

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
TERMOMECÂNICA DE UMA NOVA BAUXITA REFRAATÁRIA

Luiz Gustavo Moreira Noronha

São Carlos-SP
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
TERMOMECÂNICA DE UMA NOVA BAUXITA REFRAATÁRIA**

Luiz Gustavo Moreira Noronha

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Dereck Ferreira Nills Muche

São Carlos-SP
2024

DEDICATÓRIA

A realização deste mestrado não seria possível sem o apoio e a inspiração de pessoas muito especiais em minha vida.

Primeiramente, dedico este trabalho ao meu pai, Reinaldo Noronha. Sua determinação, sabedoria e constante encorajamento foram fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui. Pai, sua trajetória de vida é minha maior inspiração e sou imensamente grato por todo o apoio que você sempre me deu.

À minha querida família, dedico este trabalho com todo o meu coração. Ao meu irmão Mauricio, por sempre estar ao meu lado, compartilhando risadas e desafios. À minha mãe Lucia, cuja força e carinho inabaláveis me deram o suporte emocional necessário para superar os momentos difíceis. Ao meu irmão Frederico, por ser um companheiro de todas as horas e por acreditar em mim. E à minha amada namorada Ana Luiza, por seu amor, paciência e por ser meu porto seguro durante todo este percurso.

Por fim, dedico este trabalho ao meu orientador Dereck. Seu apoio, paciência e vasto conhecimento foram essenciais para que eu pudesse desenvolver este trabalho com sucesso. Agradeço profundamente pelos ensinamentos e por todo o suporte durante esses anos de mestrado.

A todos vocês, minha eterna gratidão.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Minas pela Universidade Federal de Ouro Preto
(2015).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Luiz Gustavo Moreira Noronha, realizada em 04/07/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche (UFSCar)

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek (UFSCar)

Prof. Dr. Paschoal Bonadia Neto (Bautek)

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A realização deste mestrado foi um desafio que não seria possível sem o apoio de muitas pessoas e instituições, às quais expresso minha mais profunda gratidão.

Primeiramente, agradeço à **Bautek Minerais Industriais**, empresa onde trabalho, pela confiança depositada em mim e pelo suporte financeiro e logístico que viabilizou a conclusão deste mestrado. Meu sincero agradecimento também à **FAI - Fundação de Apoio Institucional ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico da UFSCar**, cujo apoio foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento especial ao meu orientador, **Prof. Dr. Dereck Nills Muche**, por sua orientação, paciência e valiosos ensinamentos ao longo de todo o curso. Agradeço também aos professores **Dr. Victor Carlos Pandolfelli** e **Dr. Rodolfo Foster Klein** por suas contribuições, sugestões e apoio durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Não poderia deixar de agradecer aos alunos de Doutorado **Luis Otávio Falsetti** e **Otávio Borges**, pela colaboração, troca de conhecimentos e pela camaradagem ao longo deste percurso. Meu agradecimento também à aluna de iniciação científica **Nádima** e ao técnico de laboratório **Thiago**, por seu auxílio imprescindível nos trabalhos experimentais.

A todos vocês, meu muito obrigado. Este trabalho é resultado do esforço conjunto e da dedicação de todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste sonho.

RESUMO

O mercado global de bauxita grau refratária (RGB) tem sido historicamente abastecido por apenas duas fontes distintas de minério. Esse cenário se deve, principalmente, às exigências rigorosas de suas especificações químicas e mineralógicas, necessárias para este tipo particular de material. Os principais fornecedores estão concentrados na China e na Guiana, produzindo materiais com altos níveis de Al_2O_3 , índices reduzidos de Fe_2O_3 e uma leve elevação no teor de TiO_2 . Ao examinarmos as fases mineralógicas da bauxita grau refratária (RGB), observa-se que os principais produtores apresentam maiores concentrações de coríndon, tialita e mullita. Devido a essas especificações rigorosas e à complexidade inerente ao processo de produção, nenhum novo fornecedor emergiu como uma fonte viável de RGB até o momento. No entanto, uma nova mina de bauxita no Brasil, situada no estado de Goiás, em Barro Alto, demonstrou capacidade para gerar bauxita com teores superiores de Al_2O_3 e reduzido teor de TiO_2 , diferenciando-se, assim, dos padrões globais de conteúdo químico e mineralógico, especialmente pela menor presença de TiO_2 em seu produto. Neste contexto, o presente estudo se concentra no processamento da bauxita brasileira grau refratária, com foco em duas áreas principais: i) Otimização do processo de sinterização da bauxita para o desenvolvimento de propriedades de referência; ii) Comparação direta entre a bauxita brasileira e os padrões globais (bauxita grau refratário da Guiana e da China), particularmente em termos de propriedades termomecânicas. Os dados obtidos referentes à refratariedade sob carga, juntamente com os resultados de caracterização química e mineralógica, evidenciaram que a bauxita grau refratária (RGB) derivada da Bauxita brasileira exibe desempenho comparável aos produtos de bauxitas convencionais originárias da China e da Guiana. Essa constatação estabelece sua viabilidade como uma alternativa sólida aos materiais tradicionalmente empregados globalmente.

Palavras-chave: Bauxita refratária; Sinterização; Propriedades termomecânicas; Aplicações em altas temperaturas; Coríndon; Formação de mullita; Teor de Al_2O_3 ; Influência do Fe_2O_3 ; Separação magnética; Refratariedade sob

carga (RUL); Bauxita brasileira; Barro Alto, Goiás; Módulo de Ruptura a Quente (MRQ); Módulo Elástico a Quente

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF THE SINTERING PROCESS AND THERMOMECHANICAL CHARACTERIZATION OF A NEW REFRACTORY BAUXITE

The global market for refractory grade bauxite (RGB) has historically been supplied by only two distinct sources of ore. This scenario is primarily attributed to the stringent requirements of chemical and mineralogical specifications essential for this particular type of material. The primary suppliers are concentrated in China and Guiana, producing materials with high levels of Al_2O_3 , reduced levels of Fe_2O_3 , and a slight increase in TiO_2 content. Upon examining the mineralogical phases of refractory grade bauxite (RGB), it is evident that major producers exhibit higher concentrations of corundum, tialite, and mullite. Due to these rigorous specifications and the inherent complexity in the production process, no new supplier has emerged as a viable source of RGB thus far. However, a new bauxite mine in Brazil, located in the state of Goiás, at Barro Alto, has demonstrated the capability to produce bauxite with higher Al_2O_3 content and reduced TiO_2 content, thereby differing from global standards in chemical and mineralogical composition, notably by the lower presence of TiO_2 in its product. In this context, the present study focuses on the processing of Brazilian refractory grade bauxite, centering on two main areas: i) Optimizing the sintering process of bauxite for the development of benchmark properties; ii) Directly comparing Brazilian bauxite with global standards (refractory grade bauxite from Guiana and China), particularly concerning thermomechanical properties. The data obtained regarding load-bearing refractoriness, along with the results of chemical and mineralogical characterization, have demonstrated that refractory grade bauxite (RGB) derived from Brazilian Bauxite exhibits comparable performance to conventional bauxite products originating from China and Guiana. This finding establishes its viability as a robust alternative to materials traditionally employed globally.

Keywords: Refractory bauxite; Sintering; Thermo-mechanical properties; High-temperature applications; Corundum; Mullite formation; Al₂O₃ content; Fe₂O₃ influence; Magnetic separation; Refractoriness under load (RUL); Brazilian bauxite; Barro Alto, Goiás; Hot Modulus of Rupture (HMoR); Hot Elastic Modulus

PUBLICAÇÕES

- NORONHA, Luiz Gustavo Moreira; MUCHE, Dereck Nills Ferreira. Sintering and thermo-mechanical characterization of a novel refractory grade bauxite. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES (UNITECR), 18th Biennial Worldwide Congress on Refractories, 2023, Frankfurt, 2023.
- NORONHA, Luiz Gustavo Moreira; MUCHE, Dereck Nills Ferreira. Sintering and thermo-mechanical characterization of a novel refractory grade bauxite. In: FIFTY-NINTH ANNUAL SYMPOSIUM ON REFRACTORIES, 2024, Saint Louis, 2024.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Bauxita	5
3.1.1 Reservas Mundiais.....	8
3.1.2 Bauxita Barro Alto	9
3.2 Materiais Refratários	10
3.2.1 Usos da Bauxita em Aplicações Refratárias	11
3.2.2 Tipos de Bauxita Refratária.....	13
3.3 Propriedades Refratários de Alta Alumina	15
3.3.1 Propriedades Mecânicas a Quente	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Processamento e Caracterização das Amostras de Bancada. 39	
4.1.1 Produção das Amostras de Matéria-prima para Ensaios de Bancada	39
4.1.2 Ensaios de Sinterização e Produção de Bauxita Refratária em Escala de Bancada	41

4.1.3	Caracterização Tecnológica das Amostras Analisadas	44
4.2	Produção Corpos de Prova de Refratários.....	46
4.2.1	Produção Piloto BAUTEK R-90.....	46
4.2.2	Produção dos Corpos de Prova	48
4.3	Análise das Propriedades Termomecânicas da Bauxita Refratária Produzida.....	50
4.3.1	Determinação da Refratariedade Sob Carga dos Corpos de Prova	51
4.3.2	Determinação do Módulo de Ruptura a Quente dos Corpos de Prova	52
4.3.3	Determinação do Módulo Elástico a Quente dos Corpos de Prova	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1	Produção e Caracterização Bauxita Refratária BAUTEK R-90 em Escala de Bancada.....	55
5.2	Comparativo Caracterização Entre Amostras de Mercado e BAUTEK R-90.....	65
5.3	Produção e Caracterização Bauxita Refratária BAUTEK R-90 em Escala Piloto	72
5.4	Produção e Caracterização Corpos de Prova	74
5.5	Análise Termomecânica Comparativa.....	79
6	CONCLUSÃO	85
7	BIBLIOGRAFIA.....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3-1: Principais minerais constituintes da bauxita. Adaptado de: [4]	6
Tabela 3-2: Química e Propriedades de dois tijolos de alta alumina para parede superior de alto-forno. [2]	16
Tabela 3-3: Propriedades de tijolos de alta alumina para fornos rotativos de cimento. [2].....	16
Tabela 3-4: Composição química para bauxita in natura utilizada para a produção de RGB[10].....	26
Tabela 3-5: Composição Química das Bauxitas Sintéticas[21].....	29
Tabela 3-6: Composição Mineralógica das Bauxitas Refratárias Sintéticas[21].....	29
Tabela 4-1: Amostras utilizadas para a produção em escala de bancada da bauxita refratária a partir do minério de Barro Alto – GO.	40
Tabela 4-2: Resumo das amostras sinterizadas em escala de bancada.	43
Tabela 4-3: Granulometria agregados refratários	49
Tabela 4-4: Formulação corpo de prova	49
Tabela 5-1: Análise química minério beneficiado	55
Tabela 5-2: Aplicação regressão linear múltipla para parâmetros de processo ideal.	62
Tabela 5-3: FRX amostras comparativas de mercado e BAUTEK R-90	65
Tabela 5-4: Análises densidade aparente amostras comparativas.....	71
Tabela 5-5: Densidade real das amostras comparativas.	71
Tabela 5-6: Distribuição e tamanho de poros amostras comparativas ..	72
Tabela 5-7: Análise química BAUTEK R-90 amostra piloto.....	73
Tabela 5-8: Análises química corpos de prova estudo comparativo	76
Tabela 5-9: Resumo dos resultados dos corpos de prova.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-1: Aplicações para bauxita não metalúrgica. [1]	7
Figura 3-2: Volume representado por cada mercado não metalúrgico. [1]	7
Figura 3-3: Diagrama de Fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. [10].....	13
Figura 3-4: Sequência de reações em estado sólido que acompanham a transformação da gibbsita em conrindon. [11]	14
Figura 3-5: Efeito da concentração de alumina sobre a variação de volume nas amostras queimadas a 1600 °C. [15][14].....	19
Figura 3-6: Efeito do tamanho de agregado sobre a variação volumétrica a diferentes temperaturas [14], [15].....	20
Figura 3-7: Efeito de aditivos em refratários de 70% de alumina contendo conrindon pura na variação volumétrica após queima em 1600°C. [15]	21
Figura 3-8: Curvas tensão-deformação a 1550 °C para amostra chinesa: RBC – amostra crua como recebida, sinterizada a 1650 °C/2 h; BCP - amostra crua moída e sinterizada a 1650 °C; BCPP - amostra crua moída, tratada termicamente para perda da água estrutural e sinterizada a 1650 °C [5], [14].	23
Figura 3-9: Curvas tensão-deformação a 1550 °C para amostra sul- americana: RBS - amostra crua como recebida, sinterizada a 1650 °C/2 h; BSP - amostra crua moída e sinterizada a 1650 °C; BSPP - amostra crua moída, tratada termicamente para perda da água estrutural e sinterizada a 1650 °C. [5], [14].....	24
Figura 3-10: Fluxograma de produção para a RGB brasileira.[10]	25
Figura 3-11: Microscopia eletrônica de varredura de amostras RGB brasileira[19].....	27
Figura 3-12: Módulo de ruptura a quente 1200°C comparativo das bauxitas de mercado (MC A e MC B RGB brasileira, G RGB guianesa e CH86 e CH88 RGB chinesa)[10].....	28
Figura 3-13: Curvas de tensão compressiva nas amostras C-1 a C-4 a 1550°C. [21]	30
Figura 3-14: Solubilidade do Fe_2O_3 em função da temperatura, para a fase alumina[14], [23], [24].....	32

Figura 3-15: Solubilidade do Fe_2O_3 e TiO_2 em função da temperatura para a fase mulita[14], [23], [24]	32
Figura 3-16: Solubilidade do Fe_2O_3 em função da temperatura, para a fase tialita[14], [23], [24]	33
Figura 3-17: Temperaturas de transição em fluência com teor de Al_2O_3 - testes de fluência por torção, torque de 11,25 kg.cm[14], [25].....	35
Figura 3-18: Variação na concentração das fases presentes na bauxita, em função do teor de K_2O - amostras sinterizadas a 1650 °C/2 h [14], [26]	36
Figura 3-19: Módulo de ruptura a quente (1550 °C) das amostras de bauxita, em função do teor de K_2O - teste de compressão a uma taxa de carga constante de $8,3 \cdot 10^{-7}$ m/s[14], [26].....	37
Figura 4-1: Fluxograma de moagem de amostras para sinterização.....	42
Figura 4-2: Sinterização BAUTEK R-90 escala piloto.....	48
Figura 4-3: Sinterização corpos de prova para os ensaios termomecânicos.....	50
Figura 4-4: Esquema de montagem do corpo de prova para o ensaio de refratariedade sob carga.[27]	52
Figura 4-5: Esquema simplificado do ensaio de módulo de ruptura por flexão em três pontos.[27]	53
Figura 4-6: Medição ultrassônica do módulo de elasticidade em alta temperatura[28]	54
Figura 5-1: Perfis Termodinâmicos de Amostras Simuladas no factsage para Sinterização	57
Figura 5-2: Distribuição da densidade aparente do agregado sinterizado pela variação dos parâmetros de produção (temperatura de sinterização e pressão de conformação).....	58
Figura 5-3: Influência da Pressão de Compactação e Granulometria na Densidade Aparente de Bauxita Refratária (A) densidade aparente pela variação de pressão; (B) densidade aparente pela variação de moagem.	59
Figura 5-4: Relação entre densidade e porosidade em BAUXITA C-90 BF	60
Figura 5-5: Correlação das variáveis de processo em relação a porosidade (A) Porosidade x Pressão; (B) Porosidade x Temperatura de sinterização; (C) Porosidade x Granulometria de moagem.....	61

Figura 5-6: Análises DRX amostras [A] Bauxita C-90 1200°C; [B] Bauxita C-90 BF 1200°C; [C] Bauxita C-90 1600°C; [D] Bauxita C-90 BF 1600°C	63
Figura 5-7: Microscopia Eletrônica de Varredura de amostra de BAUTEK R-90	64
Figura 5-8: Análise FactSage amostras comparativas [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC.....	67
Figura 5-9: Análises DRX amostras comparativas [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC	69
Figura 5-10: Fotomicrografias Microscópio Eletrônico de Varredura Amostras Comparativas [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC.	70
Figura 5-11: Agregado Refratário BAUTEK R-90	73
Figura 5-12: DRX amostra BAUTEK R-90	74
Figura 5-13: Bauxitas Refratárias utilizadas para produção dos corpos de prova.[A] BX CH 90; [B] BX RASC; [C] BAUTEK R-90.	75
Figura 5-14: Análise FactSage amostras comparativas dos corpos de prova [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC	77
Figura 5-15: Análises DRX amostras de corpos de prova comparativas [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC.....	78
Figura 5-16: Comportamento comparativo de refratariedade sob carga (RUL) de três materiais refratários à base de bauxita em altas temperaturas [A] BAUTEK R-90 CP; [B] BX CH 90 CP; [C] BX RASC CP	80
Figura 5-17: Comportamento comparativo de módulo elástico em alta temperatura de três materiais refratários à base de bauxita em altas temperaturas [A] BAUTEK R-90 CP; [B] BX CH 90 CP; [C] BX RASC CP; [D] BAUTEK R-90 X BX CH 90; [E] BX CH 90 X BX RASC; [F]BAUTEK R 90 X BX RASC	82
Figura 5-18: Comportamento comparativo de módulo de ruptura a quente das amostras comparativas.....	84

1 INTRODUÇÃO

As bauxitas desempenham um papel fundamental como fonte de alumínio e alumina na produção global, contribuindo significativamente para esse mercado. No entanto, elas também possuem diversas outras aplicações, conhecidas como aplicações não metalúrgicas. Entre essas aplicações, o uso principal é como agregado refratário, representando cerca de dois terços da produção global (excluindo a produção voltada para a metalurgia) [1]. Na aplicação como agregado refratário, as bauxitas são empregadas em refratários de alta alumina, podendo fazer parte da composição de refratários moldados e monolíticos [2].

As bauxitas refratárias têm como especificação a baixa presença de contaminantes, sendo os principais óxidos de ferro, titânio, minerais alcalinos e alcalino-terrosos. Isso se deve à menor refratariedade encontrada em bauxitas com poucas impurezas, quando comparada ao sistema puro de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, conforme observado por CABALLERO et al [3], onde a presença mínima de titânio e ferro pode significativamente diminuir a resistência à alta temperatura do material refratário.

Com a produção de bauxitas refratárias atualmente controlada apenas pelos produtores na China e nas Guianas, como demonstrado no estudo de mercado realizado pela Roskill [1], há uma oportunidade evidente de um novo entrante para promover uma maior diversificação e disponibilidade global do produto. Nos últimos anos, a produção no principal país produtor tem diminuído consideravelmente, impactando diretamente toda a cadeia produtiva. Nesse contexto, o estudo em questão apresenta uma nova fonte de material proveniente do minério gibbsítico encontrado na região de Barro Alto, no estado de Goiás, Brasil [4].

Considerando que a bauxita refratária pode derivar de duas fontes mineralógicas distintas como diásporo predominante na China e a gibbsita presente nos minérios brasileiro, indiano e guianês, que, juntamente com os contaminantes, influenciam diretamente nas propriedades do produto final refratário. Dessa forma, faz-se fundamental realizar uma análise completa que

inclua desde a caracterização das matérias-primas até os processamentos minerais pertinentes, os quais têm um impacto significativo na qualidade do produto final [5], abrangendo também a formação do agregado sinterizado industrial.

