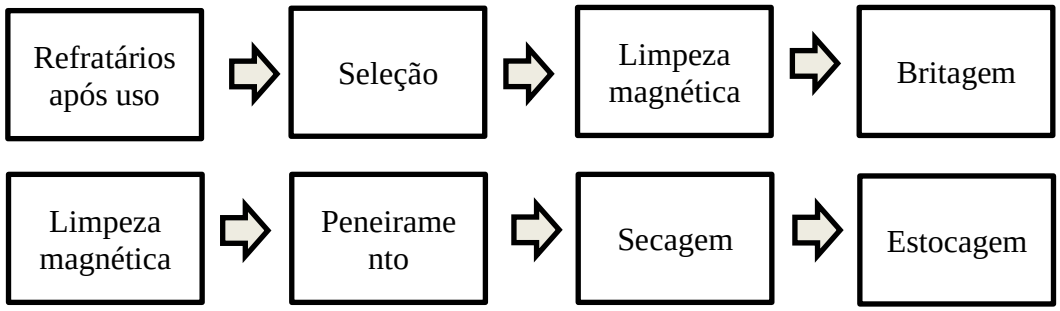
Observações: as recomendações acima são genéricas e cada caso deve ser analisado separadamente; refratários contendo piche, resina, fibras metálicas, etc. deverão receber tratamento diferenciado (ISODA et al., 2000; DUARTE, 2005).

3.6 Adição de reciclados em materiais refratários

A indústria japonesa é precursora no desenvolvimento de tecnologias de redução e reciclagem de materiais refratários (HANAGIRI et al., 2008; MARUYAMA et al., 2012; SASAKI et al., 2005).

A seguir serão apresentados o processo da reciclagem refratários para sua utilização como matéria-prima em concretos refratários. A reciclagem de resíduos refratários tem início pelo tratamento dos resíduos conforme fluxo mostrado na figura 3.3 (HANAGIRI et al., 2008; MARUYAMA et al., 2012).

Figura 3.3 – Fluxo de preparação de agregados reciclados para adição em refratários.



Fonte: Adaptado de LEAL 2020.

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

Em seguida temos a etapa de beneficiamento dos resíduos refratários para se obter as granulometrias desejáveis para incorporação nos concretos refratários, diferentes tipos de britagem podem ser empregados, conforme tamanho e morfologia do grão desejado.

Ao concluir o beneficiamento do resíduo refratário se faz necessário a estocagem dos grãos, em local coberto, isento de umidade e com devida identificação das baias de estocagem, visando correta segregação das classes de refratários, garantindo a qualidade do processo na utilização.

Segundo HANAGIRI et al., (2008) resíduos refratários de elevada qualidade tais como refratários a base de Al_2O_3, MgO e SiC são mais facilmente reciclados. Por outro lado, refratários contendo considerável teor de sílica normalmente apresentam menor potencial de incorporação a refratários devido a concentração de impurezas que deterioram a qualidade do refratário.

3.7 Refratários monolíticos (ou não conformados)

Monolítico é o nome genérico dado a classe dos refratários não conformados, ou seja, que são fornecidos sem forma e dimensões definidas, sendo capazes de serem moldados nos mais diversos formatos antes do seu endurecimento (ABNT NBR 8826, 2014).

Segundo KREBS (2015) e LANKARD (1985) o ano de 1914 foi marcado pelo início de uma nova era na tecnologia dos refratários nos Estados Unidos, pois começaram a ser produzidos os primeiros monolíticos, que na época eram conhecidos como “specialties”. Estes produtos eram classificados como refratários plásticos simples, constituídos por misturas de argilas plásticas com argilas calcinadas moídas, fornecidas úmidas e moldáveis, prontas para uso e aplicadas pedaço a pedaço com auxílio de marretas.

A história recente da indústria de refratários tem sido marcada pela contínua substituição dos tradicionais materiais conformados, como os tijolos e as peças com geometrias especiais, por refratários monolíticos. A instalação de tijolos é um processo manual, lento e dispendioso. Ao contrário, a moldagem dos monolíticos associa rapidez

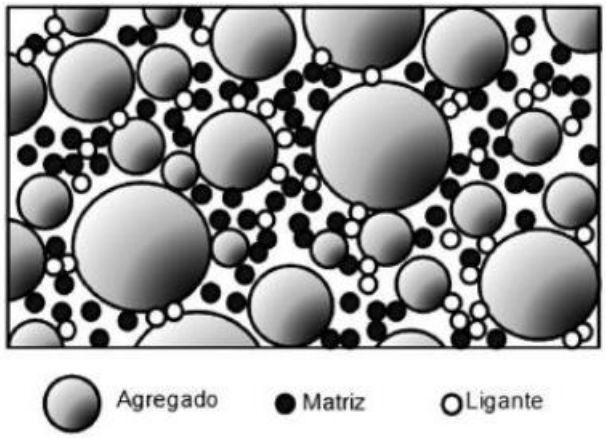
com facilidade de instalação, podendo, inclusive, ser automatizada. Aliadas a estas vantagens operacionais, a contínua melhoria verificada no desempenho termomecânico e da resistência à corrosão, justificam a crescente opção por estes materiais.

3.8 Concretos refratários

Os concretos refratários constituem a classe de maior destaque entre os monolíticos. Com base na classificação da NBR 10237 (2014), o concreto refratário pode ser definido como um produto refratário não-conformado de pega hidráulica.

Os concretos refratários são constituídos por partículas grosseiras (agregados) e finas (matriz), agentes ligantes, dispersantes e outros aditivos químicos. Os agregados são partículas com tamanho na ordem de milímetros e constituem entre 60-80%-p da formulação, sendo responsáveis por formar o "esqueleto" da composição. As partículas finas geralmente são menores que 100 μm e preenchem os espaços vazios deixados pelos agregados, propiciando um melhor empacotamento ao material. Os ligantes (hidráulicos, químicos ou sol-gel), por sua vez, promovem a coesão entre partículas finas e grosseiras a partir de sua interação com o líquido usado na etapa de mistura, sendo os produtos destas reações responsáveis por conferir a resistência mecânica inicial dos refratários. A Figura 3.4 apresenta uma ilustração da microestrutura de um concreto refratário. Além disso, os ligantes também podem fornecer as matérias-primas necessárias para as reações que ocorrerão a altas temperaturas (>900°C) entre os componentes da matriz, levando à formação in-situ de fases de interesse, como é o caso da mulita ($Al_6Si_2O_{13}$), do espinélio ($MgAl_2O_4$) e dos aluminatos de cálcio ($CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$ e $CaAl_{12}O_{19}$). Por fim, os dispersantes têm a função de evitar a aglomeração das partículas finas, melhorando o empacotamento e reduzindo o consumo de água. (SAKO; PANDOLFELLI, 2014. GOMES, 2017)

Figura 3.4 – Representação esquemática da microestrutura de um concreto refratário.



Fonte: (MISHRA; NINGTHOUJAM, 2017)

O grau de empacotamento dos agregados e das frações finas da matriz exerce forte influência no comportamento reológico dos concretos, sendo fundamental para o desempenho e determinação do método de aplicação, principalmente para os concretos densos. O aumento do empacotamento das partículas reduz os espaços intergranulares, que normalmente são preenchidos pelo excesso de água durante o processamento. Uma maneira eficiente de aumentar o empacotamento consiste na distribuição seletiva do tamanho de partículas, tal que os espaços intersticiais sejam progressivamente preenchidos por partículas menores (GOMES, 2017).

Alguns modelos de empacotamento têm sido propostos como ferramentas para calcular a densidade de empacotamento das partículas e, assim, otimizar misturas granulares de concretos. Os estudos teóricos e experimentais relacionados ao empacotamento de partículas resultaram de duas abordagens básicas: uma discreta, que considera as partículas individualmente (modelo de Furnas, equação 3.1); e outra contínua, que trata as partículas como distribuições contínuas (modelo de Andreasen, equação 3.2) (CASTRO et al., 2009).

$$CPFT\ (\%) = \left(\frac{D^{logr} - Ds^{logr}}{D_L^{logr} - D_S^{logr}}\right) \text{ x } 100 \qquad (3.1)$$

$$CPFT\ (\%) = (\frac{D}{D_L})^q \qquad (3.2)$$

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

Recentemente, após uma extensa análise comparativa entre os modelos de Furnas e Andreasen, algumas considerações foram feitas, ficando provado que ambos os modelos convergem matematicamente para uma mesma equação (Equação 3.3). Normalmente conhecida como modelo de Alfred, este é um aperfeiçoamento dos modelos anteriores e mostra que, na realidade, os modelos de Furnas e de Andreasen podem ser visualizados como duas formas distintas de se expressar a mesma coisa. Além de introduzir o conceito do tamanho mínimo de partículas (DS) na equação de Andreasen, envolve também uma revisão matemática do modelo de Furnas (CASTRO et al., 2009).

$$CPFT\ (\%) = (\frac{D^q - Ds^q}{D_L^q - D_S^q}) \qquad (3.3)$$

Por meio de simulações computacionais foi verificado que valores de q menores ou iguais a 0,37 podem favorecer o empacotamento máximo para distribuições infinitas, enquanto que para valores acima de 0,37, verifica-se sempre uma porosidade residual. Para uma mistura apresentar boa capacidade de escoamento, o valor do coeficiente de distribuição deve ser menor que 0,30; assim, a consideração de q com valores próximos a 0,30 favorece a produção de concretos adensados sob vibração, enquanto que valores menores que 0,25 resulta em misturas auto-adensáveis (FENNIS, 2013).

Outro importante componente da matriz, senão o mais importante, é o ligante, pois é o responsável pela coesão dos agregados e finos da microestrutura. A evolução dos concretos refratários foi marcada pelos avanços no desenvolvimento dos ligantes, que permitiu o aumento da refratariedade, melhoria das propriedades físico-químicas, além

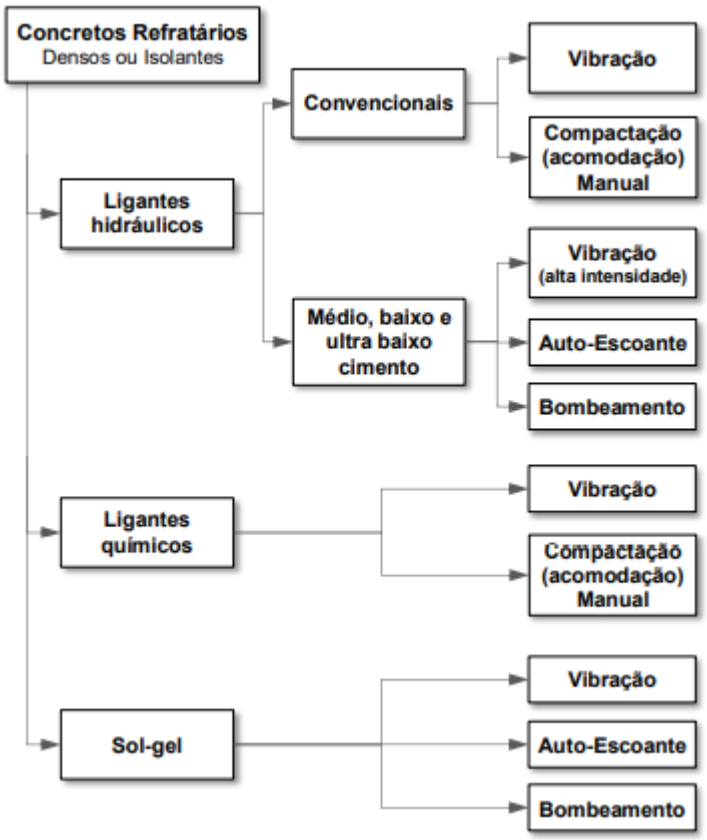
de vantagens para o processamento. Há diversos tipos de sistemas ligantes, destacando-se os listados abaixo:

a) Hidráulicos: a mistura com água provoca reações de hidratação do ligante, aumentando a resistência mecânica após moldagem na temperatura ambiente. Os principais ligantes hidráulicos são os cimentos de aluminato de cálcio e a alumina hidratável.

b) Químicos: reações de neutralização de componentes de caráter ácido causam o endurecimento da mistura em temperatura ambiente ou em temperaturas um pouco mais altas. Os principais ligantes químicos são a base de ácido fosfórico ou silicatos de sódio.

c) Sol-gel: suspensão coloidal aquosa, que quando misturada com outros componentes do refratário inicia um processo de gelificação ou coagulação dos nano-componentes, induzindo o endurecimento da mistura.