No desenvolvimento deste estudo, foram realizadas análises detalhadas focadas na sinterização e caracterização do agregado em escala de bancada. Esta etapa resultou na produção de uma Bauxita Refratária com características únicas, tais como baixa formação de fase líquida e ausência de fases de titânio e ferro, como evidenciado por estudos de difração de raios-X e simulações termodinâmicas. A bauxita produzida apresentou uma densidade superior a 3,2 g/cm³ e uma porosidade abaixo de 12%. Com base nos parâmetros definidos em bancada, foram conduzidos ensaios em escala piloto e um estudo comparativo com bauxitas de referência no mercado. Os resultados demonstraram que a composição e o comportamento da bauxita refratária analisada possuem propriedades distintas, favorecidas pela ausência de TiO₂ em quantidades significativas e o método de processamento adotado.

Adicionalmente, foram realizados ensaios termomecânicos, incluindo testes de refratariedade sob carga, módulo elástico a quente e módulo de ruptura a quente. Notavelmente, no teste de refratariedade sob carga, a bauxita deste estudo foi a única amostra que teve a temperatura de trabalho superior a temperatura do ensaio de 1500°C, indicando uma boa estabilidade térmica comparativa as outras bauxitas. Esses resultados confirmam a viabilidade da bauxita produzida neste estudo, destacando seu potencial para aplicações em condições de temperatura elevada.

2 OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo principal a avaliação da viabilidade de uma nova bauxita para aplicações refratárias produzida através do minério proveniente de Barro Alto – GO. Para tal, o trabalho foi dividido em partes, passando por estudos laboratoriais até a execução e comparação da rota industrial proposta.

Para melhor delinear o objetivo principal, definiu-se os seguintes objetivos específicos:

Caracterização físico-química do minério gibbsita proveniente da mina de Barro Alto-GO.

Beneficiamento para obtenção de um produto quimicamente adequado ao mercado de refratários;

Estudo sistemático dos parâmetros de sinterização para definição de melhores parâmetros operacionais em conformidade com os padrões de mercado (densidade aparente superior a 3,2 g/cm³ e porosidade aparente inferior a 12%);

Produção em escala piloto do agregado e dos corpos de prova para caracterização do produto a partir dos parâmetros definidos em laboratório;

Comparativo das propriedades termomecânicas entre corpos de prova a partir dos produtos padrão de mercado e o desenvolvido no estudo para determinação da viabilidade técnica do produto produzido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bauxita

A rocha bauxita é reconhecida globalmente como a principal fonte de minério para a produção de alumínio. Sua composição mineralógica apresenta uma mistura impura de minerais, sendo os três principais os óxi-hidróxidos de alumínio: gibbsita, diásporo e boehmita. Além desses componentes, é comum encontrar contaminantes na composição das bauxitas, incluindo óxidos de ferro, argila, sílica, dióxido de titânio e compostos alcalinos. [6]

A composição das bauxitas e a proporção de cada mineral, minério e impurezas variam consideravelmente entre diferentes depósitos, sendo influenciadas pela rocha formadora de cada jazida e pelos processos geológicos responsáveis por sua formação. Essas bauxitas são um tipo de laterita, caracterizadas por serem ricas em alumínio (Al), moderadamente ricas em ferro (Fe) e com baixo teor de silício (Si) e metais alcalinos em comparação com a composição de sua rocha mãe.

Elas podem apresentar diferentes características, sendo maciças, coesas e incoesas, terrosas ou argilosas, e exibem uma ampla variedade de cores, como vermelho, violeta, amarelo, marrom e branco. Em sua mineralogia, os óxi-hidróxidos de alumínio, como a gibbsita e o diásporo, são os componentes principais. Além desses, é possível encontrar óxi-hidróxidos de ferro, como goethita e hematita, óxi-hidróxidos de titânio, como anatásio, e óxi-hidróxidos de manganês, como litioforita e todorokita. Também podem conter argilominerais, como caulinita e esmectita, fosfatos, como crandalita e goyazita, e minerais refratários, como turmalina, cassiterita e rutilo, além de fragmentos de rocha inalterada. Os principais minerais aluminosos presentes na bauxita encontram-se listados na Tabela 3-1[4]:

Tabela 3-1: Principais minerais constituintes da bauxita. Adaptado de: [4]

<i>PROPRIEDADES</i>	<i>GIBBSITA</i>	<i>BOEHMITA</i>	<i>DIASPORO</i>
FÓRMULA QUÍMICA	Al(OH) ₃	γ-AlO(OH)	α-AlO(OH)
SISTEMA CRISTALINO	Monoclínico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
DUREZA (MOHS)	2,3 – 2,5	3,5 - 5,0	6,5 – 7,0
PESO ESPECÍFICO (G/CM ³)	2,3 – 2,4	3,01 – 3,06	3,3 – 3,5

A bauxita, conhecida como um minério metalúrgico, é destinada à produção de alumina por meio do processo Bayer, em sequência a calcinação e posterior o processo de redução eletrolítica (processo Hall-Héroult) para produção de alumínio metálico. Essa aplicação é responsável por aproximadamente 92% da produção mundial de bauxita, enquanto os restantes 8% são dedicados a aplicações não metalúrgicas.

As aplicações não metalúrgicas, embora representem uma parcela menor em termos de volume na indústria de produção de bauxita, possuem uma importância significativa. Cada uma dessas aplicações requer propriedades específicas, especialmente em relação ao teor de alumina e impurezas.

No entanto, a disponibilidade limitada de produtos de alta qualidade e os custos substanciais associados à produção e processamento exclusivos desses mercados resultam em um número reduzido de produtores globais. Vale ressaltar que para as aplicações industriais, há requisitos específicos, como teores elevados de Al₂O₃ e baixos teores de Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂ e alcalinos, dependendo do uso pretendido.

Com base na Figura 3-1 e na Figura 3-2, é evidente que a bauxita não metalúrgica tem uma ampla gama de aplicações em diversos mercados. Podendo ser utilizada diretamente em seu estado bruto em mercados como cimento Portland, corretivos de escória, indústria química, entre outros. Além disso, pode passar pelo processo de calcinação/sinterização, com foco principal na produção para três aplicações específicas: bauxitas refratárias, produção de óxido de alumínio marrom ("BFA - Brown Fused Alumina") e CAC - Cimento de Aluminato de Cálcio.

Entre as principais aplicações não metalúrgicas, destacam-se mencionar a figura:

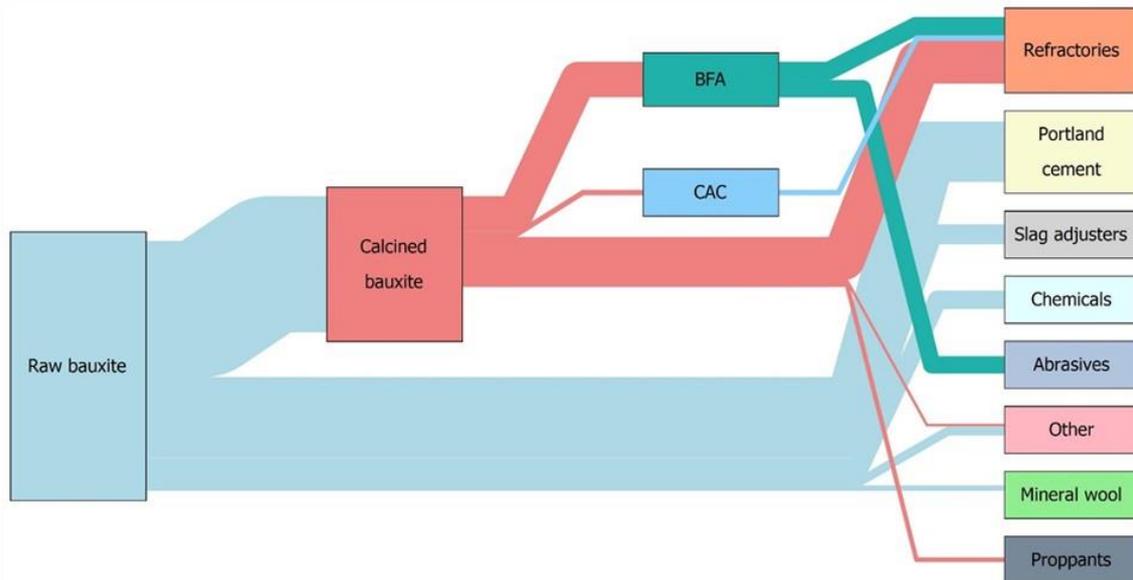


Figura 3-1: Aplicações para bauxita não metalúrgica. [1]

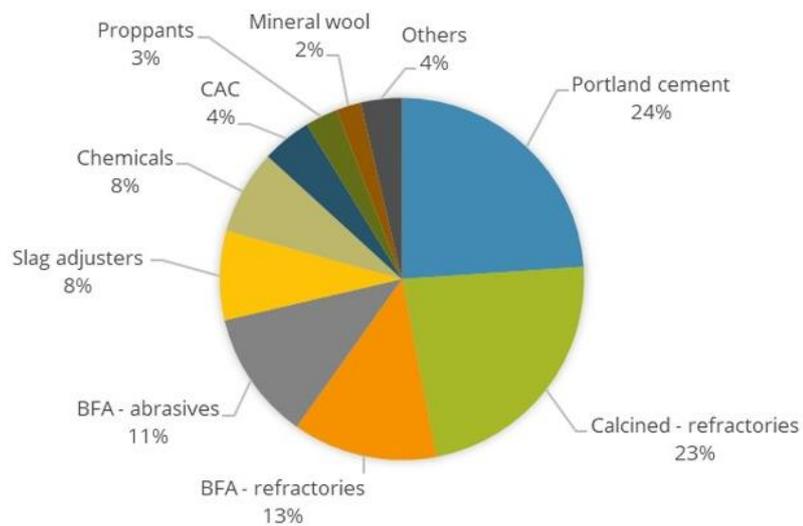


Figura 3-2: Volume representado por cada mercado não metalúrgico. [1]

De acordo com a distribuição do market share representado na Figura 3-2, é evidente que o mercado de bauxita refratária é o mais relevante entre as aplicações industriais. Este mercado ocupa uma posição de destaque em termos de participação no mercado de bauxita não metalúrgica em comparação com outras aplicações industriais.

3.1.1 Reservas Mundiais

As maiores reservas de bauxita metalúrgica conhecidas mundialmente resultam de processos lateríticos que ocorreram durante o Cenozoico. Essas reservas estão principalmente localizadas na Guiné, Austrália e no Brasil, especialmente na região amazônica. Por outro lado, as reservas de bauxita não metalúrgica são predominantemente encontradas na China e na Guiana.

Recentemente, um depósito de bauxita de grande significado foi descoberto na região Centro-Oeste do Brasil, mais especificamente em Barro Alto, Goiás. Esse depósito se destaca por apresentar um teor de alumina aproveitável significativo, baixa quantidade de sílica reativa, teor relativamente baixo de ferro e espessura considerável. Essas características o tornam adequado tanto para uso como bauxita metalúrgica quanto para aplicações industriais. Este depósito em Barro Alto é particularmente notável por ser o mais proeminente fora da região amazônica.[7], [8]

As principais reservas globais de bauxita não metalúrgica apresentam uma disponibilidade limitada de dados em comparação com as reservas de bauxita metalúrgica, que são mais amplamente divulgadas. No entanto, algumas estimativas para cada país produtor foram fornecidas pela USGS (United States Geological Survey) em 2018. Estas estimativas apontam cerca de 850 milhões de toneladas para a Guiana e cerca de 1 bilhão de toneladas para a China no que diz respeito às reservas de bauxita não metalúrgica.

No caso do Brasil, embora a capacidade produtiva anual em 2019 tenha sido estimada em aproximadamente 730 mil toneladas por ano, conforme dados do estudo de mercado feito pela Roskill [1], não há uma estimativa disponível

para suas reservas de bauxita industrial. Isso ressalta a necessidade de mais informações e estudos para compreender e documentar melhor as reservas de bauxita não metalúrgica em diferentes regiões, incluindo o Brasil.

Sem dúvida, diante das dificuldades associadas à obtenção de um produto com teores dentro das especificações exigidas pelos mercados industriais, um estudo mais aprofundado da reserva localizada em Barro Alto, Goiás, é de grande relevância e utilidade para potenciais aplicações industriais. Isso permitirá uma compreensão mais detalhada das características da bauxita encontrada nessa região, avaliando sua viabilidade para atender às exigências específicas de diferentes indústrias. Um estudo mais minucioso pode oferecer insights valiosos sobre a composição, qualidade e potencial de uso dessa reserva em aplicações industriais, ajudando a explorar seu aproveitamento de forma mais eficaz e alinhada com as necessidades do mercado.

3.1.2 Bauxita Barro Alto

A descoberta da jazida de Barro Alto em Goiás representa um marco significativo, sendo a primeira na região Centro-Oeste e demonstrando viabilidade técnico-econômica. Isso amplia consideravelmente e expande geograficamente as perspectivas de investimento na produção de bauxita no país. O objetivo é atender a uma demanda em crescimento, possibilitando a exploração e o desenvolvimento dessa reserva para suprir as necessidades crescentes do mercado.[4]

As condições geológicas, topográficas e de drenagem na área da jazida foram propícias para o desenvolvimento do manto de alteração que recobre o anortosito. Esses perfis de alteração são altamente desenvolvidos e formam um depósito de minério único, onde foram identificadas cinco fácies de alteração, aproximadamente dispostas da base para o topo:

1. Fácies Bauxita Porosa (FBP): Mantém estruturas e texturas derivadas do anortosito, sendo considerada isalterítica.

2. Fácies caulínica (FCP): Originada pela caulinitização direta do anortosito.

3. Fácies Argilosa com blocos de Bauxita (FAB): Composta pela porção argilosa, onde a presença de caulinita está associada à gibbsita. Exibe indícios de substituição da bauxita, indicativos de ressilificação.

4. Fácies Bauxita Maciça (FBM): Resultante da remobilização de alumínio em uma segunda fase de bauxitização, evidenciada pela textura microcristalina de gibbsita preenchendo poros e fraturas que cortam a bauxita primária.

5. Fácies Bauxita Coluvionar (FBC): Caracterizada por materiais desagregados das fácies bauxíticas pré-existentes, depositando-se sobre as diferentes fácies do manto intempérico.

O minério se formou a partir de um processo intenso de bauxitização diretamente sobre a rocha-mãe. A paragênese primária do anortosito, composta principalmente por labradorita e, em menor escala, por piroxênio, granada, escapolita e traços de minerais opacos (ilmenita, magnetita e espinélio), foi substituída abruptamente por minerais neoformados. Esses minerais incluem principalmente gibbsita e caulinita, além de goethita, hematita, lepidocrocita, boehmita, diásporo e anátase. São também comuns cristais centimétricos de coríndon de origem supergênica envolvidos por halo ferruginoso.[4]

3.2 Materiais Refratários

Os materiais refratários desempenham um papel crucial na produção de uma variedade de materiais, incluindo metais, vidros, produtos petroquímicos e cimentos. Essenciais desde a Idade do Bronze, eles possibilitam o controle do calor durante a fabricação de materiais, o que é fundamental para diversos avanços científicos e tecnológicos ocorridos nos últimos 100 anos.

A indústria de refratários tem evoluído significativamente em resposta às exigências das indústrias de produção de materiais, especialmente a siderurgia, que atualmente consome mais de 60% de todos os refratários produzidos. As

transformações nesta indústria foram, historicamente, impulsionadas por avanços tecnológicos no processamento e pela busca por maior eficiência operacional, com foco em prolongar a vida útil dos materiais em condições de altas temperaturas.

Esses aprimoramentos foram alcançados através do desenvolvimento das propriedades termomecânicas e da resistência à corrosão dos refratários, o que possibilita operações mais robustas e prolongadas em ambientes de alta temperatura, impulsionando assim a produtividade e a eficiência na produção industrial.[9]

3.2.1 Usos da Bauxita em Aplicações Refratárias

Os refratários moldados à base de bauxita são produzidos em uma ampla gama de tamanhos e formas, que variam de tijolos simples a estruturas altamente complexas. Estes tijolos podem ser instalados com juntas precisas ou unidos com argamassa refratária para revestir fornos e estruturas similares.

Normalmente, um teor mais alto de alumina está relacionado a um desempenho melhorado dos refratários. Contudo, existem situações em que refratários com teores menores de alumina exibem propriedades que proporcionam um desempenho superior em aplicações específicas. Além dos refratários à base de bauxita, os tijolos de alumina-carbono também são amplamente utilizados na indústria, destacando-se pela sua robustez e eficácia em condições extremas.[1].

Nos refratários monolíticos, a bauxita é frequentemente combinada com um ligante à base de CAC (Cimento de Aluminato de Cálcio), embora outros tipos de ligantes também sejam utilizados. Atualmente, há uma tendência crescente para o desenvolvimento de formulações com baixo teor de cimento, ultra-baixo ou mesmo isentas de cimento, o que reduz a demanda por CAC no mercado. No entanto, o emprego desse ligante continua sendo significativo.

Os refratários monolíticos de baixo teor de cimento geralmente incluem alumina finamente moída em sua formulação. Essa alumina reage com a sílica

amorfa presente durante o primeiro aquecimento, resultando na formação de mulita. Esta reação contribui para a formação de uma microestrutura complexa com grãos de mulita que são distribuídos uniformemente na matriz do refratário, aprimorando significativamente as propriedades termomecânicas.[1]

As bauxitas refratárias geralmente apresentam alta refratariedade, atingindo aproximadamente 1830°C, conforme ilustrado no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na Figura 3-3. Estes materiais são caracterizados pelos seus principais óxidos constituintes: alumina e sílica. Contudo, na prática, apesar de possuírem uma refratariedade elevada (superior a 1700°C), quando submetidas a cargas, essa refratariedade é reduzida para uma faixa entre 1450-1550°C. Esta redução ocorre até mesmo quando comparada com outros agregados refratários que possuem menores teores de alumina.