Figura 3.5 – Sistema ligantes de concretos refratários.



Fonte: Adaptado de KATAOKA, 1998. LUZ, 2015. KREBS, 2015.

Tabela III.5 – Funções das frações finas de preenchimento da matriz do concreto.

Aditivo	Fórmula química	Função
Agregados finos moídos	Diversas	Ajuste químico/mineralógico, modificação/desenvolvimento de liga
Alumina Calcinada	α-Al_2O_3	Ajuste químico/mineralógico, modificação/desenvolvimento de liga
Alumina Reativa	α-Al_2O_3	Ajuste de fluidez/reologia, modificação/desenvolvimento de liga
Sílica (Quartzo)	SiO_2	Controle da retração (~800°C)
Microssílica	SiO_2	Ajuste de fluidez/reologia, modificação/desenvolvimento de liga, formação de mulita
Magnésia	MgO	Modificação/desenvolvimento de liga, formação de espinélio, redução do ataque por metal/escória
Mulita	$3Al_2O_3.2\ SiO_2$	Controle da retração (1.325-1410°C), ajuste químico/mineralógico, propriedades gerais
Espinélio	$MgAl_2O_4$	Preenchimento da matriz, redução do ataque por metal/escória
Carbeto de silício	SiC	Ajuste da condutividade térmica e melhoria da resistência ao choque térmico
Argilas	Hidratos de Alumino–Silicatos	Preenchimento da matriz, ajuste da fluidez/reologia
Zirconita	$ZrSiO_4$	Redução do ataque por metal/escória/álcalis
Grafita/outras fontes de carbono	C	Redução do ataque por metal/escória, aumento da condutividade térmica

Antioxidantes	Al, Si, SiC, B_4C e outros	Inibição ou retardamento da oxidação do carbono, modificação/desenvolvimento de liga
Fibras polimérica	Vários	Aumento da permeabilidade, facilidade de secagem
Fibras metálicas	Aço inoxidável	Aumento da tenacidade e resistência mecânica
Aditivos nanométricos	Vários	Otimização do empacotamento e propriedades termomecânicas, modificação/desenvolvimento de liga
Cinzas	Vários	Preenchedor da matriz

Fonte: Adptado de GOMES, 2017

3.9 Óxido de magnésio

Existem no mercado diversos tipos de óxido de magnésio, das mais diferentes granulometrias, purezas e reatividade que são produzidas a partir de dois processos principais:

1) A partir da água do mar, sendo esta rica em sais de magnésio, como cloreto de magnésio, $MgCl_2$.
2) A partir da calcinação da magnesita ($MgCO_3$). No Brasil, a magnésia é obtida a partir da magnesita, mas em alguns países da Ásia e Japão a principal produção é da água do mar (ROCHA, S.D.F.; MANSUR, M.B.;

Torna-se necessário um maior entendimento das formas de obtenção do óxido de magnésio, uma vez que a forma como se obtém este óxido está diretamente relacionada com a sua reação de hidratação e consequentemente formação de hidróxido. Por esta razão cada um dos métodos será discorrido sucintamente a seguir

3.9.1 A partir da água do mar

A água primeiramente é limpa por um processo de decantação e clarificação para retirada de impurezas e de areia. Em seguida, adiciona $Ca(OH)_2$ ocorrendo a seguinte reação (Equação 3.4):

$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2 \qquad (3.4)$$

Os cristais de hidróxido são filtrados e lavados com água pura. A partir da desidratação desse hidróxido (em temperatura de até aproximadamente 900°C) é obtido o MgO, conforme Equação 3.5:

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O \qquad (3.5)$$

Esse óxido de magnésio é altamente reativo e pouco denso (2 g/cm³), e por isso é submetido a um processo adicional de prensagem (briquetagem), seguido de sinterização (temperaturas de aproximadamente 2.000°C) que o tornará menos reativo e mais denso (3,4 g/cm³). Para produção de aproximadamente 2g de MgO são gastos um litro de água do mar.

3.9.2 A partir da magnesita ($MgCO_3$)

O minério magnesita é um carbonato de magnésio que ocorre na natureza acompanhado de outros carbonatos (de cálcio, manganês e ferro), óxidos (de ferro) e silicatos diversos (principalmente talco). Sua calcinação se processa em alta temperatura, a qual é determinante para suas propriedades frente a hidratação.

A magnésia cáustica é obtida por um único processo térmico de calcinação da magnesita a temperaturas que variam de 800 a 1000°C. Devido à sua alta reatividade, não pode ser utilizada na produção de refratários e por isso sua maior aplicação é voltada para a área da agricultura.

O sínter magnesiano e a magnesita calcinada, são obtidas a partir de um duplo processo térmico: a calcinação e sinterização. A calcinação é realizada em temperaturas

de aproximadamente 800°C e é seguida de uma prensagem (briquetagem). O material prensado é sinterizado a temperaturas elevadas (1800 a 2000°C). Para obtenção do sínter magnesiano, esta magnésia é britada e classificada (BIRCHAL; ROCHA; CIMINELLI, 2000).

3.10 MgO em Concretos refratários

O óxido de magnésio é uma das principais fontes de matéria-prima utilizada na indústria de refratários, devido a sua boa resistência ao ataque por escória e elevado ponto de fusão (2800°C). Por isso, deseja-se aliar as excelentes propriedades do MgO nos concretos refratários.

O MgO pode ser introduzido na composição de concretos refratários de duas maneiras:

1) Adição da própria magnésia como, por exemplo, em um sistema Al_2O_3-MgO.

2) Adição de espinélio pré-formato, como no caso Al_2O_3-Espinélio. Um grande desafio na tecnologia de refratários está relacionado ao sistema Al_2O_3-MgO, que possibilita a formação de espinélio in-situ, maximizando as propriedades do refratário. (PARR et al., 2004)

Em função disso, o estudo sobre as propriedades desejáveis e indesejáveis do MgO em concretos refratários torna-se de grande importância e relevância.

3.10.1 Propriedades do MgO desejáveis em materiais refratários

As propriedades químicas do MgO que o faz ser desejado pela indústria de materiais refratários a ponto de consumo ser de 70-80% na produção de refratários, são:

3.10.1.1 Elevada Refratariedade

A elevada temperatura de fusão (2800°C) do MgO, devido as suas fortes ligações químicas iônicas, possibilitam a produção de refratários com elevada refratariedade.

3.10.1.2 Basicidade

O MgO por ser um óxido básico, não reage, ou reage pouco com escórias de mesma basicidade, como por exemplo escórias de aciaria (que também são básicas). Como o desgaste nas linhas de escórias é alto devido à corrosão, deseja-se materiais com baixa reatividade a esse tipo de ambiente.

3.10.1.3 Espinelização in-situ

A presença de MgO em concretos refratários aluminosos (contendo Al_2O_3 em sua composição) em determinadas condições de temperatura e composição promove a reação de espinelização. E a formação desta fase, o espinélio, é responsável por apresentar elevada resistência ao choque térmico, elevada refratariedade (ponto de fusão de 2.135°C) e resistência à corrosão. O espinélio também pode ser adicionado diretamente á formulação, porém suas propriedades são maximizadas quando a reação ocorre na matriz do concreto (AMARAL, 2009).

2.10.2 Propriedades do MgO indesejáveis em materiais refratários

Apesar de todas as vantagens apresentadas anteriormente do MgO para concretos refratários, deve-se considerar as propriedades responsáveis pela sua limitação na aplicação em concretos refratários.

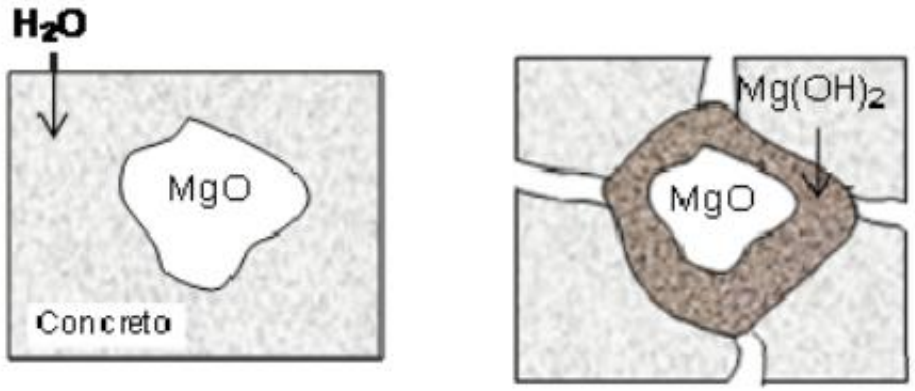
Um dos principais motivos que faz o óxido de magnésio não ser utilizado em concretos refratários, é devido a sua alta basicidade, pois na presença de água (seja ela líquida ou em vapor) o óxido de magnésio, assim como qualquer outro óxido básico, reage formando o seu hidróxido (Equação 3.6), visto que a água é mais ácida que ele:

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \qquad (3.6)$$

O óxido de magnésio possui uma estrutura cristalina cúbica cuja densidade é de 3,58 g/cm³ e o hidróxido possui estrutura cristalina hexagonal e por esse motivo possui densidade menor de 2,10 g/cm³. Diante disso a formação do hidróxido de magnésio

promove uma expansão volumétrica que tensiona a estrutura, gerando trincas e danos mecânicos ao material (Figura 3.6) (AMARAL, 2009).

Figura 3.6 – Esquematização da expansão gerada devido à formação do hidróxido de magnésio dentro do concreto refratário.



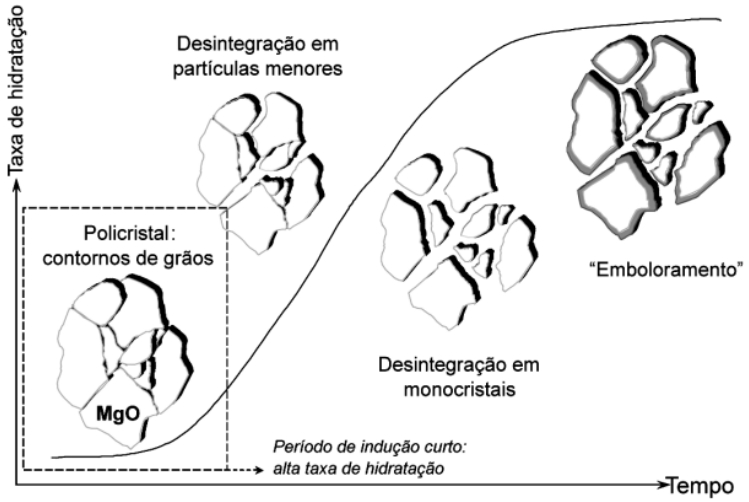
Fonte: Amaral, 2009.

3.11 Mecanismos de hidratação da magnésia

As condições de calcinação da magnésia (percursora do óxido de magnésio), influenciam diretamente na reatividade da magnésia obtida: quanto maior a temperatura e o tempo de calcinação, menor a reatividade da magnésia e maior o seu valor agregado, consequentemente, maior inviabilidade econômica para sua utilização em refratários.

Magnésias mais finas tendem a se hidratar mais rapidamente devido à elevada área superficial. A princípio, a utilização de magnésias grosseiras não gera grande expansão do ponto de vista da hidratação da magnésia. Entretanto, é de interesse tecnológico viabilizar a utilização de magnésia na matriz dos concretos, a fim de maximizar suas propriedades e facilitar a espinelização in situ (AMARAL, 2009).