A diminuição da refratariedade sob carga pode ser atribuída à formação de uma fase líquida em temperaturas específicas, causada pela presença de impurezas na bauxita, principalmente TiO_2 e Fe_2O_3 . Estas impurezas facilitam a formação de uma fase líquida durante o aquecimento, o que reduz a resistência ao calor do material e impacta negativamente sua refratariedade efetiva sob condições de carga.[3]

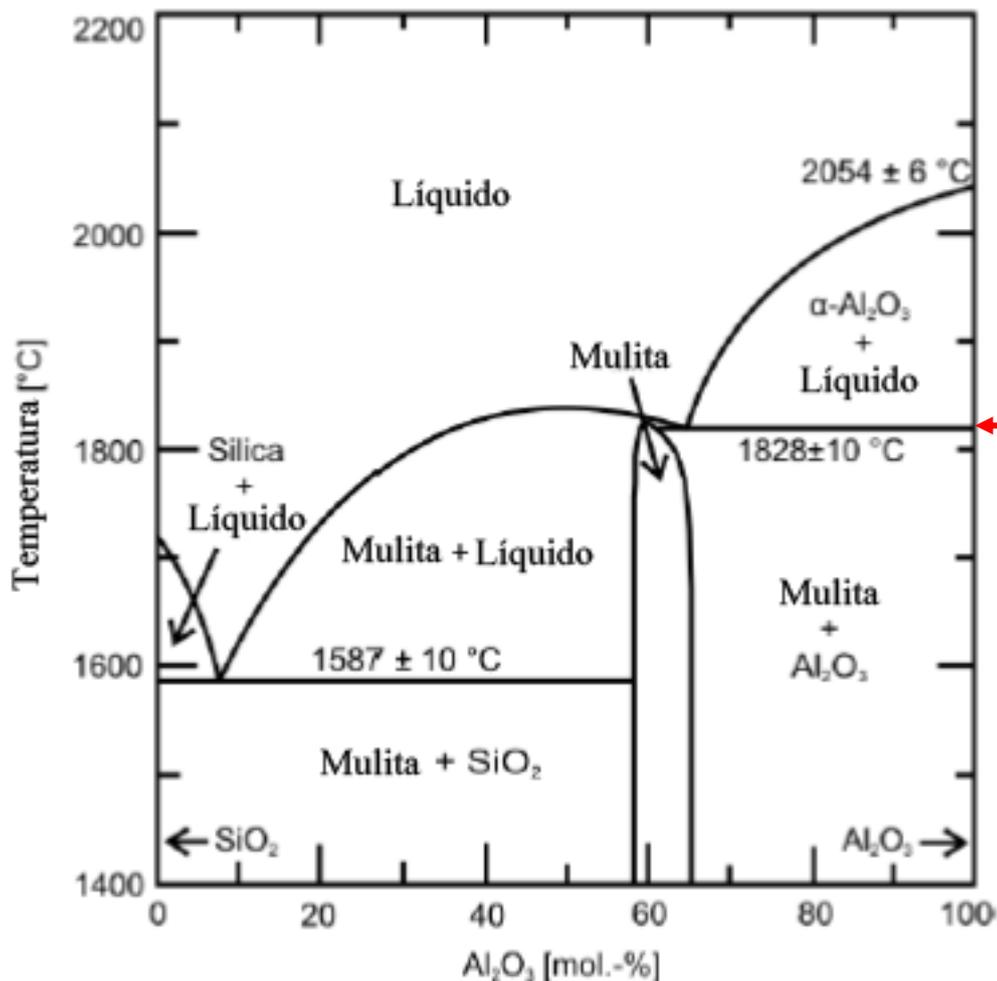


Figura 3-3: Diagrama de Fases SiO₂-Al₂O₃. [10]

Considerando as duas principais fontes de bauxita refratária, podemos identificar os principais litotipos em diferentes regiões. Na região sul-americana, predominam as bauxitas gibbsíticas, enquanto na China, as bauxitas diaspóricas são mais comuns. Cada um desses minérios apresenta características distintas em relação às suas transformações de fase durante a calcinação.

3.2.2 Tipos de Bauxita Refratária

CABALLERO e AZA, 1986, [5] em seu estudo, investigaram o impacto do processamento das bauxitas em suas propriedades refratárias. Eles caracterizaram a composição química e mineralógica do minério bauxítico in

natura, destacando a predominância de fases cristalinas como gibbsita (entre 85 e 90%), caulinita (de 5 a 10%) e anatásio (em proporções inferiores a 5%).

Utilizando análise térmica diferencial, observaram-se dois picos endotérmicos relacionados à desidratação das hidroxilas de gibbsita e de boehmita, ocorrendo em temperaturas de 380°C e 500°C, respectivamente. Além disso, foi identificado um pico exotérmico em torno de 1000°C, associado à transformação da caulinita.

Essas observações permitem compreender as mudanças de fase que ocorrem no minério abaixo de 1000°C, conforme também observado por PASCOAL e PANDOLFELLI, 2000 Este entendimento é crucial para otimizar o processamento da bauxita, maximizando suas propriedades refratárias.[11]

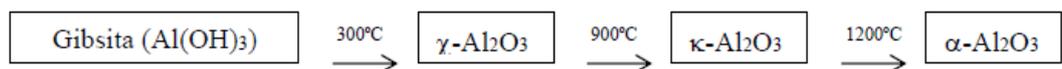


Figura 3-4: Sequência de reações em estado sólido que acompanham a transformação da gibbsita em coríndon. [11]

A caulinita presente no minério, embora em pequenas quantidades, sofre uma transformação para metacaulinita entre 580 e 610°C, antes de passar por várias mudanças de fase e finalmente transformar-se em mulita em temperaturas superiores a 1100°C.

A fase predominante, alumina-alfa, atinge uma saturação de cerca de 75% em peso ao redor de 1.200°C. Neste estágio, uma parte do Al₂O₃ começa a dissolver-se na fase líquida, rica em SiO₂ devido a conversão direta da caulinita em mulita após os 1100°C, gerando assim um excesso de SiO₂, o que facilita a precipitação de mulita secundária. Conseqüentemente, a quantidade de mulita atinge seu pico próximo a 1.500°C, variando entre 20 e 30%, enquanto o teor de alumina-alfa reduz para aproximadamente 65%. Esta dinâmica é crucial para compreender as propriedades refratárias do material e suas aplicações em altas temperaturas.

3.3 Propriedades Refratários de Alta Alumina

Devido ao alto teor de Al_2O_3 , as bauxitas refratárias são consideradas matérias-primas ideais para a fabricação de refratários de alta alumina. Dentro desta categoria, os teores de alumina variam de 45% a 99% em massa

Os refratários de alta alumina, após sinterização, são principalmente compostos por α -alumina e mulita, com as propriedades dos produtos finais sendo fortemente influenciadas por essas fases. A α -alumina destaca-se por várias características, tais como: (a) expansão térmica linear; (b) alta resistência mecânica; (c) condutividade térmica superior à da mulita; (d) boa resistência à corrosão por diferentes tipos de escórias; (e) alta densidade específica. Em contraste, a mulita, o único composto estável no sistema Al_2O_3 - SiO_2 sob pressão atmosférica, apresenta menor resistência à corrosão em comparação com a α -alumina e possui um coeficiente de expansão térmica mais baixo.[2]

Tabela 3-2 ilustra as propriedades de dois tipos de tijolos refratários de alta alumina usados em alto-fornos. O tijolo A, com uma composição de 99% em massa de Al_2O_3 , é usado na parte superior da parede, onde é essencial ter alta resistência ao choque térmico. O tijolo B, por outro lado, exibe maior resistência à corrosão e à ação alcalina devido à sua menor porosidade e maior capacidade de resistência à compressão. Essa melhoria é atribuída à presença significativa de sílica no tijolo B.[2]

Tabela 3-2: Química e Propriedades de dois tijolos de alta alumina para parede superior de alto-forno. [2]

<i>Propriedades</i>		<i>A</i>	<i>B</i>
Porosidade Aparente (%)		15	13
Densidade Aparente	(g/cm ³)	3,3	3,13
Resistência a compressão	(MPa)	88,2	147
Varição Linear Permanente (%)		0	0
Refratariedade Sob Carga 0,2 MPa, T ₂	(°C)	≥ 1700	≥ 1700
Composição Química (% em massa)			
Al ₂ O ₃		99,3	92,0
SiO ₂		0,15	6,0
Fe ₂ O ₃		0,15	0,26

Para a Tabela 3-3 são apresentados dois tipos de tijolos de alta alumina submetidos a testes na zona de resfriamento de fornos de cimento. Esses tijolos exibiram uma notável resistência tanto à abrasão quanto ao choque térmico.[2]

Tabela 3-3: Propriedades de tijolos de alta alumina para fornos rotativos de cimento. [2]

<i>Propriedades</i>		<i>A</i>	<i>B</i>
Porosidade Aparente	(%)	15	13
Densidade Aparente	(g/cm ³)	3,3	3,13
Resistência a compressão a Frio	(MPa)	88,2	147
Modulo de Ruptura	(MPa)		
- à 25° C		12,2	10,3
- à 1000°C		13,7	11,3
- à 1300°C		12,1	9,2
Expansão Térmica a 1000°C	(%)	0,63	0,62
Composição Química Al ₂ O ₃	(wt%)	91.1	87.7

Os tijolos refratários com 70% de alumina são amplamente utilizados em fornos industriais devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas.

Esses tijolos podem ser fabricados a partir de argilas bauxíticas ou misturas de bauxita calcinada e argila, sendo um exemplo de propriedades encontrados no estudo analisado conforme dados a seguir, a base de argila bauxítica resultou em tijolos com densidade aparente de 2,51 g/cm³, porosidade aparente de 21%, módulo de ruptura de 9,3 MPa e resistência à compressão de 57,6 MPa. Já os tijolos de mistura de bauxita calcinada/argila apresentaram densidade aparente de 2,60 g/cm³, porosidade aparente de 20%, módulo de ruptura de 9,7 MPa e resistência à compressão variando de 38 a 65 MPa.[12]

A variação linear permanente (PLC) também difere entre os tipos: os tijolos de argila bauxítica possuem PLC de +0,9% após 5 horas a 1600°C, indicando menor expansão e melhor resistência ao choque térmico, enquanto os tijolos de bauxita calcinada/argila têm PLC entre +2% e +4%, o que pode resultar em maior tendência à descamação. A microestrutura dos tijolos de argila bauxítica é mais fina e homogênea, proporcionando alta resistência à descamação, enquanto os tijolos de bauxita calcinada/argila apresentam uma matriz vítrea contendo mulita, influenciando as propriedades termomecânicas. Essas diferenças tornam os tijolos de 70% de alumina adequados para aplicações que requerem alta resistência à erosão e durabilidade em condições severas.[12]

A expansão térmica secundária apresentada para tijolos de 70% de Al₂O₃ com a presença de bauxita refratária em sua composição se dá devido ao processo de formação de sua microestrutura durante aquecimento.

Este processo origina-se da precipitação de mulita secundária entre os grãos de coríndon, o que aumenta o espaçamento entre os grãos e, conseqüentemente, eleva a porosidade. As bauxitas das regiões de Shanxi e Guizhou na China apresentam baixa expansão térmica secundária, principalmente devido ao seu baixo teor de impurezas e ao comportamento específico de mudança de fase observado nas bauxitas diaspóricas em comparação com as gibbsíticas.[11], [13], [14]

Por outro lado, a matéria-prima sul-americana exhibe este fenômeno de forma mais pronunciada, o que compromete seu uso em refratários de alta alumina, especialmente quando combinados com argilas refratárias.[14]

A temperatura padrão para a sinterização de bauxitas refratárias situa-se em torno de 1450°C, valor também comum para a queima de tijolos que contêm bauxita em sua composição. Se esses tijolos forem utilizados em temperaturas superiores às suas de produção, ocorre o processo de mulitização secundária que é caracterizado pela recristalização da mulita em temperaturas próximas a 1600°C.[12]

Em um estudo realizado por McGee e Dodd [15], uma investigação buscou determinar os mecanismos responsáveis pela expansão térmica secundária. O estudo focou em melhor compreender o comportamento geral da bauxita em tijolos refratários de alta alumina. Para isso, foram formuladas amostras compostas por bauxitas sul-americanas (gibbsiticas) e outras com conrindon. Junto com as fontes de alumina (bauxita e conrindon), foram adicionados caulim e argilas, a fim de estudar o comportamento térmico das amostras em diversos teores de Al_2O_3 .

A Figura 3-5 ilustra o efeito da concentração de alumina sobre a variação volumétrica de amostras que foram queimadas a 1600 °C. Pode-se notar que a expansão volumétrica máxima ocorre na faixa de 70 a 72% de teor de alumina na composição para as amostras compostas por bauxitas, destacando uma maior expansão secundária associada à intensa formação de mulita, com 71,8% em peso de Al_2O_3 , como indicado pelo diagrama na Figura 3-3.

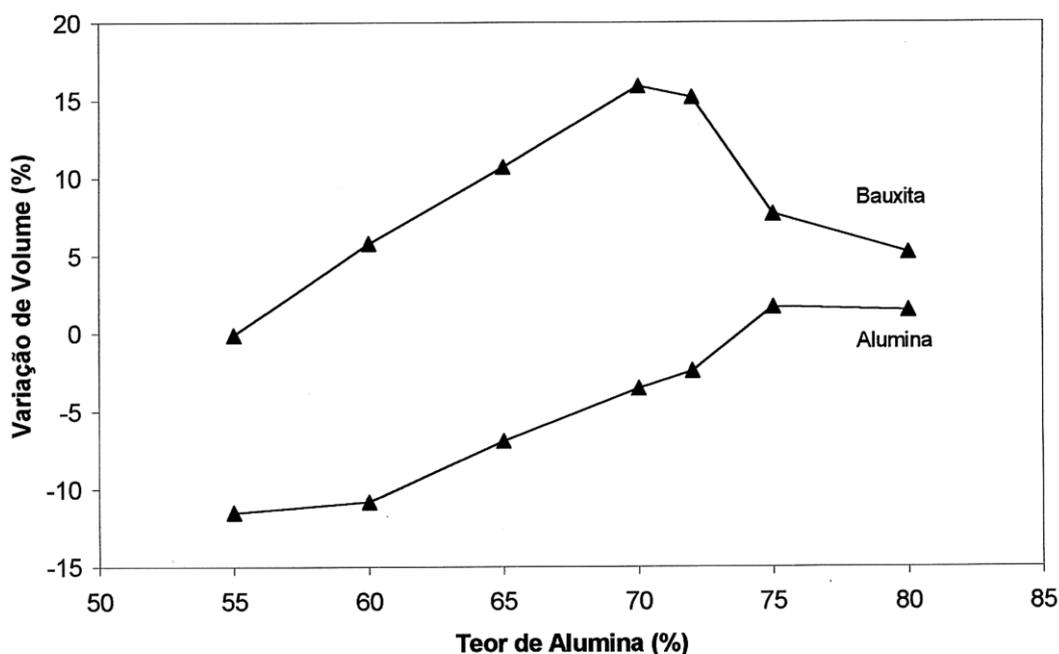


Figura 3-5: Efeito da concentração de alumina sobre a variação de volume nas amostras queimadas a 1600 °C. [15][14]

Com 70% de alumina na composição, foi conduzido um estudo adicional para avaliar o impacto da granulometria do agregado utilizado. A variação volumétrica do refratário foi analisada em composições contendo bauxitas de granulometria fina (-100 mesh +270 mesh) e grossa (-8 mesh +14 mesh), bem como com conrindon fina e grossa. Os resultados dessa análise estão detalhados na Figura 3-6. A utilização de partículas mais finas também resulta em uma diminuição da temperatura inicial de expansão volumétrica secundária. Esse fenômeno é atribuído à maior facilidade de dissolução de partículas menores de bauxita, o que é consistente com o comportamento observado nas mudanças de fase de bauxitas sul-americanas, acelerando o processo de multização e, conseqüentemente, a expansão volumétrica, especialmente em comparação com as frações maiores da mesma bauxita.

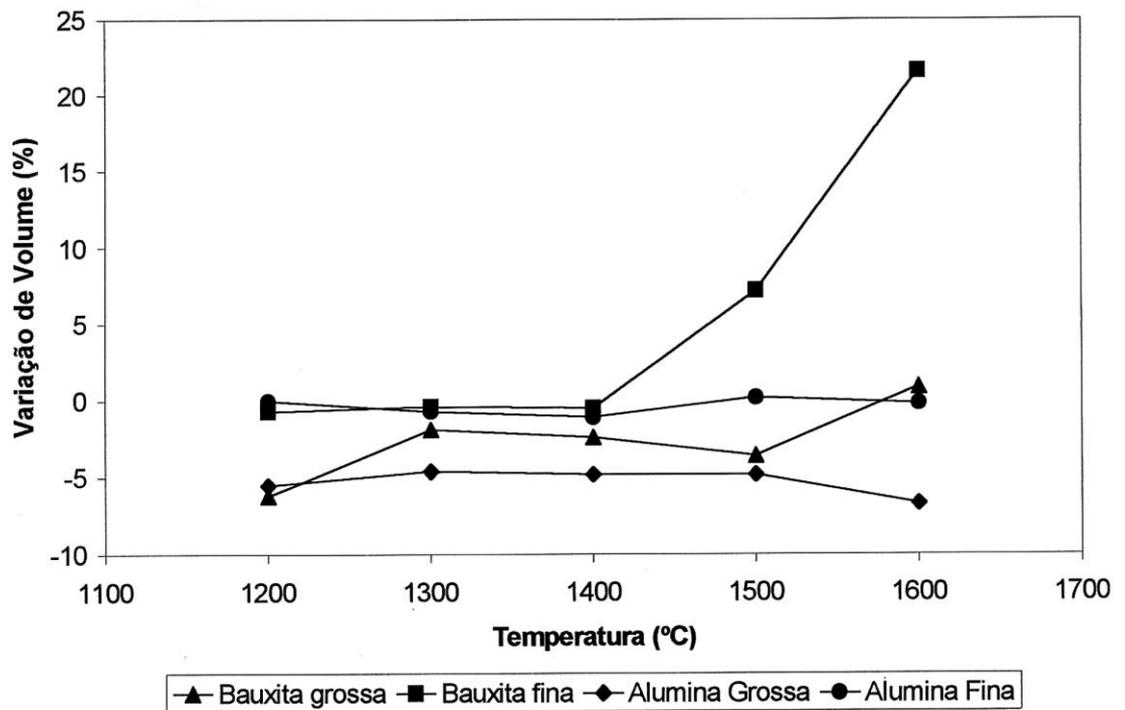


Figura 3-6: Efeito do tamanho de agregado sobre a variação volumétrica a diferentes temperaturas [14], [15]

No estudo realizado por McGee e Dodd, também foi examinada a influência das impurezas na bauxita comparativamente a refratários produzidos com coríndon. Na Figura 3-7 observou-se que a expansão secundária dos refratários era similar à da bauxita apenas quando contaminantes como Fe_2O_3 e TiO_2 estavam presentes.

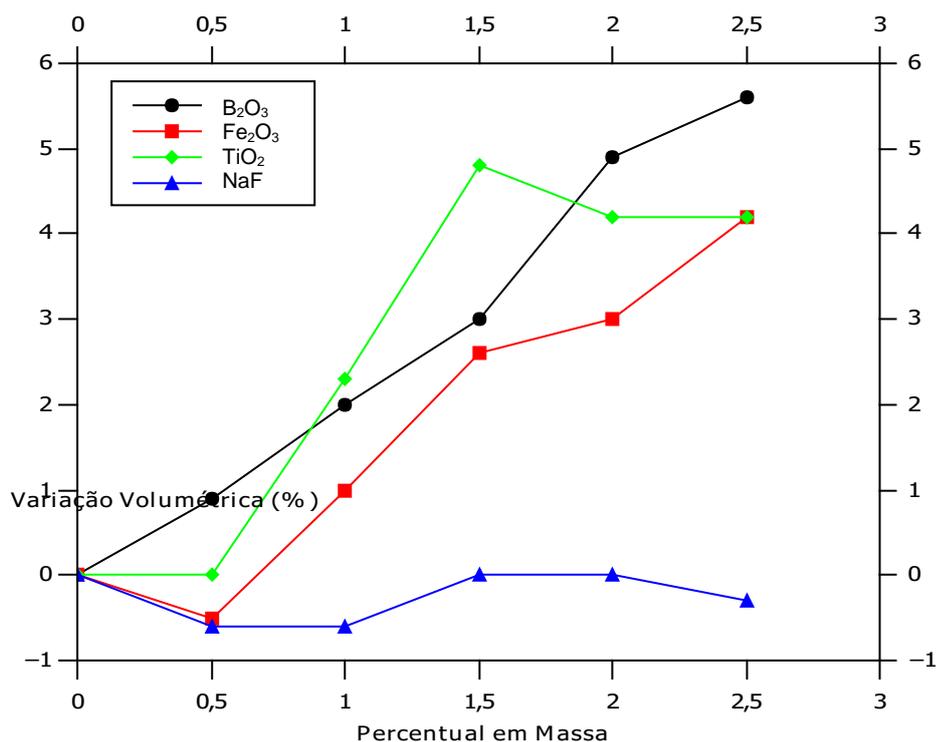


Figura 3-7: Efeito de aditivos em refratários de 70% de alumina contendo conrindon pura na variação volumétrica após queima em 1600°C. [15]

Em uma análise separada conduzida por Schneider e Wohlleben [16], as diferenças microestruturais entre mulitas com baixo teor de impurezas (Σ em massa % (Fe₂O₃ + TiO₂) \leq 2.5) e aquelas com maior teor (Σ em massa % (Fe₂O₃ + TiO₂) \leq 4.0) foram estudadas. Descobriu-se que havia uma expansão maior nos grãos que continham um teor de impurezas mais alto.