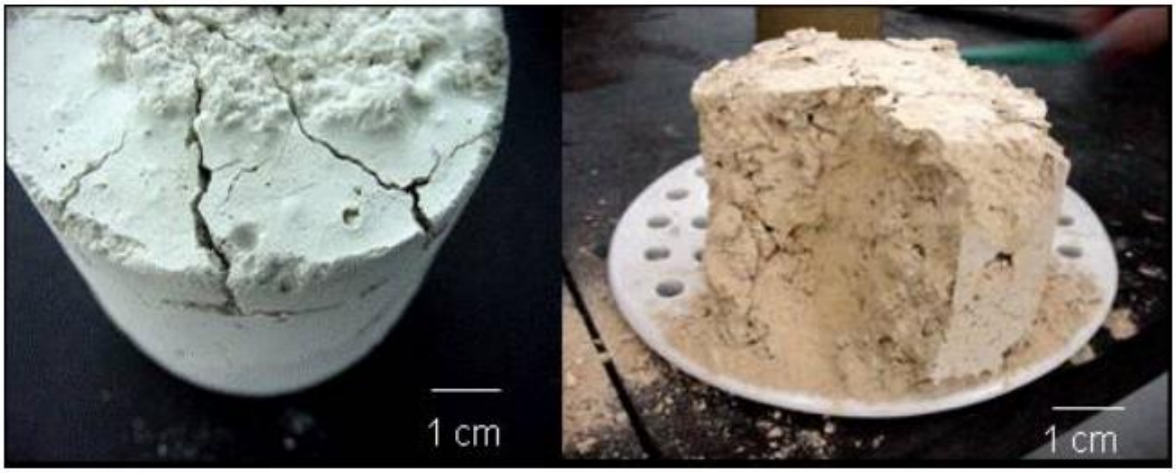
Figura 3.7 – Mecanismo de hidratação da magnésia.



Fonte: Amaral, 2009.

A magnésia, quando hidratada no concreto, promove uma série de danos, desde a formação de pequenas trincas até a completa desintegração do material, sendo que um dos principais fatores que influencia nos danos gerados é a matéria prima utilizada. A hidratação da magnésia eletrofundida (monocristalina) não é pronunciada e não desintegra o material. Por outro lado, a utilização de magnésias policristalinas mais reativas, leva a uma reação bastante exotérmica e que pode ocasionar a desintegração do material. A figura 3.8 ilustra os danos causados no concreto pela presença de magnésia (KITAMURA; ONIZUKA; TANAKA, 1995).

Figura 3.8 – Fotos representativas dos efeitos da hidratação da magnésia em concretos refratários.



Fonte: Amaral, 2009.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir é apresentada a metodologia utilizada na caracterização do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela e a sua reutilização em concretos refratários. Foi escolhido um único reciclado para caracterização.

O reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela foi cedido pela empresa ENGEMATER, e possui em sua composição alto teor de óxido de magnésio e após caracterização foi incorporado no concreto refratário, que por sua vez tem como objetivo ser um concreto mais resistente ao ataque da escória básica.

Na tabela IV.1 é apresentada a identificação do material estudado. Foi adotada denominação simplificada para o reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela e o concreto refratário com adição do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.

Tabela IV.1 – Identificação das amostras de refratários a serem estudadas.

Amostra	**Denominação**
Reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela	RME
Concreto refratário com adição do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela	CRB

Fonte: A autora

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RECICLADO

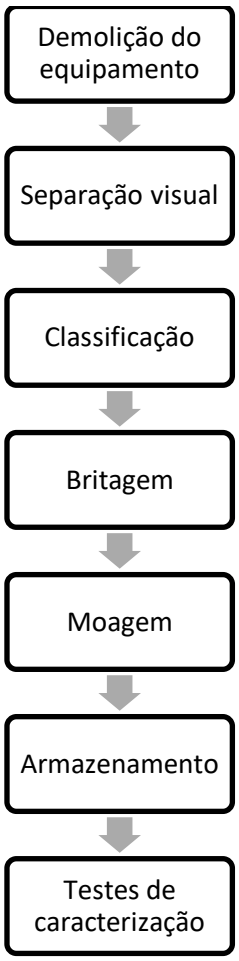
A prima etapa da pesquisa consistiu na caracterização da amostra de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela (RME) (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela (RME)

Fonte: A autora

Na Figura 4.2, é apresentado o fluxo de preparação da amostra que foi obtida para a caracterização.

Figura 4.2 – Fluxo de preparação para obtenção da amostra de reciclado de tijolos refratários.



Fonte: A autora

A amostra foi beneficiada na planta de beneficiamento de reciclados da ENGEMATER, em um britador de martelo. Após o beneficiamento da amostra no britador de martelo, a amostra foi classificada em peneiras de acordo com a sua granulometria e uma amostra aleatória foi separada para a realização dos testes de caracterização (fluorescência de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura/ Microssonda).

4.1.1 Fluorescência de raios-X

A amostra foi analisada no Laboratório Centro de Caracterização de Minerais e Materiais (FRX), em Santa Luzia, por fluorescência de raios-x, a amostra foi preparada por fusão com mistura de $Li_2B_4O_7$ (49,5%) + $LiBO_2$ (49,5%) + LiBr (1,0%) em máquina de fusão Claisse e analisadas em um equipamento WDS PANALYTICAL, modelo Magix, com tubo anodo de Rh de 4kw.

4.1.2 Difração de raios-X

A amostra do material estudado foi pulverizada para caracterização por difração de raios-X, daqui por diante chamado de DRX e identificação das fases cristalinas presentes. As varreduras de difração de raios-X serão obtidas com o uso de um difratômetro da marca PHILIPS da marca PANALYTICAL, sistema x'pert-APD, controlador PW (Figura 4.3). A identificação das fases presentes na amostra foi realizada com o uso do programa X'Pert High Score. Semiquantificação pelo método baseado na abordagem de Rietveld, com apoio de análise química quantitativa. Foi medido a intensidade em função do ângulo de varredura 2θ, variando-se de 3,03 a 89,91 graus.

O ensaio de DRX da amostra foi realizado no Laboratório de raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais.

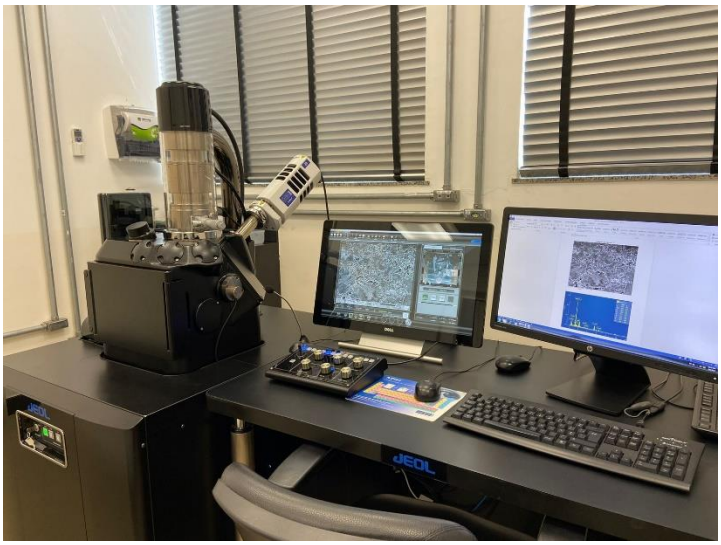
Figura 4.3 – Difratômetro de raios-X (DRX) da marca PHILIPS (PANALYTICAL)

Fonte: A autora

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura / microssonda

A caracterização microestrutural foi realizada em diferentes granulometrias do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela, impregnada em fita de carbono, para caraterização morfológica e composição química das fases presentes na amostra de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela. O equipamento utilizado foi, um microscópio eletrônico de varredura, da marca JEOL (JSM-IT300) (Figura 4.4). A análise foi realizada no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Figura 4.4 – Equipamento de microscopia ótica JEOL (JSM-IT300)



Fonte: A autora

4.2 PRODUÇÃO DE CORPOS DE PROVA

A segunda etapa da pesquisa constitui na confecção dos corpos de prova de concretos refratários com adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela, avaliando as suas propriedades físicas e reológicas em comparativo com o concreto de referência. O concreto refratário usado como comparativo é da classe dos baixos cimentos, de fluência livre, com 70% de Al_2O_3 e adição de fibra metálica.

A formulação desse concreto refratário foi usada como referência e substituições por reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela foram realizadas, em proporções acima de 20%, segundo Leal (2020), adição de reciclado de Al_2O_3-SiC-C e Al_2O_3-ZrO_2-C em concretos refratários, em até 20%, forneceram indicativos de que a incorporação imprimiu compromisso entre resistência a corrosão e a fratura ao concreto refratário de forma que o desempenho industrial das composições estudadas foram cerca de 40% superior a composições isentas de reciclado.

Para o desenvolvimento da pesquisa os corpos de prova foram produzidos contendo adição do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela em percentual de 20%, 40% e 50%. Esses percentuais foram empregados com base na literatura pesquisada.

O elenco de matérias-primas utilizadas na composição dos concretos refratários é apresentado na tabela IV.2 e suas respectivas porcentagens em peso.

Tabela IV.2 – Composição dos concretos refratários.

Matérias-primas	**Composição (%-peso)**			
	Concreto de referência	Concreto A	Concreto B	Concreto C
Reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela	0,0	20,0	40,0	50,0
Alumina eletrofundida	54,0	34,0	19,0	19,0
Chamote 60%	29,7	29,7	24,7	14,7
Alumina Calcinada	4,0	4,0	4,0	4,0
Cimento Secar 71	7,0	7,0	7,0	7,0
Microsilica	4,0	4,0	4,0	4,0
Aditivos	0,30	0,30	0,30	0,30
Fibra aço inox	1,0	1,0	1,0	1,0

Fonte: A autora

Para a confecção dos corpos de prova, os mesmos parâmetros foram utilizados, tempo de mistura (3min) e teor de água (7,0%). Após confecção dos corpos de prova foram efetuadas as seguintes etapas: (i) cura em forma metálica por 24h, (ii) cura ao ar por 24h, (iii) secagem em estufa a 110ºC por 24h, (iv) tratamento térmico nas temperaturas de 1000°C e 1400°C.

A preparação dos corpos de prova, tratamento térmico e execução dos ensaios de propriedades físicas foi realizada no laboratório da empresa de refratários ENGEMATER, em São Joaquim de Bicas e laboratório REFRALAB em Santa Luzia.

4.2.1 Densidade aparente

Densidade aparente, daqui por diante chamada de DA é a relação entre a densidade do material e o seu volume, conforme ABNT 11221 (2010).

O resultado de DA foi obtido através da Equação 4.1, onde m é a massa do corpo de prova curado a 25°C por 24 h, seco a 110°C por 24 h, queimado a 1000°C ou 1400°C por 5 h, expressa em gramas (g) e VA é o volume aparente do corpo de prova, expressa em centímetros cúbicos (cm^3).

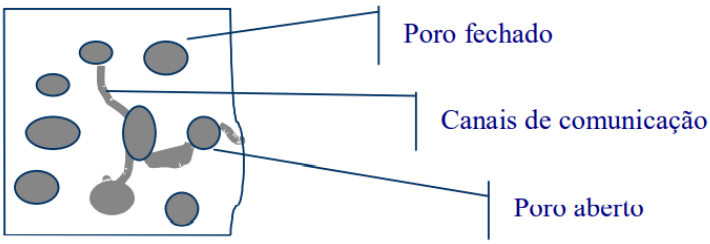
$$DA = \frac{m}{VA} \qquad (4.1)$$

O ensaio de DA, foi realizado no laboratório da empresa de refratários, ENGEMATER, em São Joaquim de Bicas.

4.2.2 Porosidade aparente

Porosidade aparente, daqui por diante chamada de PA, é a medida dos poros abertos ou interconectados presentes nos materiais refratários (Figura 4.5). Esta medida dá uma informação importante sobre a capacidade do refratário em resistir à penetração de metais, escórias, fluxos, dentre outros. Outra importante informação extraída desta medida, é que quanto mais poroso for o refratário, maior será sua habilidade em isolamento térmico.

Figura 4.5 – Distribuição de poros abertos e fechados em materiais refratários



Fonte: Duarte, 2005.

O ensaio de PA, foi realizado através do método baseado no princípio de Arquimedes, utilizando a água como fluido de imersão, conforme (ABNT NBR 16661, 2017). O resultado de PA é obtido através da Equação 4.2, onde, mu é a massa úmida, ms é a massa seca e mi é a massa do corpo de prova imerso em água.

$$PA = \frac{(mu-ms)}{(mu-mi)}\ x\ 100 \qquad (4.2)$$

O ensaio de PA, foi realizado no laboratório REFRALAB, em Santa Luzia.

4.2.3 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi realizada pelo método a seco, distribuídas em um arranjo granulométricos de peneiras metálicas de 8x2” de aberturas de 4,75 mm á 212 µm. Foi pesado cerca de 300g do material e submetido à um peneirador em uma frequência de vibração de 3.600 Vmp por 3000s, as frações retiradas em cada peneira foram pesadas em balança analítica, com resolução de 0,01g. O cálculo de porcentagem de cada peneira foi calculado através da Equação 4.3, onde, Qg é porcentagem de material passante em cada peneira, ms é massa seca, mi é massa do material retido em cada peneira.

$$Qg = \frac{ms-mi}{ms} \qquad (4.3)$$

O ensaio de distribuição granulométrica, foi realizado no laboratório da empresa de refratários ENGEMATER, em São Joaquim de Bicas.

4.2.4 Fluidez

O ensaio de fluidez avalia o comportamento reológico dos concretos antes do início de pega, sendo necessário para a avaliação da condição de aplicação das composições vibradas e auto-escoantes (GOMES, 2018).

Nesse ensaio o concreto foi misturado com água e vertido em um molde cônico de 100mm (sem fundo), apoiado em uma mesa (*flow table*), onde a fluidez é medida após

o escoamento. Para acomodar a massa no molde e provocar o seu espalhamento, a base da mesa (flow table) é dotada de um sistema de manivela, onde ao girar o sistema de manivela, é gerado um impacto equivalente à queda da altura de 13mm.

Para concretos convencionais, segurando o molde, realizar 1 impacto para acomodar a massa e após o molde ser removido, a mesa deve sofrer 15 impactos, em intervalos de 2s, em seguida deve ser medido o diâmetro de espalhamento da massa.

Para concretos de fluência livre, o molde deve ser preenchido com auxílio de 3 impactos para acomodação da massa, e após ser removido aguardar 240s para medição do diâmetro de espalhamento da massa (ABNT NBR 13320, 2012)

Tanto para os concretos convencionais quanto para o de fluência livre, o resultado da fluidez é medido conforme Equação 4.4, onde, *Dexp* é o diâmetro médio de espalhamento (mm) e 100 é o diâmetro inferior do molde cônico, também em mm.

$$Fluidez = \ Dexp - 100\ (\%) \qquad (4.4)$$

Segundo a ABNT NBR 13320, o valor de 50% é o valor mínimo necessário para fluidez de concretos de fluência livre. O valor de 110% é o valor máximo, acima do qual existe possibilidade de segregação.

O ensaio de fluidez, foi realizado no laboratório da empresa de refratários ENGEMATER, em São Joaquim de Bicas.

4.2.5 Variação linear dimensional

A variação linear dimensional, daqui por diante chamada de VLD, dos materiais refratários em altas temperaturas é resultado de uma série de reações que podem ocorrer, dentre elas, a formação de novos minerais, transformações de minerais, formação adicional de minerais, expansão de gases dentre de uma fase líquida, dentre outros (Duarte, 2005).

Nesse ensaio o corpo de prova foi preparado nas seguintes etapas: cura por 24h em temperatura ambiente, seco á 110°C e em seguida queimado à 1000°C e 1400°C e medido em temperatura ambiente.

O resultado da variação linear dimensional é medido conforme Equação 4.5, onde, *Lf* é o comprimento médio do corpo de prova queimado (mm), *Li* é comprimento médio do corpo de prova seco a 110°C (mm).

$$VLD = \left(\frac{Lf - Li}{Li}\right) x\ 100\ (\%) \qquad (4.5)$$

O ensaio de VLD, foi realizado no laboratório da empresa de refratários ENGEMATER, em São Joaquim de Bicas.

4.2.6 Resistência à compressão em temperatura ambiente

O ensaio de resistência à compressão em temperatura ambiente, daqui por diante chamada de RCTA, é um dos parâmetros mais utilizados para avaliação em materiais refratários. Pode ser medido em temperatura ambiente ou em qualquer temperatura, desde que se tenha equipamento adequado para avaliação. A resistência mecânica medida em temperatura ambiente não pode ser usada diretamente como informativo para prever a *performance* do refratário, mas oferece um bom indicativo de formação da ligação ocorrida durante o processo de queima (DUARTE, 2005).

O processo de preparação dos corpos de prova foi realizado segundo a ABNT NBR 8382 (2010), onde após mistura da massa com água, foram moldados os corpos de prova no formato 160x40x40 mm, após a pega final mantidos por 24h em temperatura ambiente, em seguida, colocados em estufa á 110°C por 24h para secagem. Logo após o processo de queima foi realizado nas temperaturas de 1000°C e 1400ºC por 5h. O ensaio de RCTA foi medido em temperatura ambiente.

O resultado da resistência à compressão é medido conforme Equação 4.6, onde, P é a carga de ruptura (N), A é a área de aplicação da carga (m^2)

$$RCTA = \frac{P}{A} \qquad (4.6)$$

O ensaio de RCTA foi realizado no laboratório da empresa de refratários

ENGEMATER, em São Joaquim de Bicas.

4.2.7 Resistência ao dano por choque térmico

Choque térmico pode ser definido como o gradiente de temperatura que se aplica ao refratário, e que pode ou não levar o mesmo a sofrer uma termoclasse (Sutton & Thrower, 1992).

O ensaio para avaliação de choque térmico, foi realizado em forno mufla com capacidade térmica para 1000°C. As amostras foram secas á 110°C por 24h e posteriormente submetidas no forno mufla á 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto até 1000°C. Em seguida, foram efetuados 5 e 10 ciclos de resfriamento em água e aquecimento. O resfriamento foi promovido por contado com a água e depois temperatura ambiente por 15 minutos.

Após resfriamento, os corpos de prova foram inseridos novamente no forno mufla a 1000°C e mantidos nessa temperatura por 15 minutos.

A resistência ao dano por choque térmico foi determinada por meio da resistência a compressão em temperatura ambiente após os 5 e 10 ciclos térmicos.

O ensaio de resistência ao dano por choque térmico, foi realizado no laboratório da empresa de refratários ENGEMATER, em São Joaquim de Bicas.

4.2.8 Resistência ao ataque por escória

O teste de resistência ao ataque por escória foi em forno rotativo de escorificação, sendo este teste do tipo dinâmico. Um cilindro de aço foi revestido com 8 amostras de teste, em formato romboédrico (Figura 4.6). Duas amostras para cada composição proposta neste trabalho, com o intuito de realizar um comparativo entre as composições em relação a resistência ao ataque por escória.

Figura 4.6 – Conjuntos de corpos de prova submetidos ao ensaio em forno rotativo.

Fonte: Leal, 2020.

O teste em forno rotativo, que foi empregado nessa avaliação, permitiu uma combinação de mecanismos de corrosão e erosão decorrentes da movimentação da escória provocada pela rotação do conjunto de corpos de prova. A temperatura desejável para realizar o ensaio foi entre 1400°C a 1600°C. O ensaio de condutividade térmica foi realizado no laboratório da REFRALAB, em Santa Luzia.

Na tabela IV.3 é apresentação a relação de corpos de prova para cada ensaio físico a ser realizado, e a condição térmica que este corpo de prova foi submetido.

Tabela IV.3 – Relação de corpos de prova moldados para ensaios físicos

Ensaio	Formato do corpo de prova (mm)	Condições térmicas	Concreto de referência	Concreto refratário com adição do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela
DA	160 x 40 x 40	25°C x 24h	4	4
		110°C x 24h	4	4
		1000°C x 5h	4	4
		1400°C x 5h	4	4
PA	40 x 40	1400°C x 5h	0	4
Fluidez	-	-		
VLD	160 x 40 x 40	110°C x 24h	4	4
		1000°C x 5h	4	4
		1400°C x 5h	4	4
RCTA	160 x 40 x 40	110°C x 24h	4	4
		1000°C x 5h	4	4
		1400°C x 5h	4	4
Choque Térmico	160 x 40 x 40	5 ciclos	4	4
		10 ciclos	4	4
Resistência ao ataque por escória	-	-	2	2

Fonte: A autora

5 - RESULTADOS

5.1 Análise de fluorescência de raios-X

Os resultados de composição química são apresentados na tabela V.1. A composição da amostra de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela é majoritariamente composta por MgO. Sendo a classificação desta amostra segundo ABNT 10237 (2014) pertencente à classe dos materiais básicos, demonstrando similaridade química com o sínter magnesiano. O MgO presente no sínter magnesiano por ser um óxido básico, não reage, ou reage pouco com escória de mesma basicidade, como por exemplo escórias de aciaria (que também são básicas) e são o foco do nosso estudo (AMARAL, 2009).

Tabela V.1 - Composição química do reciclado.

%												
Amostra	**MgO**	**Al_2O_3**	**Cr_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**CaO**	**MnO**	**TiO_2**	**ZrO_2**	**P_2O_5**	**K_2O**	**Na_2O**
RME	87,95	4,03	3,58	2,26	0,89	0,74	0,36	0,05	0,02	<0,1	<0,1	<0,1

Fonte: A autora

Uma preocupação ambiental na composição química encontrada na amostra é a presença de cromo, visto que o seu estado trivalente é essencial, porém na forma hexavalente é extremamente tóxico. O elemento cromo, é um metal de transição que está localizado no grupo -6 da tabela periódica. É considerado um metal pesado com efeito cumulativo no organismo, e seus estados de oxidação mais comuns são +2, +3 e +6, porém são mais estáveis nas formas trivalentes (+3) e hexavalentes (+6) (ALBERNAZ, 2015).

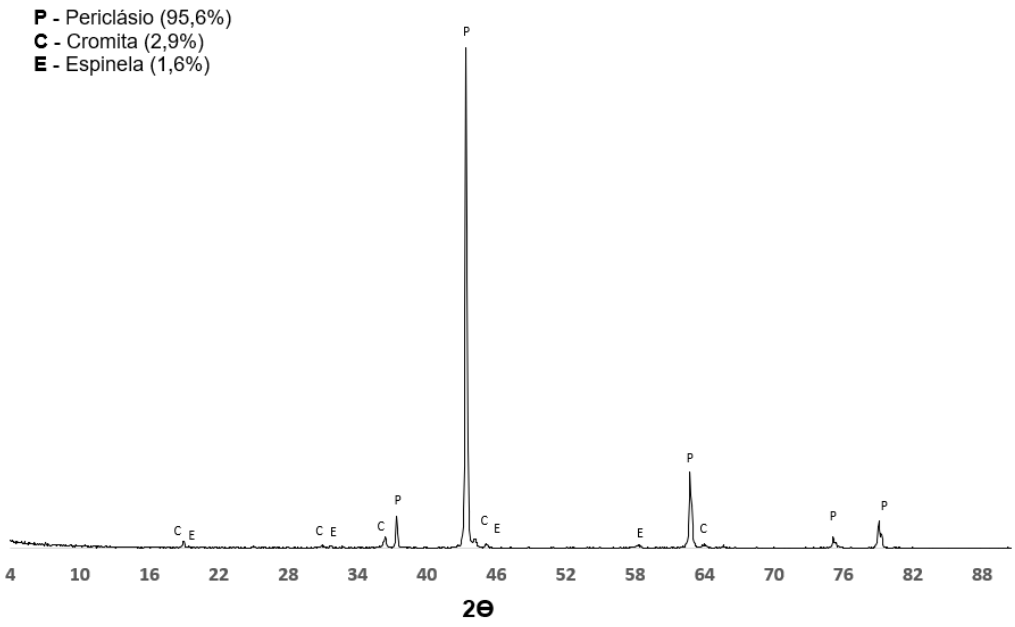
O teor de Al_2O_3, Cr_2O_3 e Fe_2O_3 contidos na amostra pode indicar uma possível contaminação do reciclado, durante o seu processo de uso nos equipamentos industriais ou na separação e classificação deste reciclado, posteriormente, serão discutidos os efeitos desses óxidos contidos no reciclado na *performance* do concreto refratário desenvolvido.

A composição química de um refratário não é isoladamente o fator mais importante na escolha de um refratário, pois produtos com praticamente a mesma composição química podem ter *performance* completamente diferente, sob as mesmas condições operacionais. A análise química, somente, não permite avaliar propriedades tais como estabilidade volumétrica em altas temperaturas ou habilidade para suportar solicitações mecânicas, choque térmico ou ataque por escórias (DUARTE, 2005).