Além disso, em outro estudo citado, constatou-se que o Fe₂O₃ pode incorporar-se em solução sólida com a mulita até um limite de aproximadamente 11% em massa de Fe₂O₃. Esses achados são importantes para o entendimento de como as impurezas afetam as propriedades térmicas e a expansão volumétrica de materiais refratários de mulita, impactando assim sua estabilidade e eficácia em aplicações de alta temperatura.[17]

3.3.1 Propriedades Mecânicas a Quente

Para o entendimento das propriedades mecânicas a quente é necessário um entendimento de como está presente a fase vítrea na composição, dessa forma é necessário entender-se qual a quantidade presente, viscosidade e distribuição espacial da mesma. Em relação a distribuição caso ela se encontre nos pontos triplos mesmo em quantidade elevadas não irá afetar tanto as propriedades, porém caso apresente uma quantidade mesmo que pequena nas fácies dos grãos irá deteriorar consideravelmente as propriedades a quente devido ao escorregamento de grãos.[14]

A determinação das propriedades mecânicas a quente de qualquer produto cerâmico está diretamente ligada a diversos fatores, sendo dois deles: a composição da matéria prima utilizada para a produção, ou seja, materiais com maior teor de impurezas tendem a ter um comportamento inferior a materiais de maior pureza, e o outro fator seria como é feito o material cerâmico, ou seja, o seu processamento.

1.1.1.1 Influência do Processamento em Bauxitas Refratárias

Caballero et al. [5] observaram em seu estudo como o processamento afeta as principais propriedades mecânicas das bauxitas. Para tal foram realizadas as comparações devidas com bauxitas sul-americanas e chinesas. O estudo foi realizado considerando-se 3 possíveis processamentos: (a) sinterização direta da bauxita bruta; (b) moagem, seguida de prensagem e sinterização das bauxitas brutas; (c) calcinação em 850°C para remoção das hidroxilas das amostras, moagem, prensagem e posterior sinterização.

A Figura 3-8 e a Figura 3-9 mostra a curva de tensão-deformação para ambas as fontes de bauxitas. Analisando-se os resultados das curvas tensão-deformação para ambas as fontes de bauxita nas é possível verificar a influência do processamento. As amostras processadas de forma mais complexa (calcinação, moagem, prensagem e sinterização) apresentaram as melhores propriedades mecânicas, enquanto as amostras apenas sinterizadas apresentaram os piores resultados. Outro ponto importante a se analisar foi a

diferença entre a resistência mecânica máxima encontrada nas bauxitas BCP e BCPP em relação a diferença entre BSP e BSPP. Considerando a mineralogia das bauxitas chinesas onde o diásporo possui apenas uma hidroxila em comparação com a bauxita sul-americana gibbsítica com 3 hidroxilas, foi possível verificar o efeito negativo nas propriedades mecânicas do alto teor de H₂O nas bauxitas gibbsíticas enquanto não houve o mesmo para bauxitas chinesas.[5]

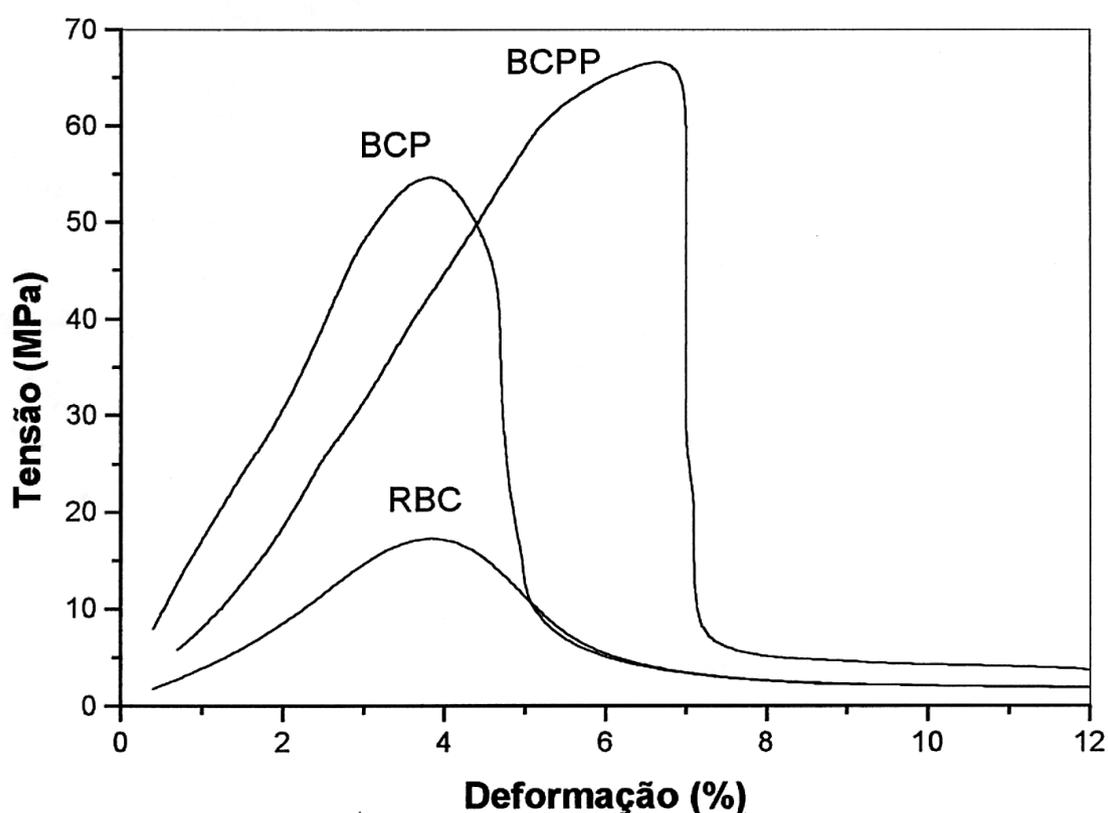


Figura 3-8: Curvas tensão-deformação a 1550 °C para amostra chinesa: RBC – amostra crua como recebida, sinterizada a 1650 °C/2 h; BCP - amostra crua moída e sinterizada a 1650 °C; BCPP - amostra crua moída, tratada termicamente para perda da água estrutural e sinterizada a 1650 °C [5], [14]

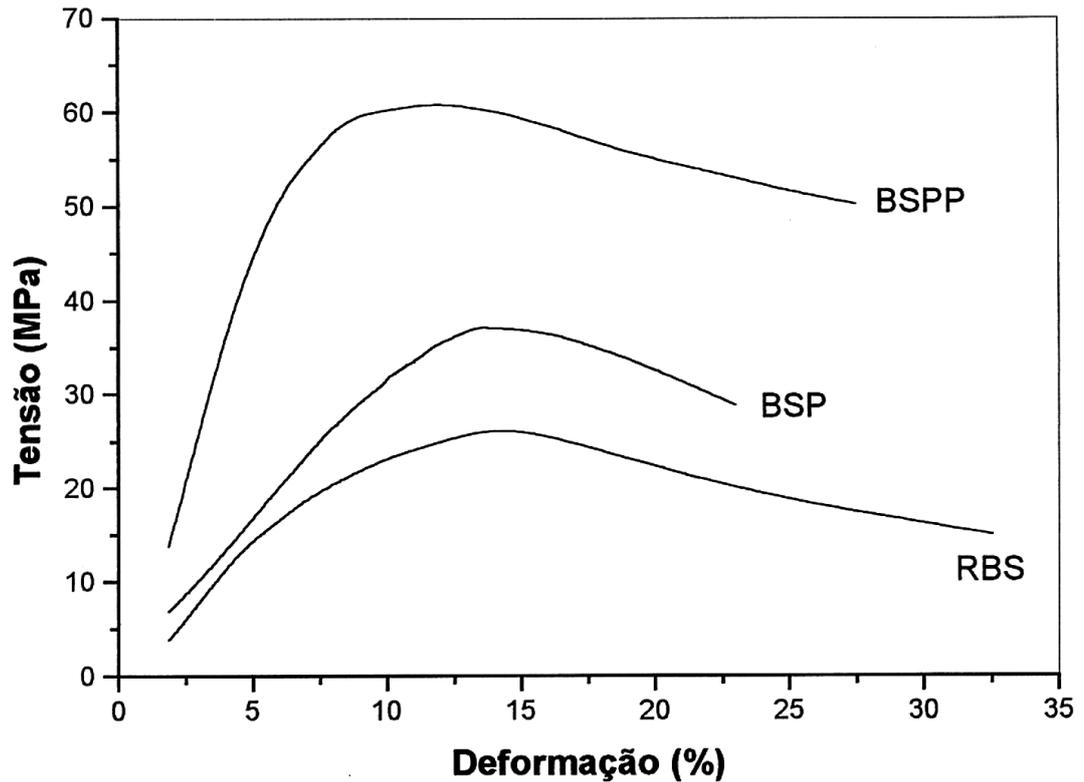


Figura 3-9: Curvas tensão-deformação a 1550 °C para amostra sul-americana: RBS - amostra crua como recebida, sinterizada a 1650 °C/2 h; BSP - amostra crua moída e sinterizada a 1650 °C; BSPP - amostra crua moída, tratada termicamente para perda da água estrutural e sinterizada a 1650 °C. [5], [14]

As curvas de tensão-deformação também demonstram perfis diferentes para as bauxitas chinesas e sul-americanas, indicando mecanismos de tenacificação no caso das bauxitas sul-americanas. Para essas amostras a fase mulita produz um esqueleto rígido acicular entre os grãos de alumina, tenacificando o produto através do mecanismo de deflexão de trincas. Por outro lado, as amostras chinesas possuem um comportamento frágil devido a fase conrindon, tipicamente frágil.[14]

Esse comportamento mais tenaz das bauxitas sul-americanas devido a presença do “esqueleto acicular” de mulita se dá devido a precipitação mais acentuada de mulita secundária devido a maior dissolução dos grãos ainda não estáveis de conrindon durante a sinterização, o que não ocorre com as bauxitas

chinesas que possuem um crescimento de grão para a condrindon mais prolongado.[11]

Outro estudo avalia a influência da variação de pressão na conformação de agregados produzidos a partir de alumina e caulinita, onde a microestrutura é estudada e nota-se que com o aumento da pressão de conformação há uma limitação o rearranjo dos pseudomorfos de $Al(OH)_3$ e um favorecimento de reações com a caulinita, favorecendo assim a formação de camadas fechadas de mulita que melhoram a integridade estrutural do material.[18]

Considerando um minério similar ao da região de Barro Alto – GO presente na Tabela 3-4, composto majoritariamente por gibbsita, o estudo feito por DE OLIVEIRA et al. e PEREIRA et al., detalham a produção através de um processamento similar ao visto por CABALLERO et al., presente na Figura 3-10, dessa forma realizando um estudo prático desde a produção do agregado refratário até sua aplicação em comparação com os minérios de origem chinesa e guianesa.

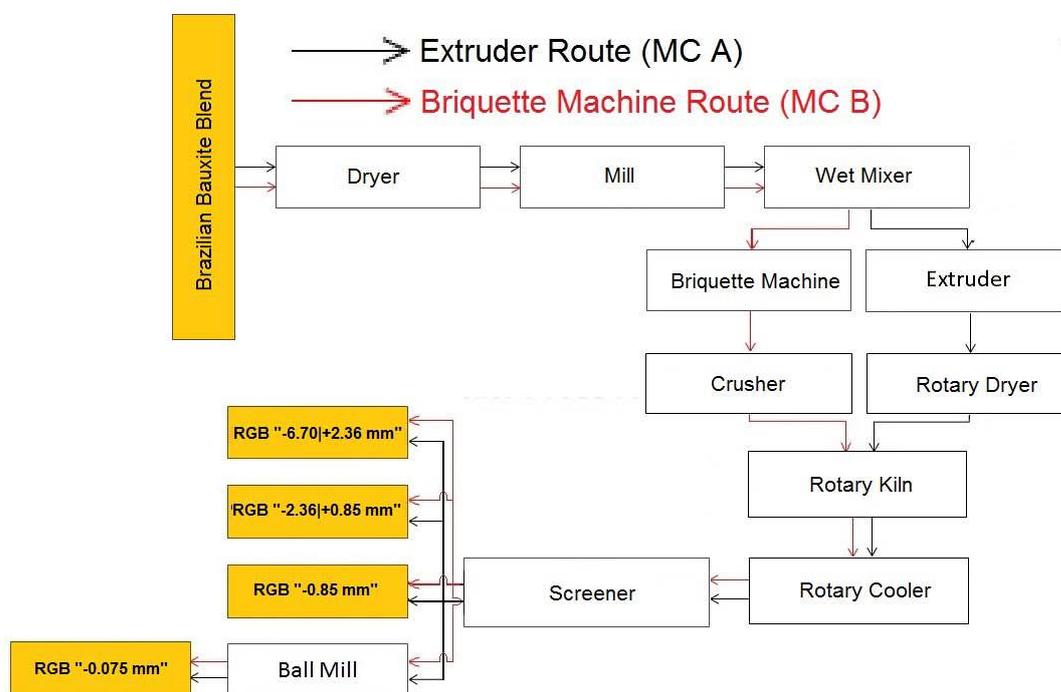


Figura 3-10: Fluxograma de produção para a RGB brasileira.[10]

Tabela 3-4: Composição química para bauxita in natura utilizada para a produção de RGB[10]

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	RO*	PF**
59.0	5.03	3.29	0.75	0.06	0.09	31.5
*RO = CaO + MgO						
**PF = Perda ao Fogo a 1100°C/2h						

As RGBs de origem brasileira em ambos os estudos demonstraram uma maior homogeneidade dos grãos em comparação as bauxitas de mercado, isso devido ao processamento, homogeneização e conformação do material previamente a sinterização, no estudo de PEREIRA et al. a bauxita refratária brasileira obteve resultado de cone equivalente pirométrico similar a bauxita chinesa. O estudo realizado por DE OLIVEIRA et al. demonstrou a mesma homogeneidade do material brasileiro em comparação as bauxitas chinesas e guianesas.

Em ambos os estudos a bauxita brasileira demonstrou uma microestrutura com a composição de mulita acicular no esqueleto de sua matriz conforme visto na

Figura 3-11, diferentemente da bauxita chinesa. Em uma análise termomecânica mais detalhada o ensaio de módulo de ruptura a quente (Figura 3-12) foi realizado e constatado que mesmo com um teor de Fe₂O₃ mais elevado, que os padrões de mercado, todas as bauxitas se comportaram de maneira similar.[20]

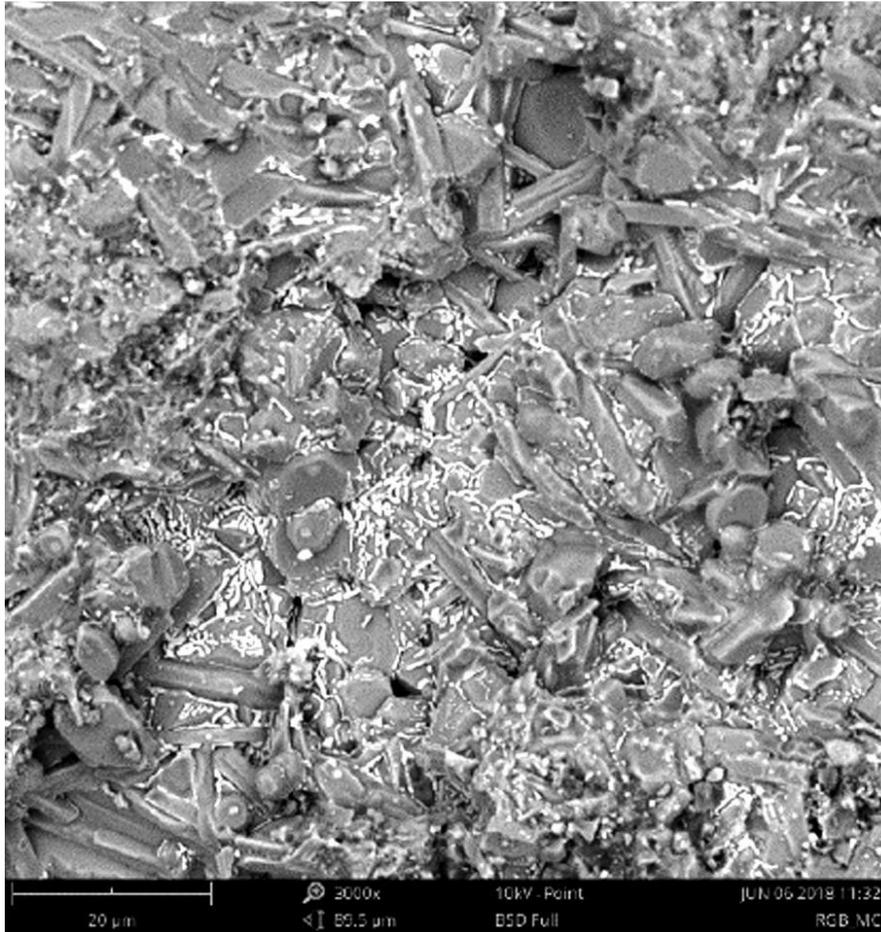


Figura 3-11: Microscopia eletrônica de varredura de amostras RGB brasileira[19]

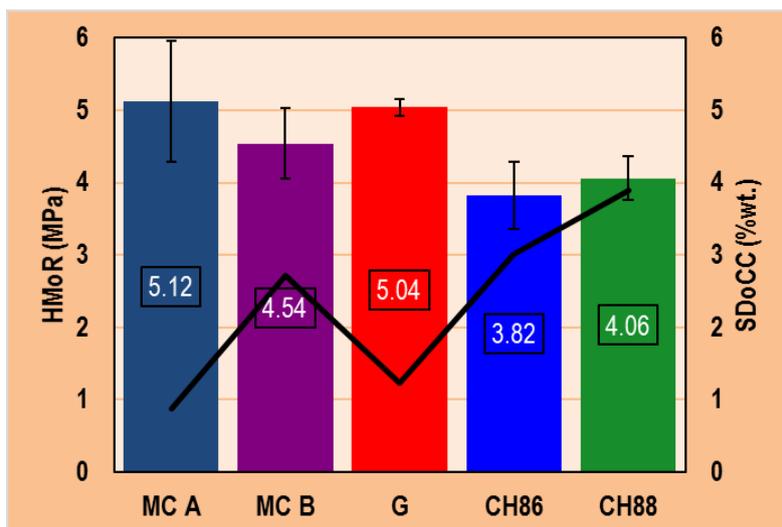


Figura 3-12: Módulo de ruptura a quente 1200°C comparativo das bauxitas de mercado (MC A e MC B RGB brasileira, G RGB guianesa e CH86 e CH88 RGB chinesa)[10]

Por fim é concluído em ambos os estudos que as propriedades refratárias são uma correlação direta entre as características da matéria prima bruta, processamento realizado, mineralogia, composição química, temperatura de sinterização, tamanho de partícula e processo de conformação, dessa forma mesmo com especificações distintas as bauxitas brasileiras foram equiparáveis com as bauxitas chinesas e guianesa.