5.2 Análise de difração de raios-X

O resultado da análise de difração de raios-X da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela é apresentado na Figura 5.1. As fases de periclásio (MgO), cromita ($FeCr_2O_4$) e espinela ($MgAl_2O_4$) se mostraram presente na amostra em análise. Dentre as fases, o periclásio (MgO) é a fase predominante na amostra. O que reforça a composição química encontrada na amostra, onde periclásio, cromita e espinela são fases características presentes nos óxidos de magnésio, alumina, cromo e ferro.

Figura 5.1 – Difratograma da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela



Fonte: A autora

O MgO pode ser introduzido na formulação do concreto de duas formas:

a) Adição da própria magnésia como, por exemplo, em um sistema Al_2O_3-MgO ou

b) Adição de espinélio pré-formado, como no caso Al_2O_3-Espinélio. Um grande desafio na tecnologia de refratário está relacionado ao sistema Al_2O_3-MgO, que possibilita a formação de espinélio *in-situ*, maximizando as propriedades do refratário (AMARAL, 2009).

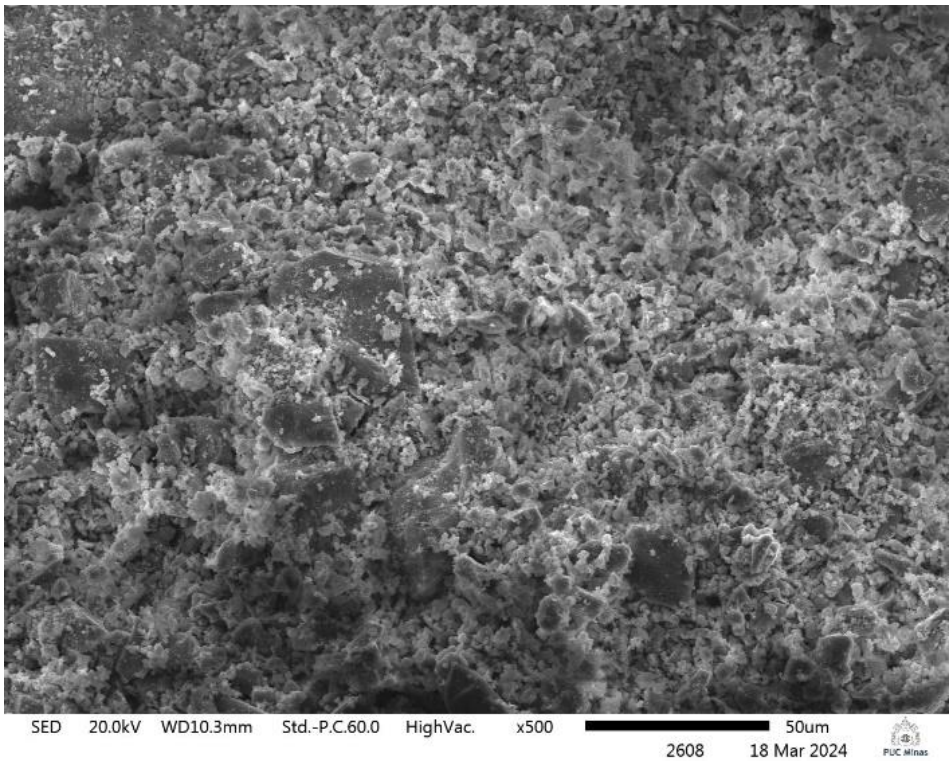
De uma forma geral, a composição mineralógica da amostra de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela, revelou compatibilidade cerâmica para uso desse reciclado como matéria-prima para produtos refratários. Em outras palavras, os resultados não apontaram restrição para incorporação desse reciclado nos concretos refratários.

5.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura / microssonda

Os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura em diferentes granulometrias utilizadas nesta pesquisa são apresentados nas figuras abaixo.

A microscopia apresentada na Figura 5.2 representa a microestrutura do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria de 106 µm.

Figura 5.2 – Microscopia da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria de 106 µm

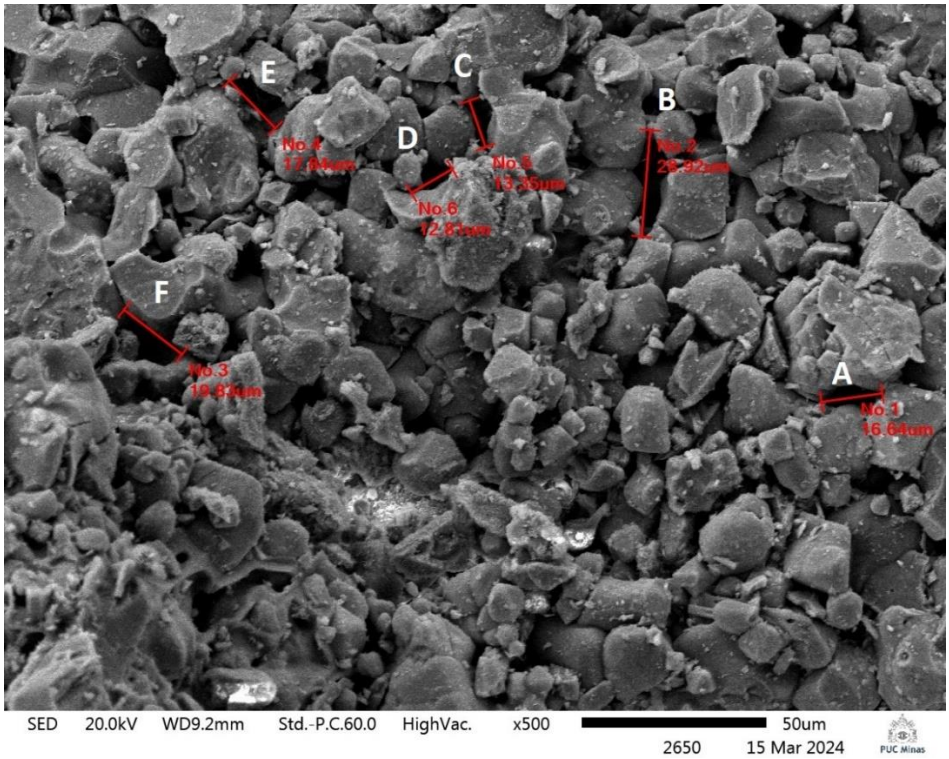


Podemos observar na figura 5.2 a homogeneidade da morfologia da amostra em função da sua granulometria, e por este motivo, não foi possível realizar a medição qualitativa de poros em função da sua microestrutura.

Na figura 5.3 podemos observar a microestrutura da amostra reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria 600 µm, microestrutura homogenia, com grãos lamelares e com presença de poros.

Na figura 5.3 também é citado o tamanho qualitativo dos poros encontrados na amostra. Os mesmos variaram entre 12,81 à 28,92 µm.

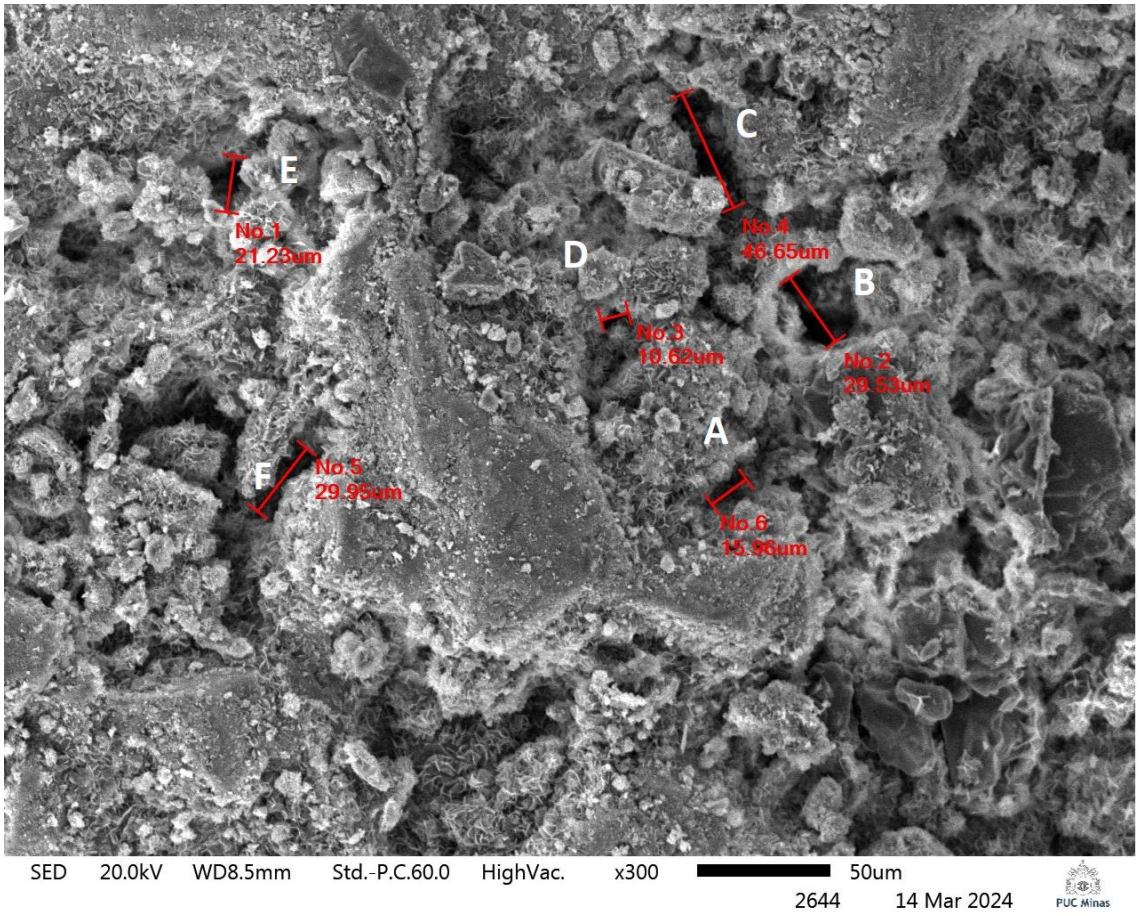
Figura 5.3 Microscopia da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria de 600 µm com medição de poros



Fonte: A autora

Na figura 5.4 podemos observar a microestrutura da amostra reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria de 2,00 mm, é possível observar grãos mais alongados e poros em sua microestrutura. Na figura 5.4 é citado o tamanho qualitativo dos poros encontrados na amostra, os mesmos variaram entre 10,62 à 46,65 µm

Figura 5.4 - Microscopia da amostra do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na granulometria de 2,00 mm



Fonte: A autora

Os resultados apresentados nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4 demostraram um aumento do tamanho dos poros entre as amostras, o que já era esperado, devido ao aumento do tamanho da granulometria e o fator de empacotamento dos grãos.

Quanto as principais matérias-primas empregadas na amostra, podemos observar na Figura 5.5 a presença predominante de MgO e alguns grãos de Al_2O_3, a presença desses dois óxidos, pode evidenciar a espinelização de MgO e Al_2O_3, o que era esperado de ser constatado, devido à análise química da amostra, apresentada na Tabela V.1.

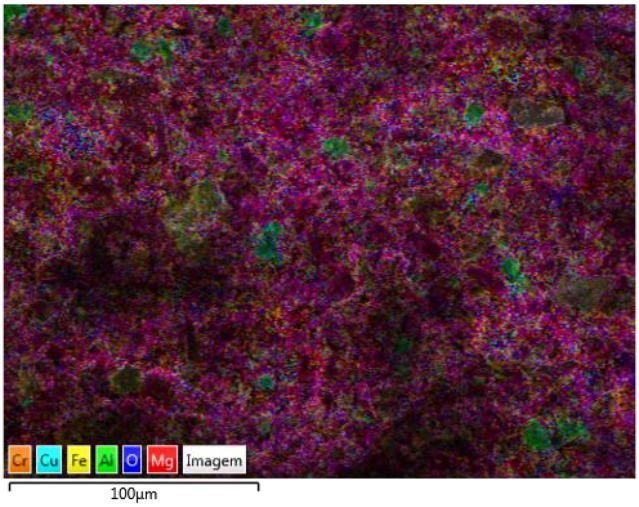
O mapeamento químico foi realizado na amostra, em diferentes granulometrias utilizadas nesta pesquisa e em todas as imagens podemos observar a repetição desse

comportamento.

Figura 5.5 – Mapeamento química do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela em diferentes granulometrias.