1.1.1.2 Influência da Composição da Microestrutura

A parte do processamento adequado para uma melhor sinterização, e por consequência a obtenção de um produto mais homogêneo e com melhores propriedades, outros fatores interferem no comportamento termomecânico de bauxitas refratárias. Considerando-se a composição química usual das bauxitas refratárias podemos constatar dois principais contaminantes e suas influências. Primeiramente o Fe_2O_3 e o TiO_2 e a concentração de álcalis (K_2O).

Tendo em vista as restrições em teores elevados de impurezas e a composição química e mineral disponível na jazida de bauxita de Barro Alto – GO, é necessário um maior entendimento da influência e do comportamento do óxido de ferro na composição de bauxitas refratárias. Como visto anteriormente

há uma certa susceptibilidade da mulita assim como do coríndon em entrar em solução sólida com o Fe_2O_3 pela substituição dos cátions Al^{3+} pelo Fe^{3+} .

Dessa forma foi estudado por Caballero e Aza [21] qual seria a influência nas propriedades mecânicas a quente de bauxitas refratárias com o incremento do teor de ferro. Para tal foi definido um valor constante de alumina e uma relação fixa entre $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. A partir dessas premissas, os corpos de prova foram conformados através de uma prensagem isostática de 200 Mpa e posterior sinterização a 1650°C . As composições utilizadas estão presentes na Tabela 3-5 e as fases presentes na Tabela 3-6.[21]

Tabela 3-5: Composição Química das Bauxitas Sintéticas[21]

<i>Amostra</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>
C-1	86,0	8,6	4,3	1,1
C-2	86,0	7,8	3,9	2,3
C-3	86,0	7,0	3,5	3,5
C-4	86,0	5,8	2,9	5,3

Tabela 3-6: Composição Mineralógica das Bauxitas Refratárias Sintéticas[21]

AMOSTRA	Peso (%)			Volume (%)		
	Alumina	Mulita	Tialita	Alumina	Mulita	Tialita
C-1	57,1	37,0	5,9	51,9	42,3	5,7
C-2	61,1	33,6	5,3	55,9	38,7	5,2
C-3	65,1	30,1	4,8	60,1	35,1	4,8
C-4	-	-	-	-	-	-

Devido ao alto teor de impurezas foi apresentado que a amostra C-4 obteve uma quantidade elevada de fase líquida e não foi possível a análise de suas fases.

Por fim, a Figura 3-13 traz as curvas de tensão compressiva para as amostras. Verifica-se que com o acréscimo dos teores de Fe_2O_3 há uma

deterioração do comportamento mecânico a quente das amostras, onde as amostras de C-1 a C-3 possuem um comportamento tenaz em comparação com a amostra C-4 que possui um comportamento plástico, devido ao acréscimo da fase vítrea presente. Analisando-se em conjunto a composição mineralógica das amostras podemos constatar que o acréscimo de ferro nas amostras ocasiona uma redução considerável nos teores de mulita presente. Tendo a mulita propriedades mecânicas elevadas pode se concluir que o acréscimo de ferro ocasionou a deterioração das propriedades devido a menor formação de mulita na amostra assim como a maior formação de fase líquida.

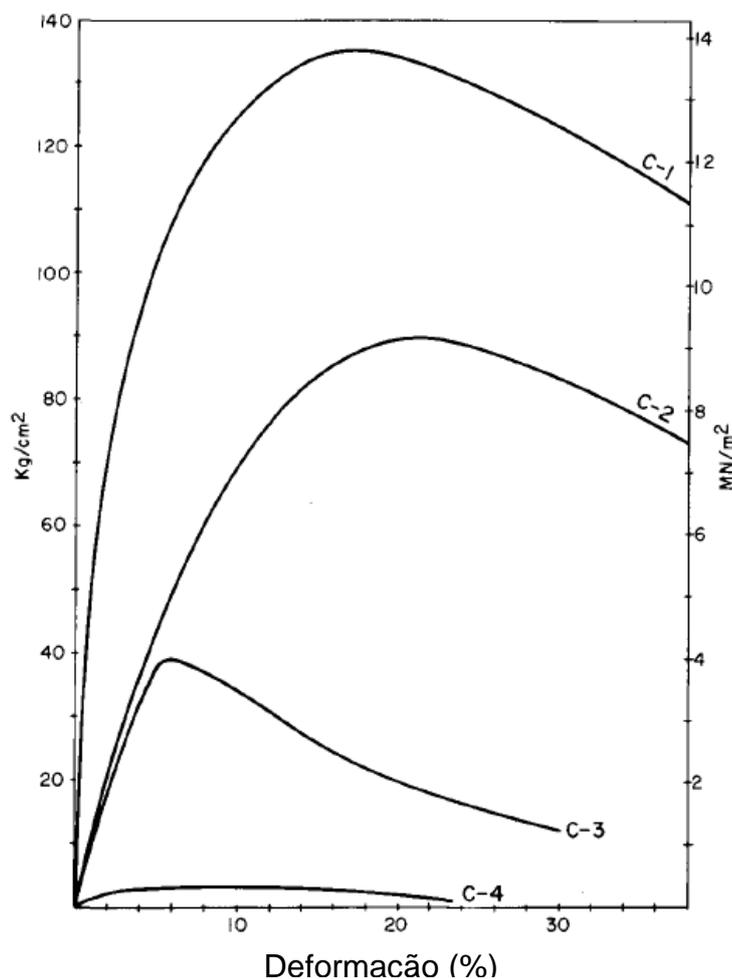


Figura 3-13: Curvas de tensão compressiva nas amostras C-1 a C-4 a 1550°C. [21]

Outro estudo analisa o comportamento de refratários à base de coríndon e mulita sob ciclos térmicos repetidos, por meio de medições do módulo elástico a quente e avaliações de porosidade aparente, módulo de ruptura, resistência à erosão e energia de fratura. Os resultados indicam que os refratários de mulita apresentam danos térmicos reversíveis, sugerindo um potencial aumento na vida útil operacional. Esse comportamento é relacionado à capacidade desses materiais de desenvolver microfissuras controladas, que aliviam tensões sem causar falhas catastróficas, melhorando a durabilidade e desempenho sob condições operacionais. A presença de mulita é essencial para essas propriedades, destacando a importância da composição mineralógica na otimização dos refratários.[22]

No estudo de revisão realizado por Pandolfelli e Pascoal [14] foi analisado a solubilidade dos óxidos de TiO_2 e Fe_2O_3 estudados por Caballero e De Aza [23], [24] na composição de bauxitas refratárias contendo aproximadamente 80% de Al_2O_3 em diferentes temperaturas (1450 a 1700°C), os resultados das concentrações em solução sólida de cada fase mineralógica foram analisados por EDS, presentes nas Figura 3-14, Figura 3-15 e Figura 3-16. Dessa forma foi determinado o limite de solubilidade de cada um desses compostos para as principais mineralogias presentes em uma bauxita refratária: coríndon, mulita e tialita.

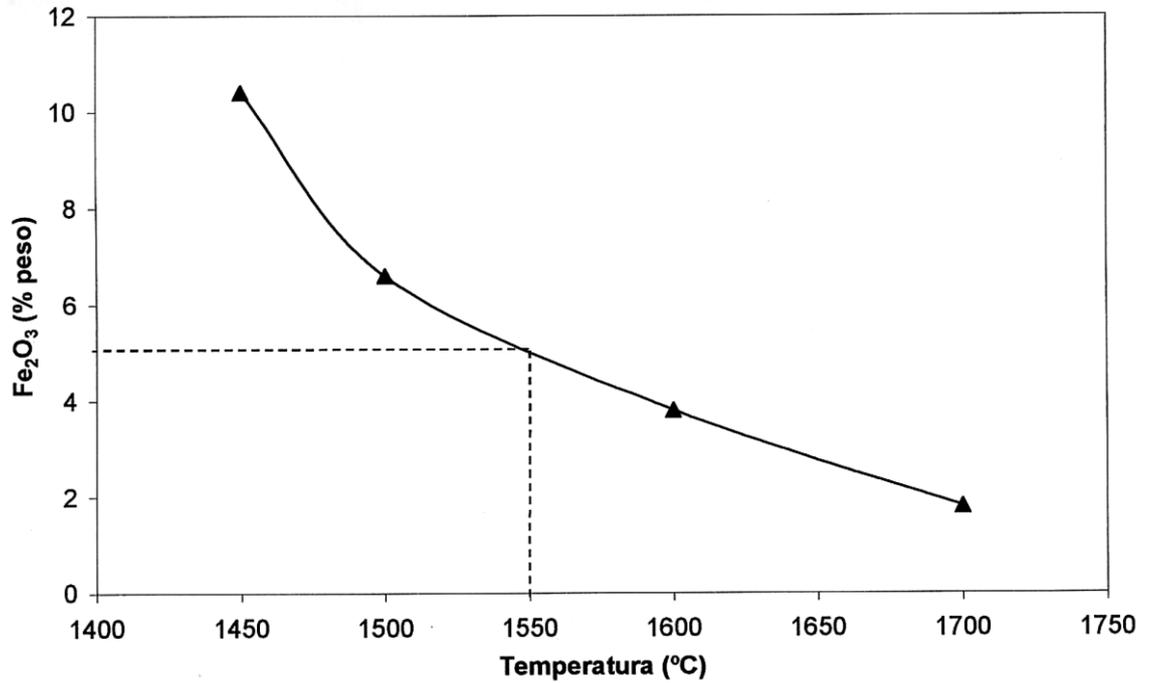


Figura 3-14: Solubilidade do Fe₂O₃ em função da temperatura, para a fase alumina[14], [23], [24]

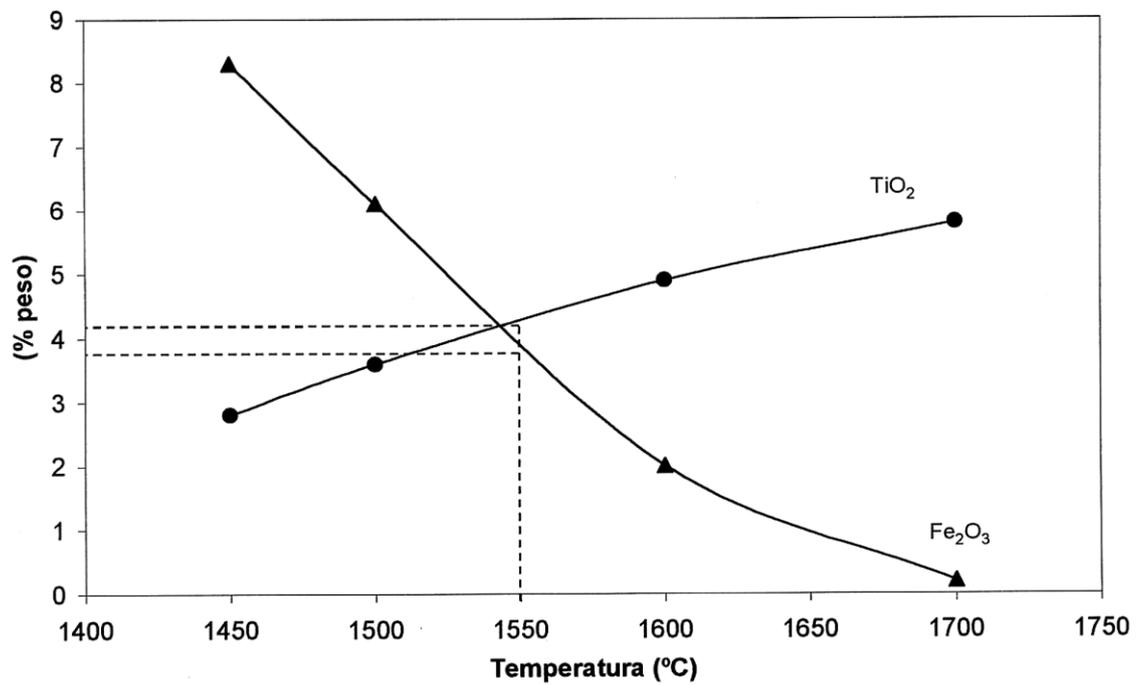


Figura 3-15: Solubilidade do Fe₂O₃ e TiO₂ em função da temperatura para a fase mulita[14], [23], [24]

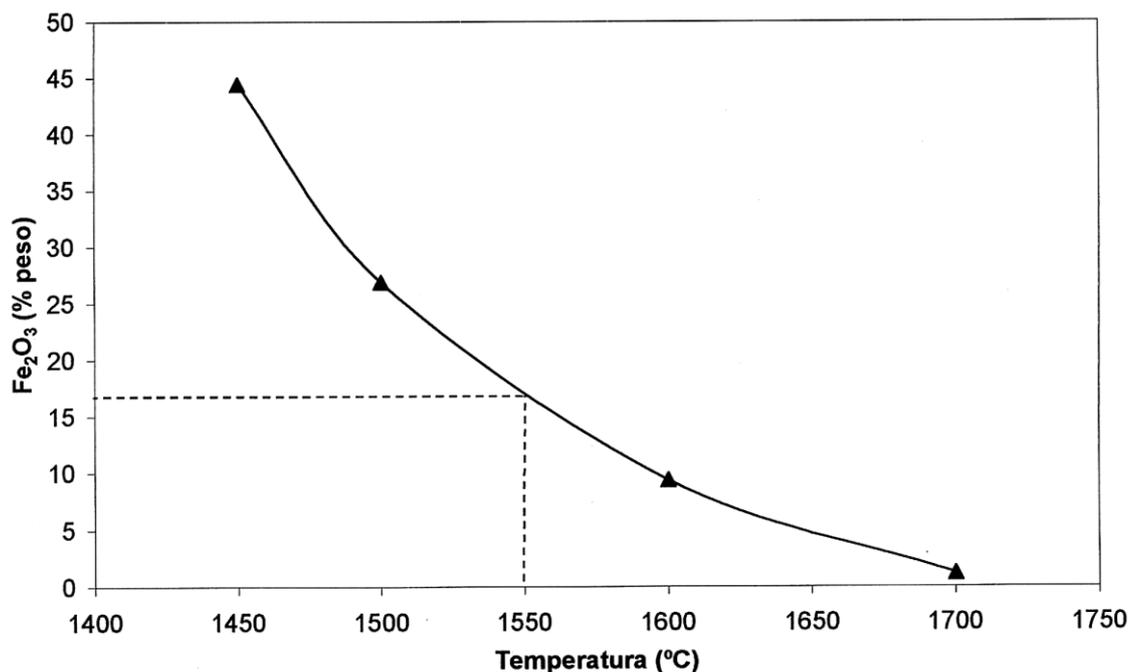


Figura 3-16: Solubilidade do Fe_2O_3 em função da temperatura, para a fase tialita[14], [23], [24]

Pode ser visto que o Fe_2O_3 possui solubilidade nas 3 principais fases presentes em bauxitas refratárias nas temperaturas analisadas, porém com o acréscimo da temperatura o Fe_2O_3 tem uma tendência de reduzir a sua solubilidade em todos os compostos, ficando com quase nenhuma solubilidade para as fases tialita e mulita a 1700°C . Por outro lado, a solubilidade de TiO_2 se apresenta apenas para o composto mulita, tendo essa solubilidade um acréscimo em percentual em peso de TiO_2 com o acréscimo da temperatura.

Em estudos anteriores, a análise do comportamento das bauxitas refratárias foi limitada apenas à influência e interações dos quatro principais óxidos presentes. No entanto, essa abordagem não permite uma compreensão completa, dado que mesmo pequenas contaminações podem impactar significativamente o comportamento termomecânico e a formação de fase líquida na bauxita. Considerando apenas esses quatro óxidos nas seguintes proporções: Al_2O_3 a 87%, SiO_2 a 7%, TiO_2 a 3% e Fe_2O_3 a 2%, o diagrama de equilíbrio teórico sugere que a bauxita seria composta por coríndon, mulita e tialita, todas em solução sólida, nas temperaturas de 1450 a 1600°C . A formação do primeiro líquido ocorreria entre 1600 e 1650°C . A decomposição das fases ocorre na seguinte ordem: tialita a 1675°C , seguida por mulita e, por fim,

coríndon. Uma inversão nos teores de SiO_2 por TiO_2 , mantendo constantes os outros componentes, altera o comportamento de dissolução das fases, com a mulita começando a se dissolver a 1710°C . [14]

Entretanto os valores encontrados teoricamente não são refletidos nos produtos naturais: as bauxitas sul-americanas possuem formação do primeiro líquido entre 1550 e 1600°C , valor inferior a 1675°C como visto anteriormente. Já as bauxitas chinesas com maior concentração de TiO_2 que teoricamente possuiriam uma formação de líquido a 1700°C na realidade possuem essa formação a 1500°C , tendo em 1700°C somente presente coríndon e fase líquida. [14]

Essa diferença expressiva entre os valores teóricos dos encontrados experimentalmente podem ser verificados a partir dos estudos de Zhong et al. [25], assim como dos realizados por Caballero e De Aza [26] onde foi analisada o comportamento da bauxita em relação aos teores de K_2O .

Na Figura 3-17 abaixo podemos verificar o ensaio de fluência por torção realizado com diferentes teores de Al_2O_3 , onde os maiores valores para as temperaturas de transição (T_p – Temperatura de transição para comportamento plástico e T_v - Temperatura de transição para fluxo viscoso) foram vistos com teores entre 70 e 75% em peso de alumina, o que reflete a maior presença de mulita nessa fração. Dessa forma podemos verificar que a menor formação de mulita pela presença de K_2O impacta diretamente a eficiência da bauxita refratária em altas temperaturas.