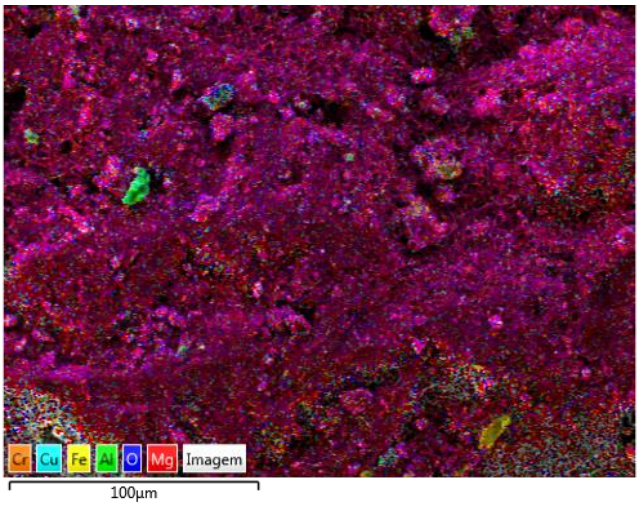
a) Reciclado na granulometria de 106 µm
b) Reciclado na granulometria de 600 µm
c) Reciclado na granulometria de 2,00 mm

a)



b)

c)

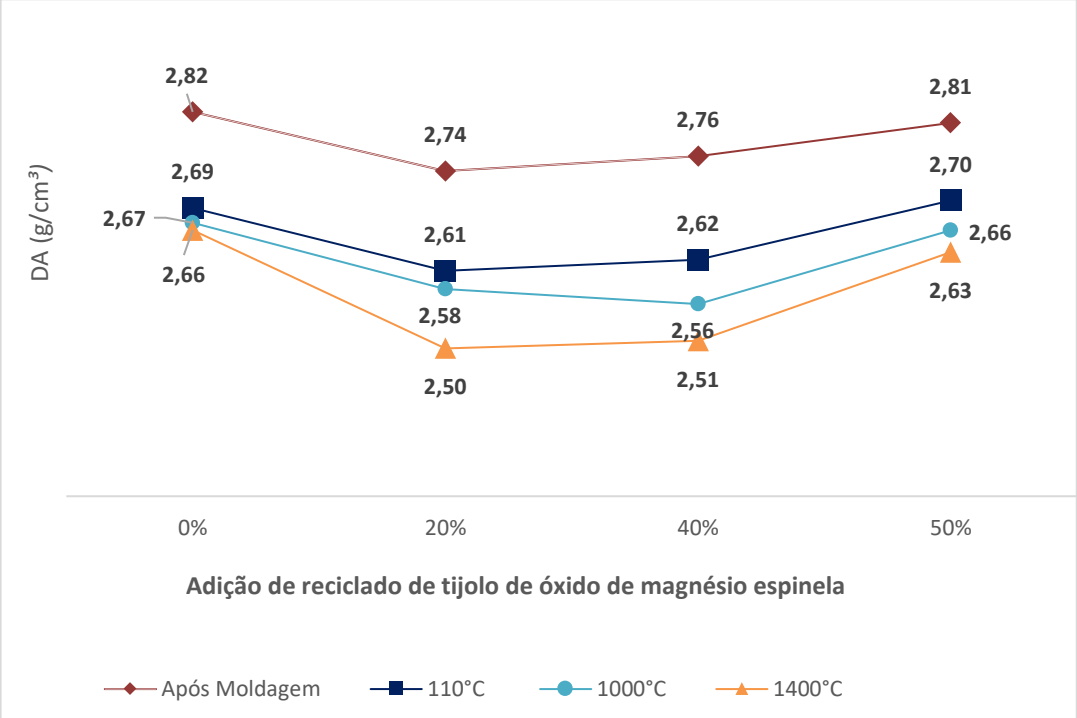


Fonte: A autora

5.4 Densidade Aparente

Os resultados de densidade aparente são apresentados na figura 5.6. A densidade aparente foi avaliada na condição após moldagem com cura em temperatura ambiente por 24 horas e tratamento térmico de secagem a 110°C por 24 horas e após queima a 1000°C e 1400°C por 5 horas. Os corpos de prova foram moldados com 0%, 20%, 40% e 50% de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela, todos com tempo de mistura de 3 minutos e teor de água de 7%.

Figura 5.6 – Resultados de densidade aparente após cura, secagem 110°C e queima a 1000°C e 1400°C.



Fonte: A autora

Na tabela V.2 podemos observar as variações dos resultados encontrados. Entre os corpos de prova após moldagem curados em temperatura ambiente a densidade aparente variou de 2,74 a 2,82 g/cm³. Após secagem a 110°C variou de 2,61 a 2,70 g/cm³. E para as amostras queimadas a 1000°C, os resultados ficaram entre 2,56 a 2,67 g/cm³. Já as amostras queimadas a 1400°C, os resultados ficaram entre 2,50 a 2,66 g/cm³.

Tabela V.2 - Resultados de densidade aparente após cura, secagem 110°C e queima a 1000°C e 1400°C.

Densidade Aparente (g/cm³)				
% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela	Após moldagem	110°C	1000°C	1400°C
0%	2,82	2,69	2,67	2,66
20%	2,74	2,61	2,58	2,50
40%	2,76	2,62	2,56	2,51
50%	2,81	2,70	2,66	2,63

Fonte: A autora

Os resultados indicaram que não houve diferença significativa de densidade aparente associada a adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela. A variação na massa especifica aparente foi mais impactada pelo tipo de tratamento térmico.

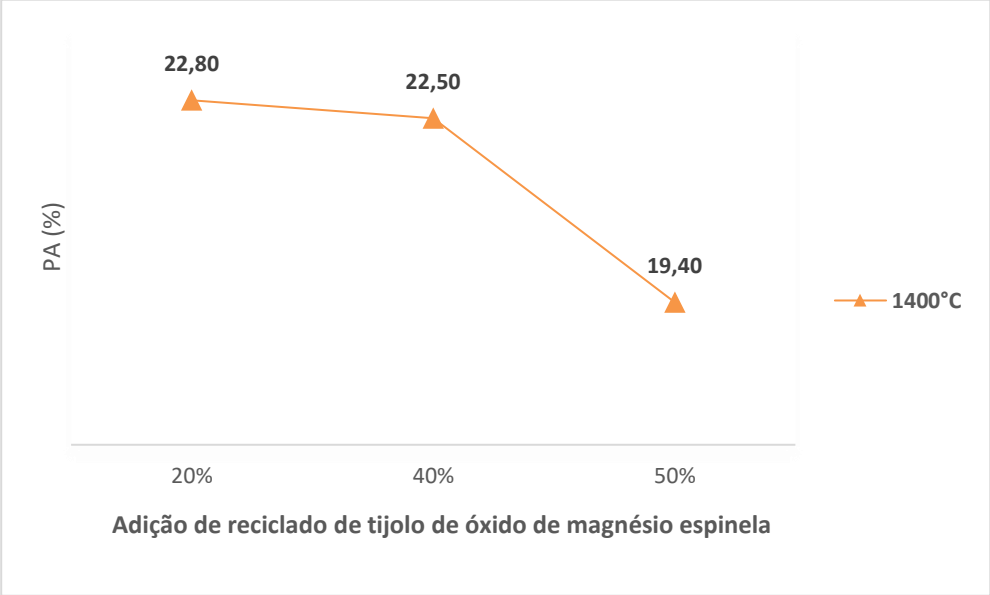
Os resultados das amostras isentas de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela são indicativos dessa influência cuja a densidade aparente na condição após moldagem curados em temperatura ambiente foi 2,82 g/cm³ e após queima a 1400°C foi 2,66 g/cm³. Presume-se que ao efetuar a secagem e queima ocorre o aumento da porosidade devido a retirada da água livre e intersticial e queima de produtos orgânicos na composição do concreto, como por exemplo fibra orgânica para formar capilaridades na estrutura do concreto (HANAGIRI *et al*., 2008; MARUYAMA *et al*., 2012).

5.5 Porosidade Aparente

Os resultados de porosidade aparente são apresentados na figura 5.7. A porosidade aparente foi avaliada após a cura em temperatura ambiente por 24 horas, tratamento térmico de secagem a 110°C por 24 horas e queima a 1400°C por 5 horas. Os corpos de prova foram moldados com 20%, 40% e 50% de adição de reciclado de tijolo

de óxido de magnésio espinela, todos com tempo de mistura de 3 minutos e teor de água de 7%.

Figura 5.7 – Resultados de porosidade aparente após queima a 1400°C.



Fonte: A autora

Os resultados encontrados variaram ente 19,40 e 22.80%. Podemos observar uma pequena redução da porosidade aparente ao se adicionar maior porcentagem de reciclado. Entretanto de forma geral que não houve diferença significativa de porosidade aparente associada a adição do reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.

Posteriormente, serão discutidos os efeitos dos resultados encontrados para porosidade aparente em relação a *performance* dos concretos refratário desenvolvido e sua correlação nos resultados de resistência a ataque por escória.

5.6 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica das amostras de concreto refratário é apresentada na tabela V.3 e na figura 5.8. Os resultados mostram semelhança na

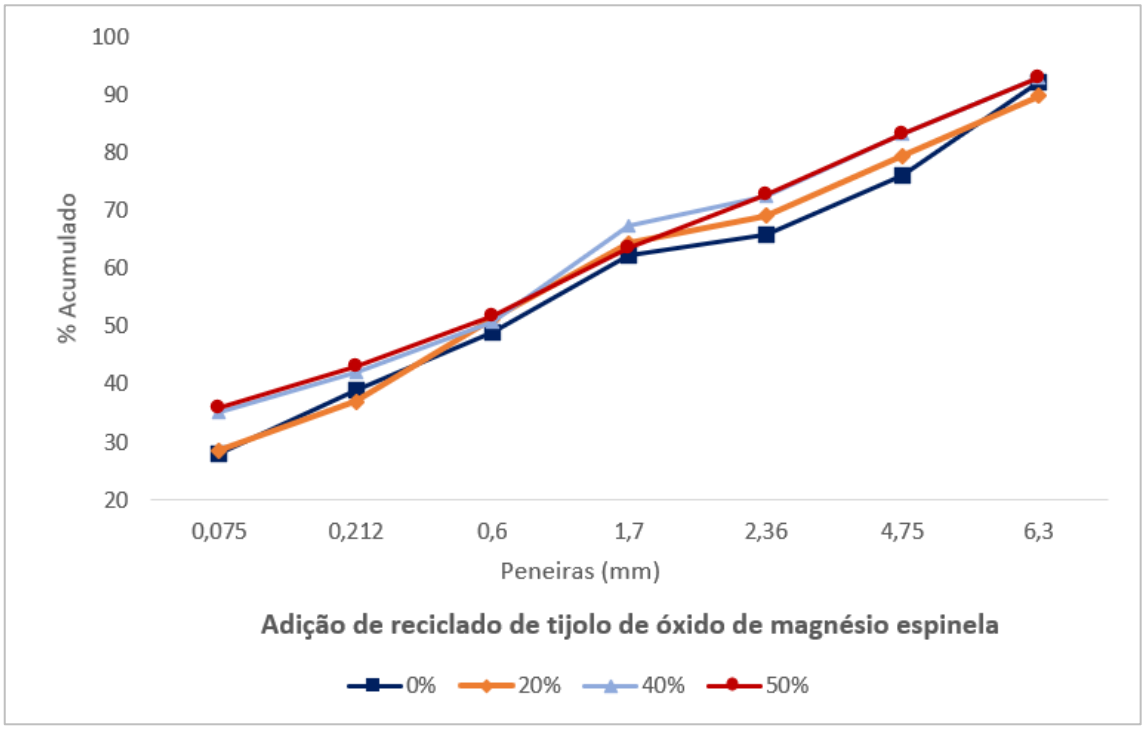
distribuição granulométrica das amostras estudadas, observa-se que a adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela não resultou em alteração significativa entre as concentrações de partículas por faixa granulométrica.

Tabela V.3 – Distribuição granulométrica dos concretos refratários.