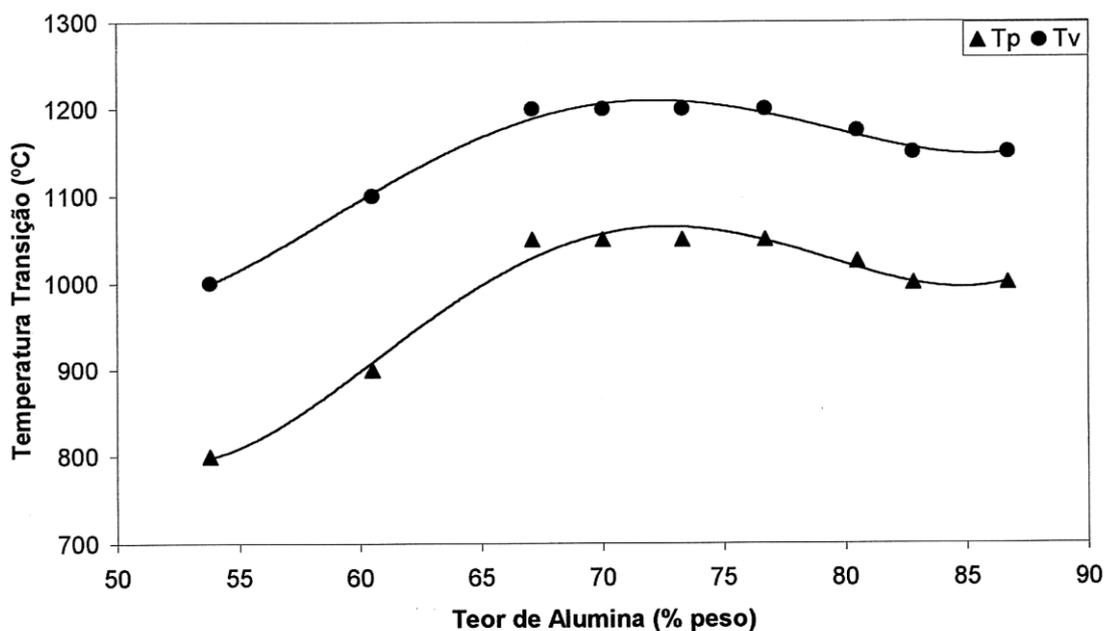


Figura 3-17: Temperaturas de transição em fluência com teor de Al_2O_3 - testes de fluência por torção, torque de 11,25 kg.cm[14], [25]

Já no estudo realizado por Caballero e De Aza [26] foi visto a variação das fases mineralógicas majoritárias para uma bauxita refratária sintética com o acréscimo do teor de K_2O , queimada a 1650°C por 2h, (Figura 3-18). Nele é possível constatar uma redução expressiva da mulita de valores próximos a 29% em peso para 10% com o acréscimo de K_2O de 0,0% para 1,0%, e inversamente o aumento da fase vítrea de valores de 5% em peso aproximadamente para 30% com a mesma variação de K_2O .

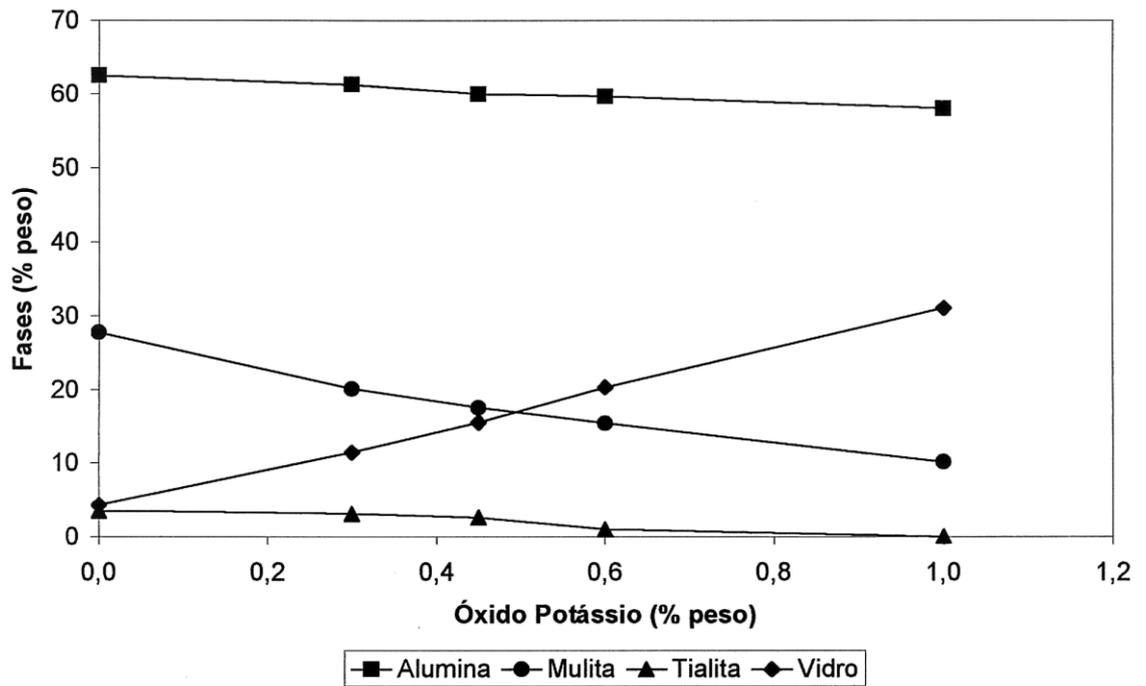


Figura 3-18: Variação na concentração das fases presentes na bauxita, em função do teor de K_2O - amostras sinterizadas a $1650\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ [14], [26]

Com a maior formação de fase líquida rica em álcalis e a maior facilidade em dissolução da fase mulita nas bauxitas sintéticas, as amostras passam a apresentar deformação plástica através de fluxo viscoso, deteriorando-se consideravelmente a resistência mecânica como visto na Figura 3-19, onde para o mesmo intervalo de variação de K_2O , presente na Figura 3-18, foi analisado qual o módulo de ruptura a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ para as amostras de bauxita sintética.

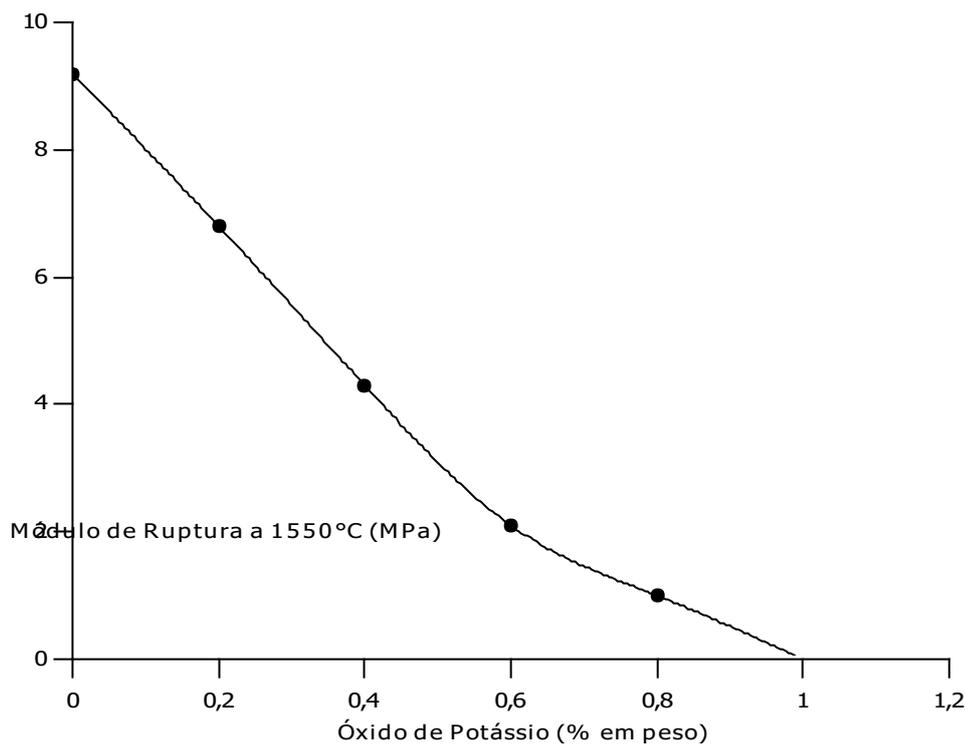


Figura 3-19: Módulo de ruptura a quente (1550 °C) das amostras de bauxita, em função do teor de K₂O - teste de compressão a uma taxa de carga constante de $8,3 \cdot 10^{-7}$ m/s[14], [26]

O comportamento de fratura é fortemente influenciado pela concentração de K₂O na amostra. Em amostras isentas deste óxido, o comportamento de fratura é governado pelo efeito cristalino, refletindo a estrutura da matriz e a interação entre os grãos. Por outro lado, em amostras contendo K₂O, o comportamento de fratura é caracterizado pelo efeito da fase vítrea, que se manifesta através da quantidade, distribuição e viscosidade da fase líquida presente. Especificamente, a fase líquida em amostras enriquecidas com K₂O apresenta um ângulo diedral baixo ($\alpha < 90^\circ$), o que promove significativa molhabilidade e consequente penetração do líquido entre os grãos de alumina e mulita. Esse fenômeno pode comprometer as propriedades mecânicas do material em altas temperaturas.[25]

Esta revisão bibliográfica abordou uma ampla gama de estudos focados no uso de bauxita refratária, destacando sua aplicabilidade e os avanços tecnológicos associados à sua produção e aplicação. A partir da análise das

literaturas consultadas, ficou evidente que a bauxita de Barro Alto – GO possui características distintas que a tornam promissora para uso em refratários de alta alumina, apresentando baixa presença de impurezas e alta estabilidade térmica. No entanto, também se identificaram lacunas significativas, principalmente no que tange à compreensão das reações químicas durante o processo de sinterização e o impacto de diferentes contaminantes no desempenho dos refratários.

Futuras investigações são necessárias para explorar mais profundamente as propriedades mecânicas e termomecânicas dos refratários produzidos com a bauxita de Barro Alto, com especial atenção para a influência de variáveis de processamento na qualidade final do produto. Estudos comparativos mais abrangentes com outras fontes globais de bauxita também são recomendados, para estabelecer benchmarks de desempenho e melhor orientar as práticas de produção.

Em suma, a continuidade da pesquisa nesta área não apenas contribuirá para a valorização de recursos nacionais, mas também para a diversificação do mercado global de refratários, promovendo soluções mais eficientes e sustentáveis para a indústria de materiais de alta temperatura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo focou no desenvolvimento de um agregado refratário utilizando bauxita in natura de Barro Alto – GO. Após produzir e caracterizar o agregado, foi realizado um comparativo entre refratários com 88% de Al_2O_3 , utilizando tanto o agregado desenvolvido quanto dois agregados de referência mundial em bauxita refratária. O estudo foi dividido nas seguintes etapas:

(1) Beneficiamento, processamento e caracterização da matéria-prima para definição dos parâmetros de processo em escala de bancada, analisando-se as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos produtos sinterizados por ensaios diretos e simulação termodinâmica pelo software FactSage;

(2) a partir dos parâmetros de processo desenvolvidos em escala de bancada foi realizado a produção da bauxita refratária em escala piloto e o produto gerado caracterizado novamente e comparado com amostras de bauxitas de origem chinesa e guianesa com teores similares de Al_2O_3 ;

(3) após a produção da bauxita em escala piloto foram produzidos refratários prensados com a bauxita de Barro Alto – GO e com os principais contra tipos mundiais (Bauxita proveniente das Guianas e Bauxitas Provenientes da China), nessa etapa foi feito um comparativo das propriedades termomecânicas das 3 amostras de bauxita refratária disponíveis;

4.1 Processamento e Caracterização das Amostras de Bancada.

4.1.1 Produção das Amostras de Matéria-prima para Ensaios de Bancada

O processamento para a produção da bauxita refratária a partir do minério de Barro Alto – GO, foi realizado considerando-se a geração de 2 amostras distintas, sendo elas as seguintes:

Tabela 4-1: Amostras utilizadas para a produção em escala de bancada da bauxita refratária a partir do minério de Barro Alto – GO.

<i>Amostra</i>	<i>Al₂O₃_%</i>	<i>Fe₂O₃_%</i>	<i>SiO₂_%</i>	<i>TiO₂_%</i>	<i>LOI_%</i>
BAUXITA C-90	91,70	5,01	3,30	0,39	0,67
BAUXITA C-90 BF	93,00	2,54	3,04	0,28	0,72

As amostras utilizadas são de produção padrão por parte da empresa Bautek Minerais Industriais Ltda, sendo elas a BAUXITA C-90 (bauxita calcinada com 90% de Al₂O₃), e a amostra BAUXITA C-90 BF (bauxita calcinada com 90% de Al₂O₃ com baixo ferro) a qual possui um processamento adicional em comparação a BAUXITA C-90.

- **Produção BAUXITA C-90**

A amostra BAUXITA C-90 foi preparada industrialmente pela calcinação em calcinador rotativo a 1200°C do minério gibbsítico, dessa forma realizou-se a desidroxilação da gibbsita e geração de um material composto sem a presença de hidróxidos, majoritariamente composto por coríndon e mulita. Esse material foi então cominuído industrialmente por moinho de rolos para adequar a granulometria menor do que 2,0 mm.

- **Produção BAUXITA C-90 BF**

Para a amostra BAUXITA C-90 BF foi realizado um processamento adicional a BAUXITA C-90 já abaixo de 2,0 mm. Primeiramente foi analisada a capacidade de separação magnética do produto BAUXITA C-90 através do ensaio de determinação do teor de imantáveis.

A análise foi realizada por separação magnética, utilizando-se ímãs de elevada indução magnética até a completa separação das fases magnéticas da amostra. O ensaio foi realizado com a amostra previamente moída abaixo de 0,3 mm, moagem em moinho de martelos de laboratório e em sequência peneirada em peneira circular ROTAP para garantir a granulometria, e dispersa em suspensão aquosa facilitando assim separação do material magnético do não-magnético devido a dispersão das partículas pelo meio.

A partir da determinação do teor de imantáveis foi realizada a separação magnética em escala de bancada de uma amostra de BAUXITA C-90 em separador magnético de rolos de alta intensidade, equipamento fabricado pela INBRAS, com campo de 14.000 Gauss, a seco. O processo foi realizado em duas etapas, rougher e cleaner, o minério não magnético foi então considerado a amostra BAUXITA C-90 BF.

4.1.2 Ensaios de Sinterização e Produção de Bauxita Refratária em Escala de Bancada

As amostras de matéria-prima foram então processadas para a produção das amostras em escala de bancada dos agregados refratários sinterizados. O processamento feito seguiu os estudos realizados por CABALLERO et al., DE OLIVEIRA et al. e PEREIRA et al. Foram realizadas diferentes sinterizações alterando os seguintes parâmetros de processo: granulometria da matéria-prima, pressão aplicada na conformação da bauxita e temperatura de sinterização.

- **Moagem Produto Escala de Bancada**

Para a moagem do produto em escala de bancada foi adotada a seguinte rota, figura abaixo:

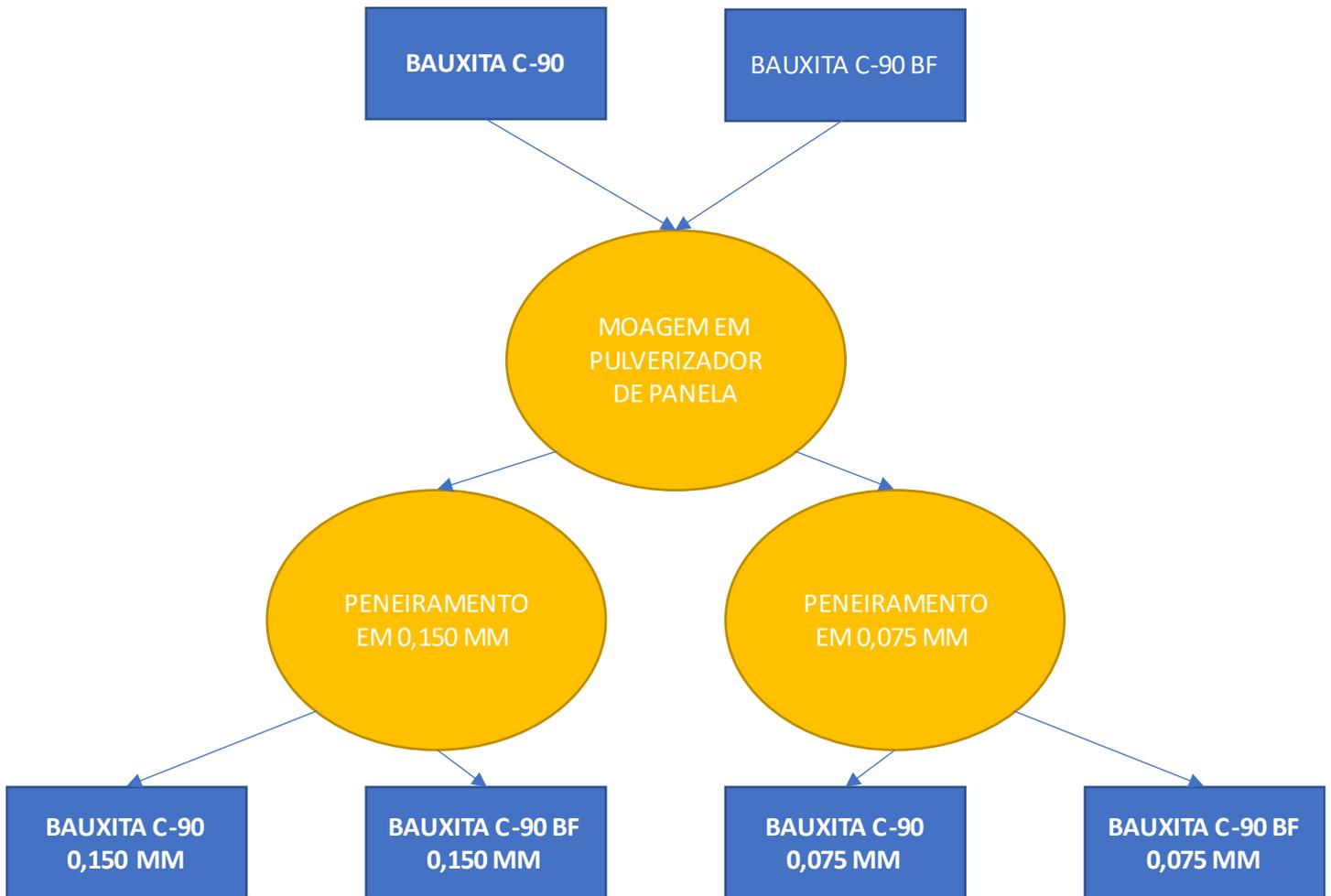


Figura 4-1: Fluxograma de moagem de amostras para sinterização.

Conforme fluxograma acima a moagem das amostras foi feita utilizando-se de pulverizador de painela seguido de peneiramento a seco em equipamento ROTAP por 5 min para cada uma das amostras com moagem fina. O peneiramento foi realizado em peneira de 100 e 200 mesh (0,150 mm e 0,075 mm respectivamente).

- **Prensagem do Produto Escala de Bancada**

A prensagem dos produtos em escala de bancada foi realizada com as amostras já moídas em diferentes pressões de trabalho. As pressões definidas são 20, 40 e 80 MPa.

Antes da prensagem, as amostras tiveram sua umidade ajustada com a adição de uma solução de ligante e água, utilizando-se melaço de cana como

ligante. A umidade adequada para a prensagem foi determinada com base no comportamento da mistura e dos corpos prensados.

O processo foi realizado utilizando uma prensa manual, com pastilhas de 40 mm de diâmetro e uma massa aproximada de cada pastilha de 12 g.

- **Sinterização Amostras de Bancada**

A sinterização das amostras preparadas foi realizada em um forno de bancada com aquecimento por resistência elétrica, com capacidade de até 1800°C. A sinterização foi conduzida da seguinte maneira: taxa de aquecimento de 5°C/min, tempo de patamar de 180 min e resfriamento realizado conforme o tempo de resfriamento natural do forno. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de 1500°C e 1600°C.

Tabela 4-2: Resumo das amostras sinterizadas em escala de bancada.

Matéria-prima	Moagem (mm)	Pressão (Mpa)	Sinterização (°C)
BAUXITA C-90	2,00	20	1500
BAUXITA C-90	2,00	20	1600
BAUXITA C-90	0,150	20	1600
BAUXITA C-90	0,150	20	1500
BAUXITA C-90	0,150	40	1600
BAUXITA C-90	0,150	80	1600
BAUXITA C-90	0,075	40	1600
BAUXITA C-90	0,075	80	1600
BAUXITA C-90 BF	2,00	20	1500
BAUXITA C-90 BF	2,00	20	1600
BAUXITA C-90 BF	0,150	20	1600
BAUXITA C-90 BF	0,150	20	1500
BAUXITA C-90 BF	0,150	40	1600
BAUXITA C-90 BF	0,150	80	1600
BAUXITA C-90 BF	0,075	20	1600
BAUXITA C-90 BF	0,075	20	1500
BAUXITA C-90 BF	0,075	40	1600
BAUXITA C-90 BF	0,075	80	1600

4.1.3 Caracterização Tecnológica das Amostras Analisadas

Juntamente com as amostras produzidas nos ensaios de bancada também foram caracterizadas duas amostras de mercado, sendo uma de origem chinesa produzida a partir de uma bauxita diaspórica e outra de origem guianesa produzida a partir de uma bauxita gibbsítica.

- **Análise Química**

Para a determinação da química das amostras foi utilizado equipamento de fluorescência de raios-x da empresa Panalytical a partir de pastilhas fundidas por tetraborato de lítio. A análise é feita para a determinação dos 10 principais óxidos com limite de detecção de 0,1% e 0,01% a depender do óxido analisado.

- **Análise Termodinâmica no FactSage**

A partir dos teores dos principais óxidos de cada amostra determinado por fluorescência de raios-x foi então realizada uma análise termodinâmica em simulação computacional para determinar as fases estáveis esperadas nas temperaturas de sinterização propostas.

- **Análise Mineralógica**

A mineralogia foi determinada por ensaio de difração de raios-X realizado em difratômetro da marca Bruker modelo D8 Advance Eco, com radiação $K\alpha$ Cu operando à 25 mA e 40 kV. O difratômetro opera em uma geometria Bragg-Brentano θ - θ , com diâmetro do goniômetro de 250mm. O equipamento possui um detector de alta velocidade com discriminador de energia que elimina a necessidade de uso de monocromador.

A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. A quantificação das mesmas foi efetuada pelo método de Rietveld utilizando-se as estruturas cristalinas do ICSD.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura**

As amostras foram submetidas a uma análise de microscopia eletrônica de varredura para melhor identificação de suas fases mineralógicas e a morfologia de sua estrutura cristalina. O ensaio foi conduzido em um equipamento da marca Philips, modelo XL-30 FEG (Field Emission Gun) de resolução nanométrica.

- **Porosidade e Densidade Aparente**

Para a determinar a densidade aparente foi utilizado o método baseado no princípio do empuxo de Arquimedes. Cinco corpos de prova para cada conjunto de sinterização/moagem/prensagem foram analisados. Considerando que este trabalho irá avaliar a densidade de pastilhas sinterizadas, foi realizado o ensaio com água como meio imersivo tendo em vista a impossibilidade de reidratação deste material.

A densidade aparente foi obtida conforme procedimento indicado na norma ABNT NBR 8592 e seguindo as equações abaixo:

$$V_a = \frac{mu - mi}{Dl} \quad (1)$$

$$Da = \frac{ms}{V_a} \quad (2)$$

$$Pa = \frac{mu - ms}{Dl \times V_a} \times 100 \quad (3)$$

Onde V_a é o volume aparente expresso em cm^3 , mu a massa úmida, mi massa imersa, ms massa seca, Dl densidade do líquido em g/cm^3 sendo considerado água foi utilizado $1,0 \text{ g}/\text{cm}^3$, Da a densidade aparente expressa em g/cm^3 e por fim Pa a porosidade aparente.

- **Densidade Real das Amostras de Bancada**

A densidade real das amostras foi determinada por picnometria de hélio. O método é baseado no princípio deslocamento do gás de hélio ao preencher todos os poros livres no material refratário, dessa forma sendo possível calcular qual a porosidade aberta total do material e a sua densidade real. Para tal

processo foi utilizado o picnômetro de gás hélio Micromeritics AccuPyc 1330 e balança analítica de precisão de 0,0001 g.

- **Determinação de Porosidade e Tamanho de Poros para o Grão de Agregado Refratário**

Foi utilizado o método de isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Foi realizado um pré-tratamento da amostra a 150°C por 4 horas sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. O ensaio foi realizado utilizando-se o equipamento Quantachrome Nova 2000e.

4.2 Produção Corpos de Prova de Refratários

Os melhores dados de processo, determinados pelos ensaios de bancada, foram utilizados para escolher os parâmetros aplicados em escala piloto. Para a escala piloto, foi produzido o volume necessário para a produção dos corpos de prova do agregado refratário com a amostra de BAUXITA C-90 BF previamente analisada em bancada, o produto foi denominado BAUTEK R-90. Juntamente com os corpos de prova feitos a partir da BAUTEK R-90 também foram produzidos corpos de prova a partir da bauxita chinesa denominada BX-CH 90 e da bauxita guianesa denominada BX RASC.

4.2.1 Produção Piloto BAUTEK R-90

- **Calcinação das Amostras Piloto**

A bauxita gibbsítica foi calcinada a 1200°C com tempo de residência de 90 minutos em calcinador rotativo industrial em ar atmosférico. Posteriormente foi cominuída em moinho de martelo para adequar ao tamanho -2,0 mm, sendo a granulometria exigida para a separação magnética industrial.

- **Separação Magnética das Amostras Industriais**

A amostra calcinada industrialmente e já abaixo de 2,0mm foi direcionada para um separador magnético de rolos da marca INBRAS, modelo RE-30/04-2, para ser beneficiado em duas etapas sendo uma rougher e outra cleaner. O produto desmagnetizado é denominado conforme os testes de bancada BAUXITA C-90 BF.

O produto BAUXITA C-90 devido ao elevado teor de ferro, fora dos padrões de mercado, não terá o estudo continuado sendo apenas a amostra desmagnetizada utilizada para os ensaios em escala piloto.

- **Moagem Amostras Industriais**

Após desmagnetização a BAUXITA C-90 BF foi moída em moinho pendular tipo “Raymond” com especificação granulométrica determinada pelos ensaios de bancada prévios. A granulometria adotada foi do material passante na malha de 0,150 mm (100 mesh). O controle de processo foi feito pelo ajuste no aéro classificador e confirmado por peneiramento em ROTAP na peneira de controle determinada.

- **Mistura e Prensagem Amostras Industriais**

O material em pó de cada uma das duas amostras foi então preparado para a prensagem através de misturador planetário de alta intensidade, onde foi adequada a sua umidade e a adição dos aditivos devidos, utilizando o mesmo processo determinado em escala de bancada anterior.

Após condicionamento da massa cerâmica o material foi levado para a prensagem por prensa uniaxial com corpos prensados de dimensão similar aos briquetes industriais, sendo 25 mm de diâmetro por 30 mm de comprimento. Para a prensagem foi utilizado a mesma pressão de trabalho determinada pelos ensaios de bancada, sendo ela de 80 MPa.

- **Sinterização Amostras Industriais**

Os corpos prensados conformados foram sinterizados em forno a gás a 1650°C com um patamar de 1,5 h, conforme visto na Figura 4-2.



Figura 4-2: Sinterização BAUTEK R-90 escala piloto

As amostras de BAUTEK R-90, após a sinterização, juntamente com as amostras BX-CH 90 e BX RASC, foram caracterizadas seguindo os mesmos procedimentos das amostras de bancada. Esses procedimentos incluíram análise por fluorescência de raios-X, difração de raios-X com refinamento de Rietveld, medições de porosidade e densidade aparente.

4.2.2 Produção dos Corpos de Prova

Para a produção dos corpos de prova as amostras granel dos 3 materiais utilizados foram cominuídos em britador de mandíbulas de laboratório e então peneiradas em peneira ROTAP para classificação conforme a Tabela 4-3. Para a fração mais fina o material foi moído em moinho pulverizador e sua granulometria controlada também por peneiramento posterior na peneira de 200# (0,075mm).

Tabela 4-3: Granulometria agregados refratários

<i>Fração Granulométrica (em mesh)</i>	<i>Fração Granulométrica (mm)</i>
-4# + 8#	-4,75mm + 2,38mm
-8# + 20#	-2,38mm + 0,853mm
-20#	-0,853mm
-200#	-0,075mm

A formulação do corpo de prova foi determinada conforme a composição padrão do refratário, que contém 88% de Al_2O_3 , conforme apresentado na Tabela 4-4 abaixo. Como ligante para o corpo de prova, utilizou-se uma argila refratária plástica, que possui 60% de Al_2O_3 em sua composição, o material ligante e a composição foram as mesmas para os três corpos de prova, tendo somente a variação do agregado refratário utilizado.

Tabela 4-4: Formulação corpo de prova

<i>Produto</i>	<i>Granulometria (mm)</i>	<i>% em massa</i>
Bauxita Refratária	-4,75mm + 2,38mm	15%
Bauxita Refratária	-2,38mm + 0,853mm	25%
Bauxita Refratária	-0,853mm	20%
Bauxita Refratária	-0,075mm	34%
Argila Refratária 60%	-0,075mm	6%

Os corpos de prova então foram prensados já no formato adequado para os estudos termomecânicos subsequentes sendo esses formatos os seguintes:

- Formato cilíndrico com 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura para o ensaio de refratariedade sob carga.
- Formato de bloco retangular com 150 mm de comprimento e 25 mm de espessura.



Figura 4-3: Sinterização corpos de prova para os ensaios termomecânicos

Os corpos de prova foram então queimados em forno de bancada, conforme Figura 4-3, com aquecimento por resistência elétrica, com capacidade de até 1700°C. A sinterização foi conduzida da seguinte maneira: taxa de aquecimento de 2°C/min, tempo de patamar de 300 min e resfriamento realizado conforme o tempo de resfriamento natural do forno. A temperatura de sinterização utilizada foi de 1500°C.

4.3 Análise das Propriedades Termomecânicas da Bauxita Refratária Produzida

Para determinar as propriedades termomecânicas dos corpos de prova estudados, foram realizados ensaios de refratariedade sob carga, módulo de ruptura a quente e módulo elástico a quente. Os corpos de prova também passaram por caracterização tecnológica, seguindo os procedimentos das amostras de bancada, que incluíram análises por fluorescência de raios-X e difração de raios-X com refinamento pelo método de Rietveld. Adicionalmente, as composições foram analisadas através de simulação termodinâmica utilizando o software FactSage.

4.3.1 Determinação da Refratariedade Sob Carga dos Corpos de Prova

Para o teste de refratariedade sob carga foi utilizado o equipamento NETZCH. Um corpo de prova é submetido ao aquecimento com uma pressão constante de 0,2 MPa e a sua deformação é medida em função do tempo e da temperatura ao longo do ensaio.

O corpo de prova preparado possui as seguintes dimensões: 50 mm de diâmetro externo, 10 mm de diâmetro interno e 50 mm de altura.

Para a realização do teste o corpo de prova é aquecido e a deformação do mesmo monitorada por um sistema eletrônico de alta precisão. Para medir a expansão do corpo de prova, são utilizados espaçadores de alumina densa nas faces paralelas da amostra. O espaçador inferior tem uma cavidade interna igual à do corpo de prova e o superior serve como suporte para o extensômetro. Uma imagem que ilustra essa montagem é fornecida abaixo.

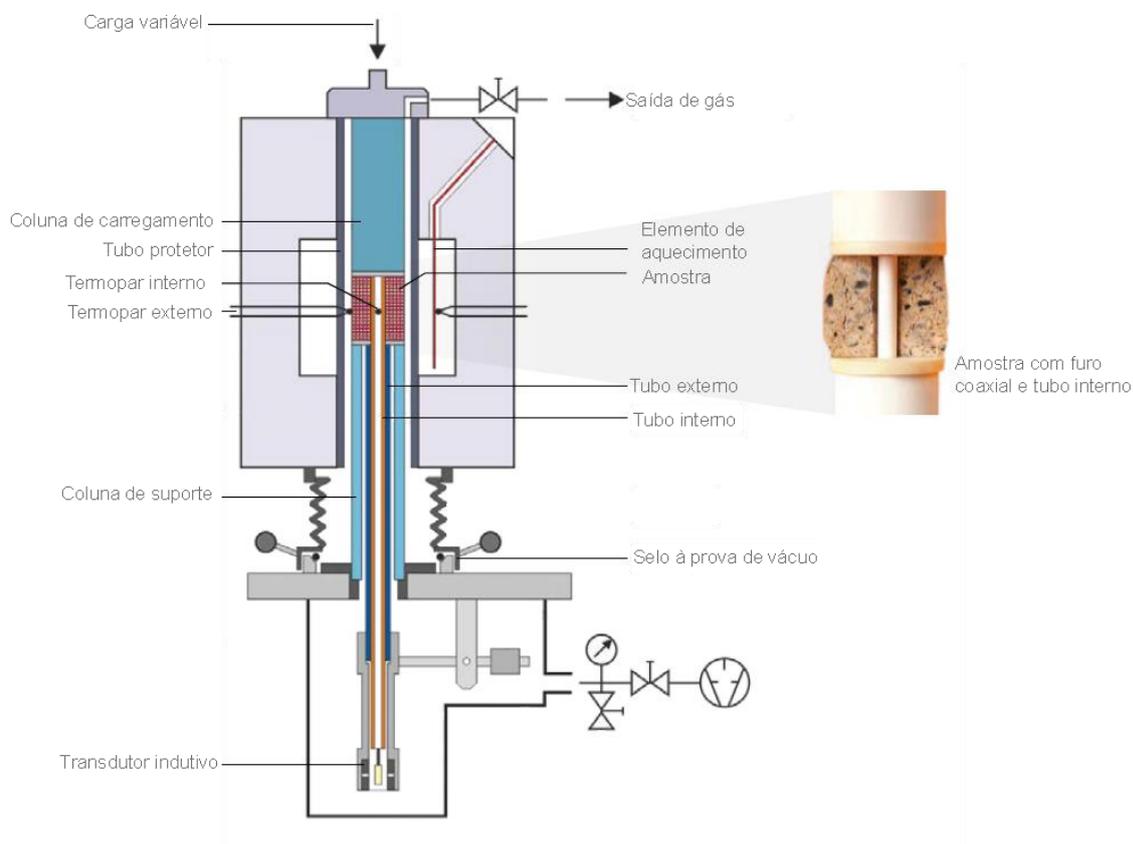


Figura 4-4: Esquema de montagem do corpo de prova para o ensaio de refratariedade sob carga.[27]

4.3.2 Determinação do Módulo de Ruptura a Quente dos Corpos de Prova

O ensaio de MRQ – Módulo de Ruptura a Quente é realizado para determinar a influência dos macros defeitos, poros, microtrincas e contornos de grão do material refratário, seguindo a norma ABNT NBR 9642.

$$\sigma_t = \frac{3}{2} \left[\frac{P_{max} * l}{bh^2} \right] \quad (4)$$

onde

P_{max} = carregamento máximo sofrido pelo corpo (N)

b = largura do corpo em relação aos apoios (mm)

h = altura do corpo (espessura) em relação aos apoios (mm)

l = comprimento entre os dois apoios (mm)

σ_t = tensão de fratura ou módulo de ruptura (MPa)

A Figura 4-5 demonstra esquematicamente o ensaio de forma simplificada. Um corpo de prova retangular é apoiado sobre dois pontos fixos, ao longo de seu comprimento, e uma carga é aplicada a uma taxa constante por um terceiro ponto na face oposta ao apoio.

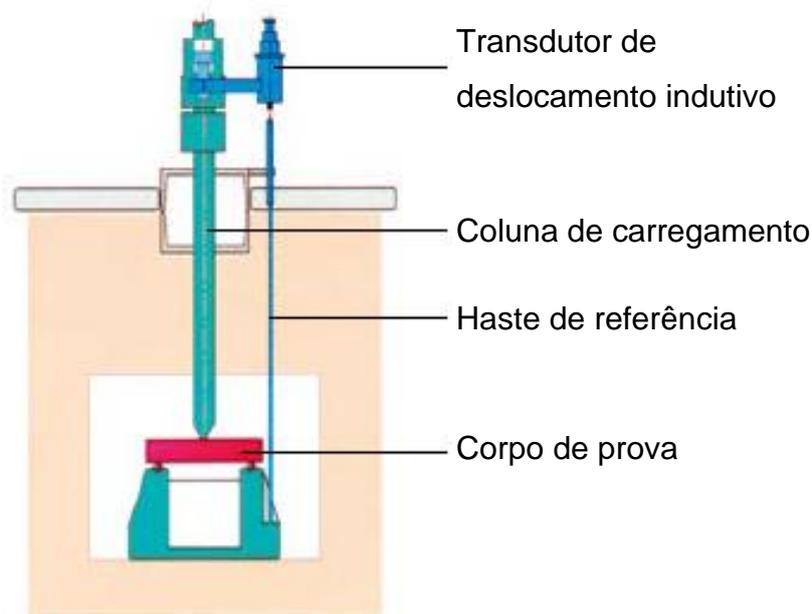


Figura 4-5: Esquema simplificado do ensaio de módulo de ruptura por flexão em três pontos.[27]

Os corpos de prova foram produzidos através de prensagem uniaxial seguindo o mesmo parâmetro definido na produção do agregado refratário BAUTEK R-90. Cada barra prensada foi em seguida retificada para atingir as dimensões necessárias para o ensaio.

Para o módulo de ruptura, foi realizado o ensaio dentro de equipamento apropriado para tal onde a amostra foi aquecida a 1450°C e realizado uma carga de 0,5 N/s.