Peneiras	Adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela			
	0%	**20%**	**40%**	**50%**
6,30 mm	7,98	10,35	7,20	7,10
4,75 mm	15,95	10,25	9,68	9,75
2,36 mm	10,25	10,35	10,60	10,40
1,70 mm	3,63	4,80	5,33	9,25
600 µm	13,30	12,93	16,60	11,78
212 µm	10,03	14,30	8,48	8,65
75 µm	10,93	8,43	7,05	7,28
Passante na 75 µm	27,93	28,60	35,08	35,80

Fonte: A autora

Figura 5.8 – Resultados de distribuição granulométrica dos concretos refratários.



Fonte: A autora

5.7 Fluidez

Os resultados de fluência livre são apresentados na tabela V.4. Foi avaliada a fluência livre dos concretos refratários com 0%, 20%, 40% e 50% de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela, todos os ensaios foram realizados com tempo de mistura de 3 minutos e teor de água de 7%.

Tabela V.4 – Resultado de fluência livre para os concretos com 0%, 20%, 40% e 50% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela

Fluência livre	
% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela	% fluência livre obtida
0%	45%
20%	0%
40%	0%
50%	0%

Fonte: A autora

Os resultados indicaram que ao adicionar reciclado de tijolo de óxido de magnésio não foi possível obter fluência livre dos concretos refratários, provavelmente, foi devido a adição do reciclado, que é uma matéria prima mais porosa em relação às matérias primas virgens, o qual necessitaria de uma porcentagem de água maior para se obter fluência livre. Entretanto podemos observar na figura 5.9 uma boa reologia para o concreto refratário com reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.

O comportamento reológico dos monolíticos refratários é altamente dependente da dispersão dos componentes da matriz e da curva de empacotamento escolhida (LEAL, 2020).

Figura 5.9 – Concreto refratário:

a) Com adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.

b) Sem adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.

a) b)

Fonte: A autora

Como podemos observar na figura 5.9 a), a reologia não é a mesma de um concreto de elevada fluência, figura 5.9 b), como normalmente se utiliza nos distribuidores de aço, entretanto ao vibra-lo o mesmo exibiu fluência necessária para a aplicação e não exsudou água, o que é determinante para não gerar segregações.

5.8 Variação linear dimensional

Os resultados de variação linear dimensional são apresentados na tabela V.5. A VLD foi avaliada na condição após cura a temperatura ambiente, tratamento térmico de secagem a 110°C (24 horas) e queima a 1000°C e 1400°C (5 horas). Os corpos de prova foram moldados com 0%, 20%, 40% e 50% de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.

Tabela V.5 – Resultado de variação linear dimensional para os concretos com 0%, 20%, 40% e 50% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela após queima a 1000°C e 1400°C

Variação Linear Dimensional				
Condição térmica	% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela			
	0%	**20%**	**40%**	**50%**
1000°C	0,00	-0,06	0,00	0,00
1400°C	-0,33	0,84	0,67	0,25

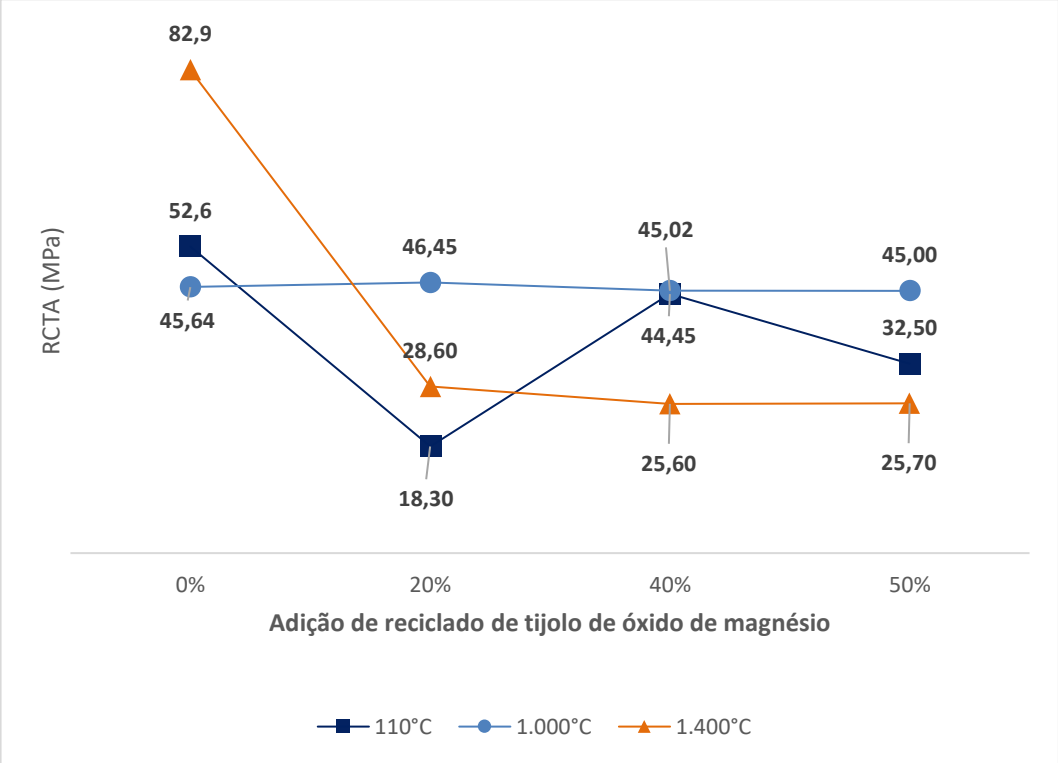
Fonte: A autora

A VLD após queima a 1400°C por 5 horas mostrou expansão para todas as amostras contendo reciclado, principalmente para a que contém 20% de adição de reciclado. Esta expansão é devido a incorporação de MgO na formulação e é desejável no ponto de vista de se obter estabilidade volumétrica, minimizando micro fissurações, que podem trazer infiltrações e diminuindo o tempo de vida útil do equipamento.

5.9 Resistência à compressão em temperatura ambiente

Os resultados de resistência à compressão em temperatura ambiente são apresentados na figura 5.10. A resistência à compressão em temperatura ambiente foi avaliada na condição após cura a temperatura ambiente e tratamento térmico de secagem a 110°C por 24 horas e após queima a 1000°C e 1400°C por 5 horas. Os corpos de prova foram moldados com adição de 0%, 20%, 40% e 50% de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela, todos com tempo de mistura de 3 minutos e teor de água de 7%.

Figura 5.10 – Resultados de resistência à compressão após secagem a 110ºC e queima a 1000°C e 1400°C.



Fonte: A autora

Na tabela V.6 podemos observar as variações dos resultados encontrados. Os resultados de resistência à compressão a temperatura em temperatura ambiente na amostra isenta de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela foi de 52,60 MPa (110°C), 45,64 MPa (1000°C) e 82,90 MPa (1400°C). Para os corpos de prova secos a 110°C os resultados foram 18,30 MPa (20%), 44,45 MPa (40%) e 32,50 MPa (50%), para os corpos de prova tratados termicamente a 1000°C a RCTA foi de 46,45 MPa (20%), 45,02 MPa (40%) e 45,0 MPa (50%) e para os corpos de prova tratados termicamente a 1400°C a RCTA foi de 28,60 MPa (20%), 25,60 MPa (40%) e 25,70 MPa (50%).

Tabela V.6 - Resultados de resistência à compressão após secagem a 110ºC e queima a 1000°C e 1400°C.

Resistência a compressão em temperatura ambiente (MPa)				
Condição térmica	% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela			
	0%	**20%**	**40%**	**50%**
110°C	52,60	18,30	44,45	32,50
1000°C	45,64	46,45	45,02	45,00
1400°C	82,90	28,60	25,60	25,70

Fonte: A autora

De modo geral, para a amostra com 20% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela (110°C) a resistência mecânica reduziu em 40% comparado a RCTA da amostra isenta. Entretanto, o valor obtido para a resistência mecânica dos corpos de prova tratados termicamente a 1000°C se manteve com e sem adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela. E para os corpos de prova tratados termicamente a 1400°C o valor de RCTA encontrado com adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela foi entre 25,60 e 28,60 MPa, uma redução de 31% quando comparado com a amostra isenta de reciclado.

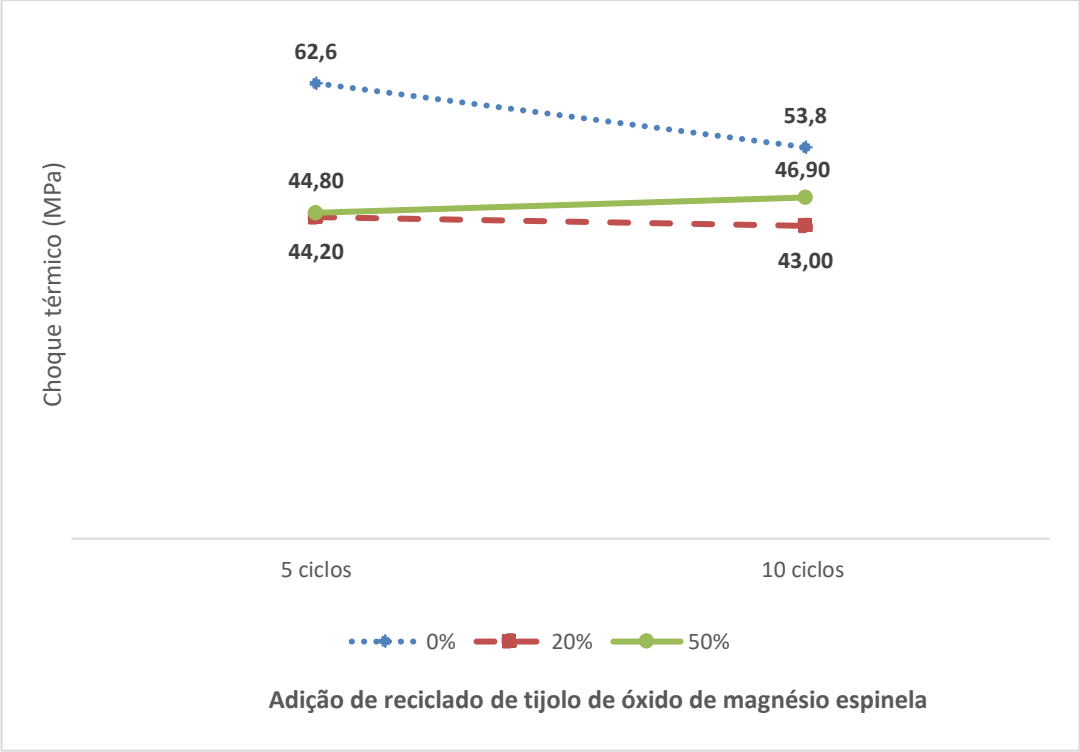
A resistência à compressão em temperatura ambiente de concretos refratários convencionais está conhecida entre os valores de 6,9 a 55,2 MPa. Já concretos refratários leves, com densidade de até 800 kg/m³, a resistência varia entre 1,4 a 3,5 MPa. Para densidade entre 1200 a 1600 kg/m³, a resistência de concretos refratários varia entre 6,9 a 17,3 MPa (BANZANT e KAPLAN, 1996).

Embora tenha ocorrido redução da resistência mecânica. Os valores na ordem de 18,30 a 46,45 MPa obtidos para as amostras contendo reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela ainda estão em níveis aceitáveis para o uso pretendido.

5.10 Resistência ao dano por choque térmico

Os resultados de resistência ao dano por choque térmico são apresentados na figura 5.11. A resistência ao dano por choque térmico foi avaliada na temperatura de 1000°C (queima), após 5 e 10 ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento bruscos. Os corpos de prova foram moldados com 0%, 20% e 50% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela, todos com tempo de mistura de 3 minutos e teor de água de 7%.

Figura 5.11 – Resultados de resistência ao dano por choque térmico com 0%, 20% e 50% de adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.



Fonte: A autora

Entre os corpos de prova após 5 ciclos ocorreu uma variação de 44,20 a 62,6 MPa. E para as amostras após 10 ciclos, os resultados ficaram entre 43,0 a 53,8 MPa.

A falha do material por choque térmico ocorre quando gradientes térmicos

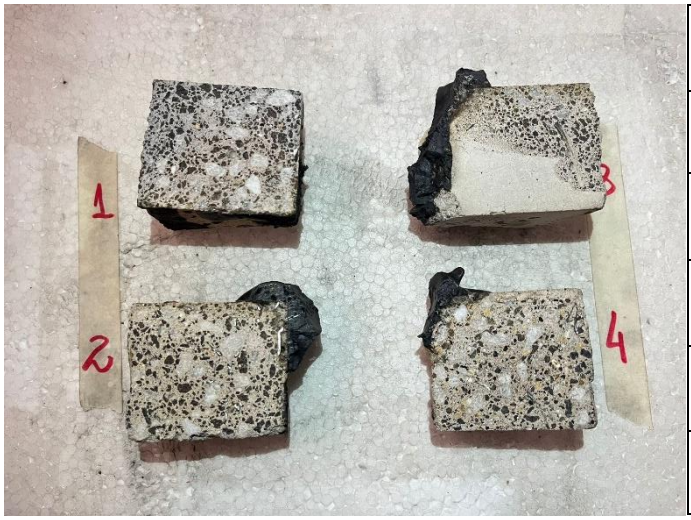
elevados são aplicados a ele, causando tensões internas devido a expansões térmicas diferenciadas ao longo de sus estrutura (DUARTE, 2005).

Nota-se que nos primeiros 5 ciclos térmicos os corpos de prova produzidos sem adição de reciclado apresentaram uma resistência mecânica maior, evidenciando menor dano por choque térmico. Entretanto após 10 ciclos observa-se valores próximos entre as amostras estudadas, não podendo afirmar que a incorporação de reciclado foi prejudicial ao concreto refratário. Também podemos observar uma menor variação de valores de resistência mecânica entre os ciclos para os concretos com adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela.

5.11 Resistência ao ataque por escória

Os resultados de resistência ao ataque por escória são apresentados na figura 5.12. A resistência ao ataque por escória foi avaliada na temperatura entre 1400°C e 1600°C.

Figura 5.12 – Resultado do ensaio de resistência ao ataque por escória.



Amostra		**Profundidade de Ataque (%)**
	% Adição de reciclado	
1	0%	0,7
2	20%	2,1
3	40%	9,1
4	50%	3,9

Fonte: A autora

Os corpos de prova contendo 0%, 20%, 40% e 50% em adição de reciclado de óxido de magnésio espinela estiveram em contato com uma escória básica por 1 hora, a

montagem dos corpos de prova após contato com a escória é demostrado na figura 5.13, a composição química da escória que foi utilizada no teste de resistência ao ataque por escória é apresentada na tabela V.7.

Figura 5.13 – Fotografia do teste de resistência ao ataque por escória

Fonte: A autora

Tabela V.7 – Composição química da escória

Amostra	**MgO**	**Al_2O_3**	**Cr_2O_3**	**SiO_2**	**CaO**	**MnO**	**TiO_2**	**P_2O_5**	**K_2O**	**Na_2O**	**Fe_2O_3**	**FeO**	**FeMet**
Escória	8,03	0,82	0,15	10,85	34,47	2,49	0,21	1,63	<0,01	<0,1	5,28	20,66	14,58

Fonte: A autora

O índice de desgaste na amostra isenta de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela foi de 0,7%. Já os corpos de prova com 20%, 40% e 50% em adição de reciclado, tiveram o índice de desgaste em 2,1%, 9,1% e 3,9% respectivamente.

De uma forma geral, a adição de reciclado de óxido de magnésio espinela não favoreceu a resistência à corrosão do concreto refratário.

6 – CONCLUSÕES

Os resultados de fluorescência de raios-X, difração de raios-X e MEV/Microssonda da amostra de reciclado de óxido de magnésio espinela revelaram compatibilidade cerâmica para uso desse resíduo como matéria-prima para produtos refratários.

É importante ressaltar que para garantir compatibilidade cerâmica para utilização do reciclado como matéria prima, a sua devida separação e classificação é crucial para o processo.

Não houve diferença significativa de densidade aparente e porosidade aparente associada a adição de reciclado de óxido de magnésio espinela. A variação dos valores encontrados no ensaio de densidade aparente foi mais impactada pelas condições térmicas que as amostras foram submetidas.

Podemos observar uma pequena redução da porosidade aparente dos corpos de prova queimados a 1400°C ao se adicionar maior porcentagem de reciclado de óxido de magnésio espinela.

A adição de reciclado de óxido de magnésio espinela não impactou a distribuição granulométrica nas amostras estudadas.

Não foi possível a obtenção de fluência livre dos concretos refratários com adição de reciclado de óxido de magnésio espinela, entretanto ao vibra-lo o mesmo exibiu fluência necessária para a aplicação e não exsudou água, o que é determinante para não gerar segregações

Podemos observar que ao adicionar reciclado, os corpos de prova sofreram uma expansão ao se realizar o calcular de variação linear, esse fenômeno pode ter ocorrido em virtude da incorporação do MgO no concreto refratário.

Embora tenha ocorrido redução da resistência mecânica para as composições contendo reciclado de óxido de magnésio espinela. Os valores de RCTA na ordem de 18,30 a 46,45 MPa obtidos ainda estão em níveis aceitáveis para emprego industrial.

Embora menor dano por choque térmico tenho ocorrido para as formulações isentas de reciclado de óxido de magnésio espinela, após 10 ciclos observa-se valores próximos entre as amostras estudadas, não podendo afirmar que a incorporação de reciclado foi prejudicial ao dano por choque térmico no concreto refratário com adição

de reciclado.

A adição de reciclado de óxido de magnésio espinela não favoreceu a resistência do concreto ao ataque da escória básica, como era esperado. O melhor entendimento das interações das matérias primas do concreto refratário com o reciclado requer estudos adicionais para investigações dos efeitos na microestrutura.

É de se esperar uma redução de propriedades pela utilização do reciclado, devido a maior porosidade contida no mesmo, em relação as matérias primas virgens, porém, podemos concluir que os resultados foram satisfatórios.

De modo geral, os resultados obtidos são importantes para despertar o interesse em estudos voltados para utilização de resíduos refratários como fonte de matéria prima, também foi possível observar a interação da incorporação do MgO em concretos refratários.

7 – TRABALHOS FUTUROS

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

Avaliar os efeitos da adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela em teores acima de 50%.

Avaliar a influência da adição de reciclado de tijolo de óxido de magnésio espinela na reologia em concretos refratários.

Estudo post-mortem da microestrutura dos corpos de prova após ensaio de resistência ao ataque por escória.

Utilização de método de ultrassom para medir resistência ao dano por choque térmico.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 10237. Materiais refratários — Classificação. Rio de Janeiro, Brasil. 2014.

ABNT NBR 11221. Materiais refratários não-conformados – Determinação da densidade

ABNT NBR 11222. Materiais refratários densos não-conformados - Determinação das resistências à flexão e à compressão à temperatura ambiente, 2010.

ABNT NBR 13320. Materiais refratários - Determinação da fluidez de concretos refratarios convencionais e concretos de fluência livre.

ABNT NBR 16661. Materiais refratários densos conformados – Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção, 2017.

ABNT NBR 6946. Materiais refratários - Determinação granulometria por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não-conformados, 2001.

ABNT NBR 8382. Materiais refratários não conformados - Preparação de corpo-de-prova de concretos para projeção, concretos isolantes, concretos densos e concretos de fluência livre, 2010.

ABNT NBR 8385. Materiais refratários não conformados — Determinação da variação linear dimensional permanente,2013.

ABNT NBR 8592. Materiais refratários densos granulados - Determinação da densidade de massa aparente, da absorção e da porosidade aparente - Método de ensaio, 2012.

ABNT NBR 8826. Materiais refratários — Terminologia. 2014.

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

ALBERNAZ, Daisy Dayane Pereira. Estudo dos parâmetros físico-químicos de adsorção de cromo hexavalente por nanopartículas magnéticas. 2015. [20]f., il. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Ciências Naturais) – Universidade de Brasília, Planaltina-DF, 2015.

AMARAL, L.F. Mecanismo de controle da hidratação da magnésia visando sua utilização em concretos refratários. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2009. 135 p. (Dissertação, Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais).
aparente, 2010.

BAZANT, Z. P.; KAPLAN, M. F. Concrete at high temperatures: material properties and mathematical models. Longman Group Limited, 1996. Concretos refratários do sistema alumina-magnésia. Coronel Fabriciano: Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, 2013. 130 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Industrial).

BIRCHAL, V.C.C; ROCHA, S.D.F.; CIMINELLI, V.S.T. Technical note the effect of magnesite calcinations conditions on magnesia hydration. Materials Engineering, v.13, n.14-15, p.1629-1633,2000.

BRAGANÇA, S.R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte IV: Caracterização de refratários post morten. Cerâmica [Internet]. 2014, 60 (354): 236-42. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s0366-69132014000200012.

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

CIMINELLI, V.S.T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnésia hydration. Jounal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 79, n.8, p 816-821, 2004.

DUARTE, A. K. Encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários, MG.

2005. 244 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

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

GOMES, Daniel Telhado. Concretos refratários fosfatados para refino de petróleo: caracterização, propriedades e adequação ao uso. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/10778.

HANAGIRI, S.; MATSUI, T.; SAKAKI, S.; MATSUDA T.; NAKAGAWA H.; SHIMPO, A.; 119 Recent improvement of recycling technology for refractories. Technical Report Nippon Steel Corporation, n. 98, p. 93-98, 2008.

HARBISON-WALKER. Section I: Introduction. In: _____ Handbook of Refractory Practice. Moon Township, EUA, p. I-1, 2015.

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

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

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

KATAOKA, M. Unshaped/monolithic refractories, Chapter II.2. In: _____ Refracotories Handbook. Tokyo, Japan: The Technical Association of Refractories, p.

215-267, 1998.

KITAMURA, A.; ONIZUKA, K.; TANAKA, K. Hydration characteristics of magnésia, Taikabutsu Overseas, v.16, n.3, p.3-11, 1995.

KREBS, R. Unshaped refractory products, Chapter 11. In: _____ Refractories handbook. Pittsburgh, USA: CRC Press, p. 287-333, 2015.

KREBS, R. Unshaped refractory products, Chapter 11. In: _____ Refractories handbook. Pittsburgh, USA: CRC Press, p. 287-333, 2015.

LANKARD, D. R. Evolution of monolithic refractory technology in the United States, New Developments in Monolithic Refractories. The American Ceramic Society, Columbus, USA, 12, n. 1, p. 46-66, 1985.

LEAL, J. F. C. Avaliação dos efeitos da adição de agregados reciclados de Al2O3-SiC-C e Al2O3-ZrO2-C em concretos refratários. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2020.123 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais).

LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. International Materials Reviews, v. 46, n. 3, p. 145-167, 2001.

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

LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Refractory castable engineering. Baden-Baden: Göller Verlag GmbH, 2015.

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

MISHRA, R.; NINGTHOUJAM, R. S. High-Temperature Ceramics, in: Mater. Under Extrem. Cond. - Recent Trends Futur. Prospect. Elsevier Inc., Mumbai, 2017: pp. 377–409. doi: 10.1016/B978-0-12-801300-7.00011-5.

MURAKAMI, F. K. Destinação e utilização de resíduos industriais siderúrgicos em outras indústrias. São Leopoldo: Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, 2014. 105 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas).

OXNARD, R. T.; BENNETT, J. P.; KWONG, K. S. Spent refractory materials as a raw material source, Refractory Materials & Markets, The 5th North American Industrial Minerals Annual Meeting, Pittsburgh, 2000.

PARR, C., VALDELIEVRE, B., WOHRMEYER, C., TOUZO, B. The advantages of calcium alumina cement containing castables for steel ladle applications, XXXII Congresso ALAFAR, Antigua, Guatemala, 2004.

RIBEIRO, T., BONADIA, P., GUEGUEN, E., Maier, F., DRNEK, T. Alternatives to reduce the carbon footprint in refractory raw material production processes. 2021, RHI Magnesita Bulletin, pp. 16-21.

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

SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. Cerâmica 60 (2014) 127–143.

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

SILVA, M. P. S. Efeito dos ligantes no controle do comportamento expansivo dos concretos refratários do sistema alumina-magnésia. Coronel Fabriciano: Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, 2013. 130 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Industrial).

STRUBEL, S. Developing a model to calculate the carbon footprint of refractory products. 2012, Universidade de Leoben (Tese de Mestrado).

SUTTON, J.P. & THROWER, S.W. Modern refractory practice. Fifth ed. Pittsburgh: Published by Harbison-Walker Refractories, 1992. 395 p.