4.3.3 Determinação do Módulo Elástico a Quente dos Corpos de Prova

O método de medição do módulo elástico a quente é realizado por meio do teste de ecografia em modo de barra longa ultrassônica. Este procedimento envolve amostras prismáticas cujas dimensões laterais são pequenas comparadas ao comprimento de onda das vibrações ultrassônicas, que operam a uma frequência de cerca de 150 kHz. Durante o teste, o módulo elástico é avaliado dinamicamente conforme a temperatura varia durante dois ciclos térmicos em atmosfera oxidante, utilizando um transdutor de barra de níquel ferromagnético que emite um pulso ultrassônico através de um guia de onda de alumina. Na Figura 4-6 é possível verificar o esquema de como é realizada a medição do módulo elástico em alta temperatura e a equação abaixo onde temos a relação entre a medição entre dois ecos (t) sendo relacionada com a velocidade de onda e o módulo elástico (E) do material, onde L e ρ são o comprimento e a densidade do material respectivamente.[28]

Linha Ultrassônica

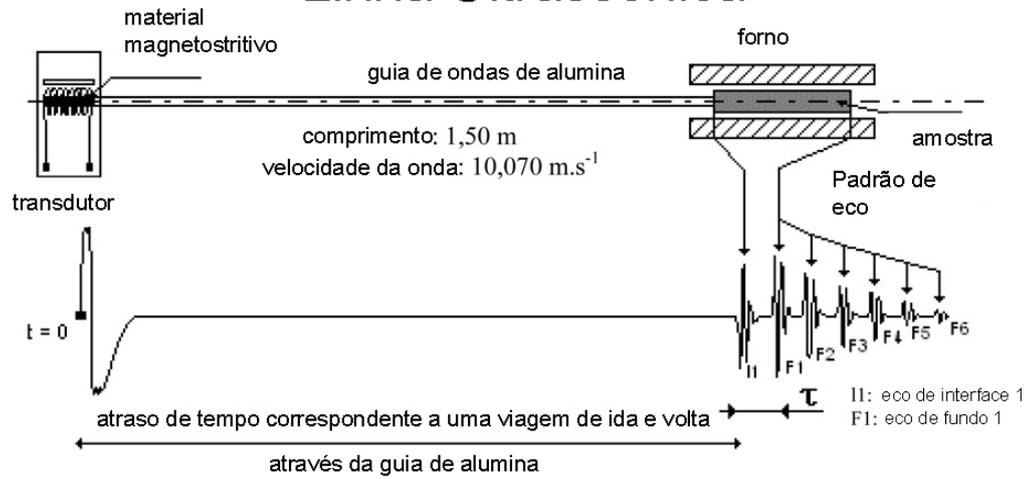


Figura 4-6: Medição ultrassônica do módulo de elasticidade em alta temperatura[28]

$$E = \rho \left(\frac{2L}{t} \right)^2$$

O experimento foi conduzido considerando um ciclo térmico entre 30 e 1500°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Produção e Caracterização Bauxita Refratária BAUTEK R-90 em Escala de Bancada

Inicialmente para a produção da bauxita refratária BAUTEK R-90 foi realizado o beneficiamento mineral a partir do minério fornecido pela Bautek Minerais Industriais, BAUXITA C-90. A partir do minério fornecido foram geradas duas amostras com a química presente na tabela abaixo:

Tabela 5-1: Análise química minério beneficiado

<i>Amostra</i>	<i>Al₂O₃ %</i>	<i>Fe₂O₃ %</i>	<i>SiO₂ %</i>	<i>TiO₂ %</i>	<i>CaO %</i>	<i>K₂O %</i>	<i>LOI %</i>
BAUXITA C-90	91,70	5,01	3,30	0,39	0,08	0,08	0,67
BAUXITA C-90 BF	93,00	2,54	3,04	0,28	0,07	0,07	0,72

Para a matéria prima BAUXITA C-90 BF, a qual passou por processamento de separação magnética a seco de alta intensidade houve uma redução considerável no teor de Fe₂O₃ em relação a BAUXITA C-90 demonstrando uma maior afinidade com as especificações de mercado onde o teor de Fe₂O₃ é um dos principais limitantes para o agregado refratário de bauxita refratária, sendo considerado um valor máximo de 2,5%. [14]

Considerando na sequência a análise termodinâmica feita no software FactSage presente na

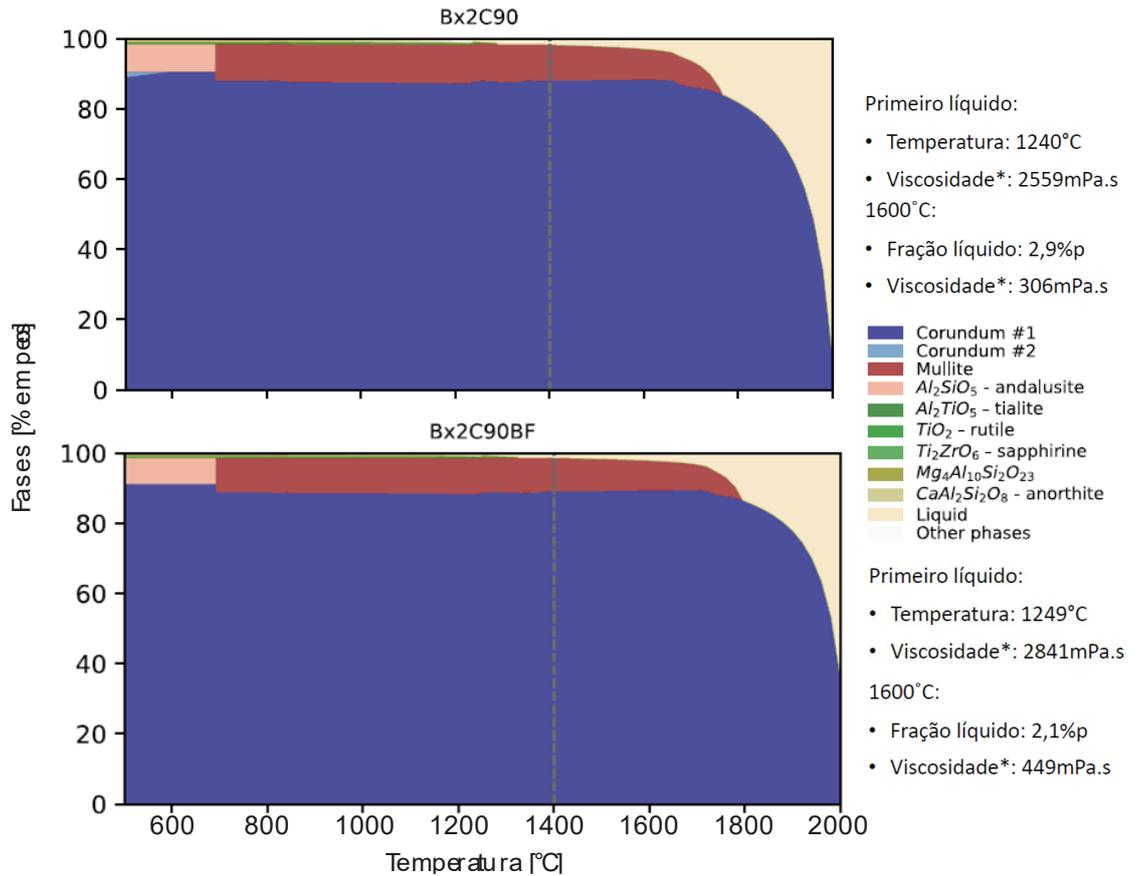


Figura 5-1 baseada a partir dos teores químicos presentes em ambas as amostras, temos que para ambos os teores químicos a presença de fase líquida e as fases geradas são similares em alta temperatura (1600°C), tendo uma geração teórica de fase líquida de 2,9% e 2,1% respectivamente para BAUXITA C-90 e BAUXITA C-90 BF, dessa forma ambas as amostras devem possuir comportamento similar no processo de sinterização.

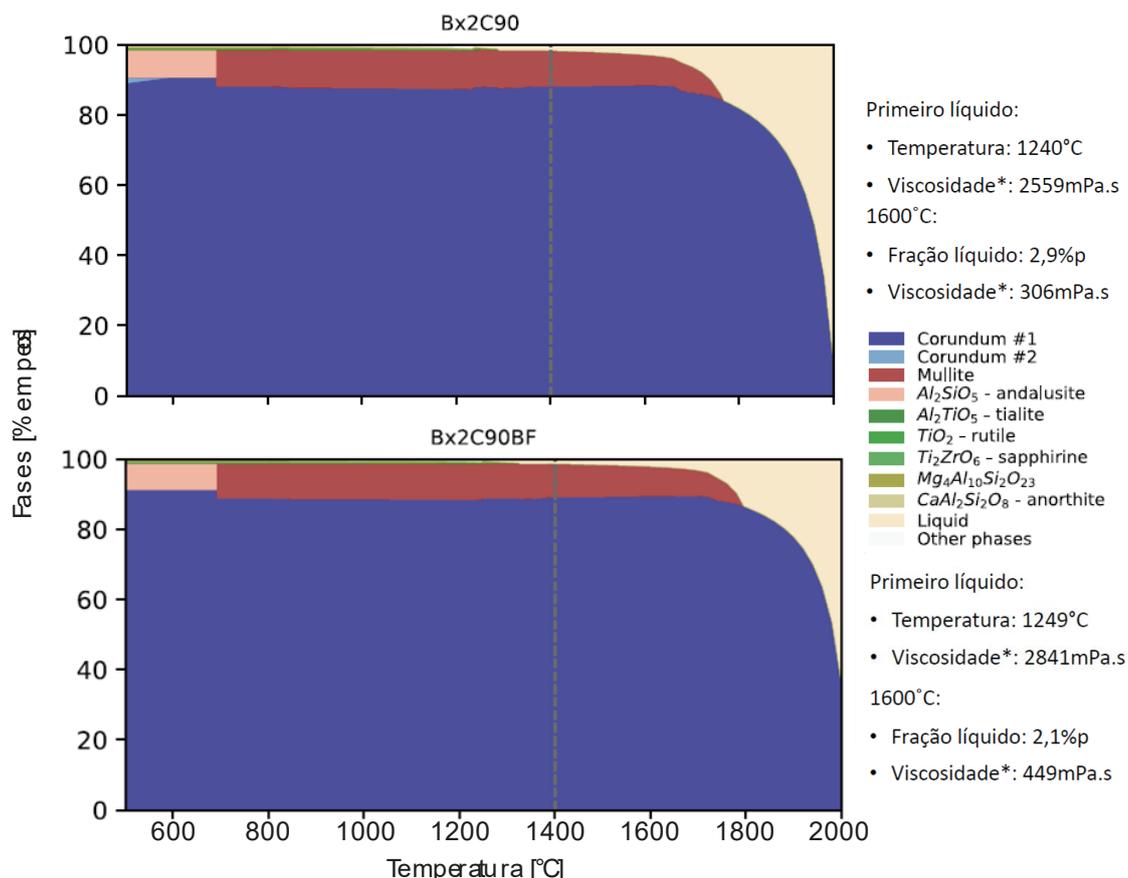


Figura 5-1: Perfis Termodinâmicos de Amostras Simuladas no factsage para Sinterização

Considerando a baixa concentração de fase líquida a 1600°C, em ambas as amostras, a sinterização por estado sólido se mostrou a abordagem mais adequada. Sendo a concentração de fase líquida não significativa para promover a diminuição da temperatura resultante da sinterização de fase líquida. Em contrapartida, na sinterização por estado sólido, a densificação ocorre inteiramente no estado sólido através de mecanismos difusionais em fase sólida. Apesar de a sinterização por fase líquida ocorrer a temperaturas mais baixas e produzir materiais mais densos, a sinterização por estado sólido preserva melhor as propriedades refratárias e estruturais do material, sendo ideal para bauxita refratária produzida nesse estudo e condizente com os melhores resultados vistos por CABALLERO et al.

Para os ensaios práticos em escala de bancada presente na Figura 5-2 inicialmente foram realizadas queimas a 1500°C com pressão de 20 MPa não sendo possível atingir padrão de densidade adequado, dessa forma foram

realizados mais testes de queima a 1600°C com pressões de 40 e 80 MPa, onde as amostras demonstraram uma melhor densificação. Ambas as amostras obtiveram resultados similares sendo os melhores resultados obtidos com uma prensagem de 80MPa, atingindo valores próximos aos padrões de mercado acima de 3,2 g/cm³. Para as queimas com resultados inferiores a 2,3 g/cm³, considerados outliers, na figura abaixo, podemos entender que houve falha no processo de conformação e sinterização do corpo sinterizado levando assim a uma baixa densidade dos dois testes.

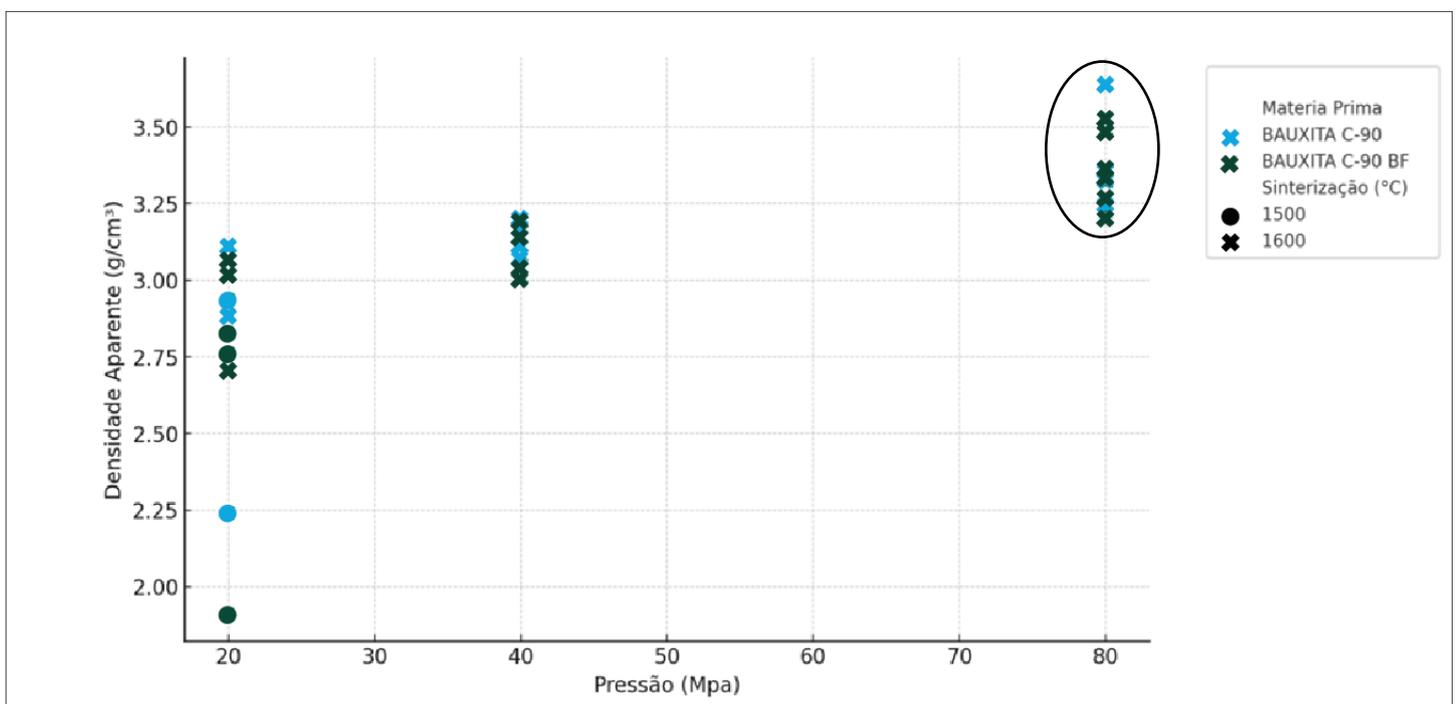


Figura 5-2: Distribuição da densidade aparente do agregado sinterizado pela variação dos parâmetros de produção (temperatura de sinterização e pressão de conformação).

Considerando o teor de Fe₂O₃ ideal para o mercado abaixo de 3%, sendo ideal próximo a 2,5%, e a sinterização similar para ambos os produtos é adotado apenas a BAUXITA C-90 BF para dar seguimento ao estudo.

Considerando apenas a BAUXITA C-90 BF e as variações presentes na Figura 5-3 nota-se que com o acréscimo da pressão de compactação no gráfico A há um aumento linear na densidade aparente do material, com os melhores

resultados sendo atingidos com a pressão de 80MPa, já o gráfico B demonstra que a redução da da granulometria de moagem de 0,150 mm para 0,075 mm não atingiu uma variação significativa, demonstrando uma linearidade da densidade aparente nas diferentes granulometrias de moagem. Conforme visto pela simulação no FactSage anterior mesmo a 1600°C a fase líquida tem pouca influência na sinterização tendo a densificação a verde com uma maior pressão maior efeito na densidade do agregado.

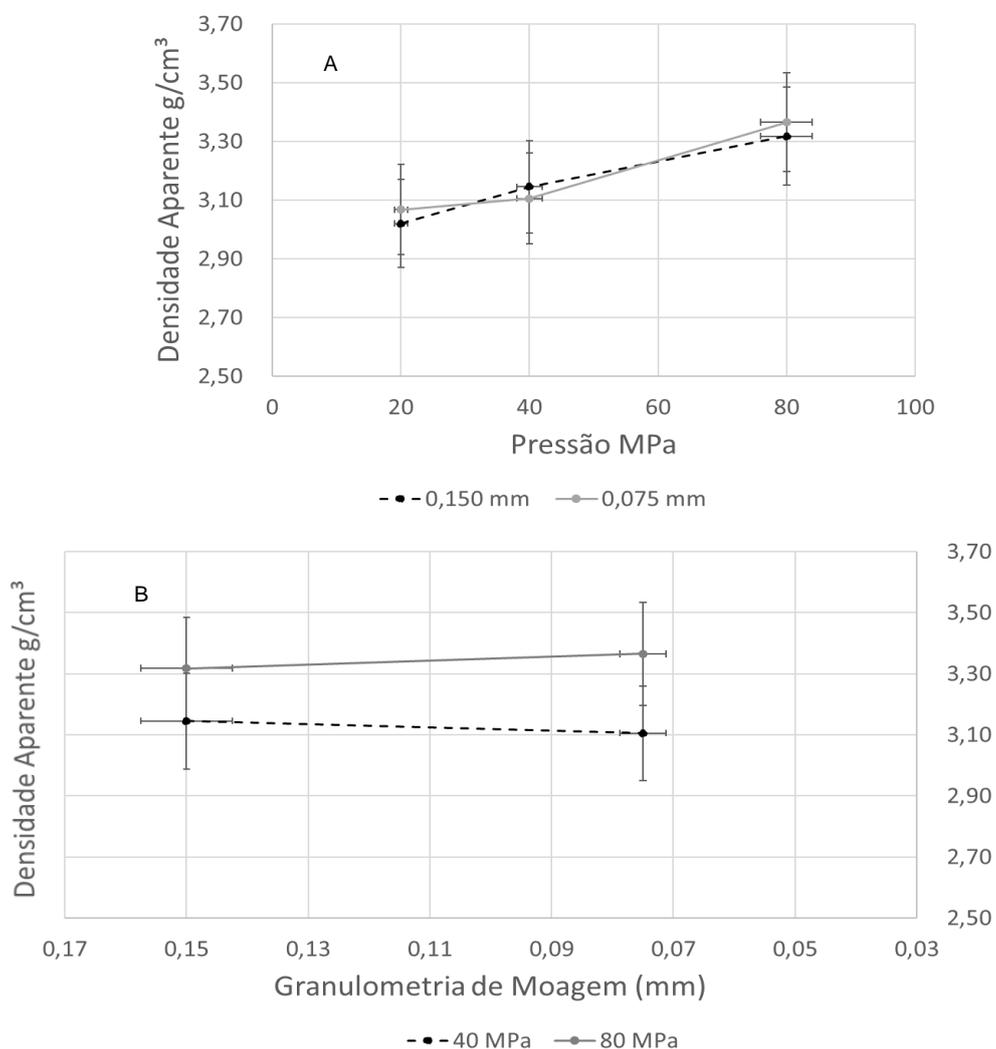


Figura 5-3: Influência da Pressão de Compactação e Granulometria na Densidade Aparente de Bauxita Refratária (A) densidade aparente pela variação de pressão; (B) densidade aparente pela variação de moagem.

A Figura 5-4 apresenta a correlação de Pearson entre a densidade aparente e porosidade aparente do material, indicando uma correlação de -0,95 demonstrando grande linearidade dos dados, onde o aumento da densidade está diretamente relacionado ao decréscimo da porosidade, dessa forma pode-se determinar estatisticamente através de regressão linear a partir das propriedades de processo adotadas a melhor rota de processo para a produção da bauxita refratária com o menor custo de produção.

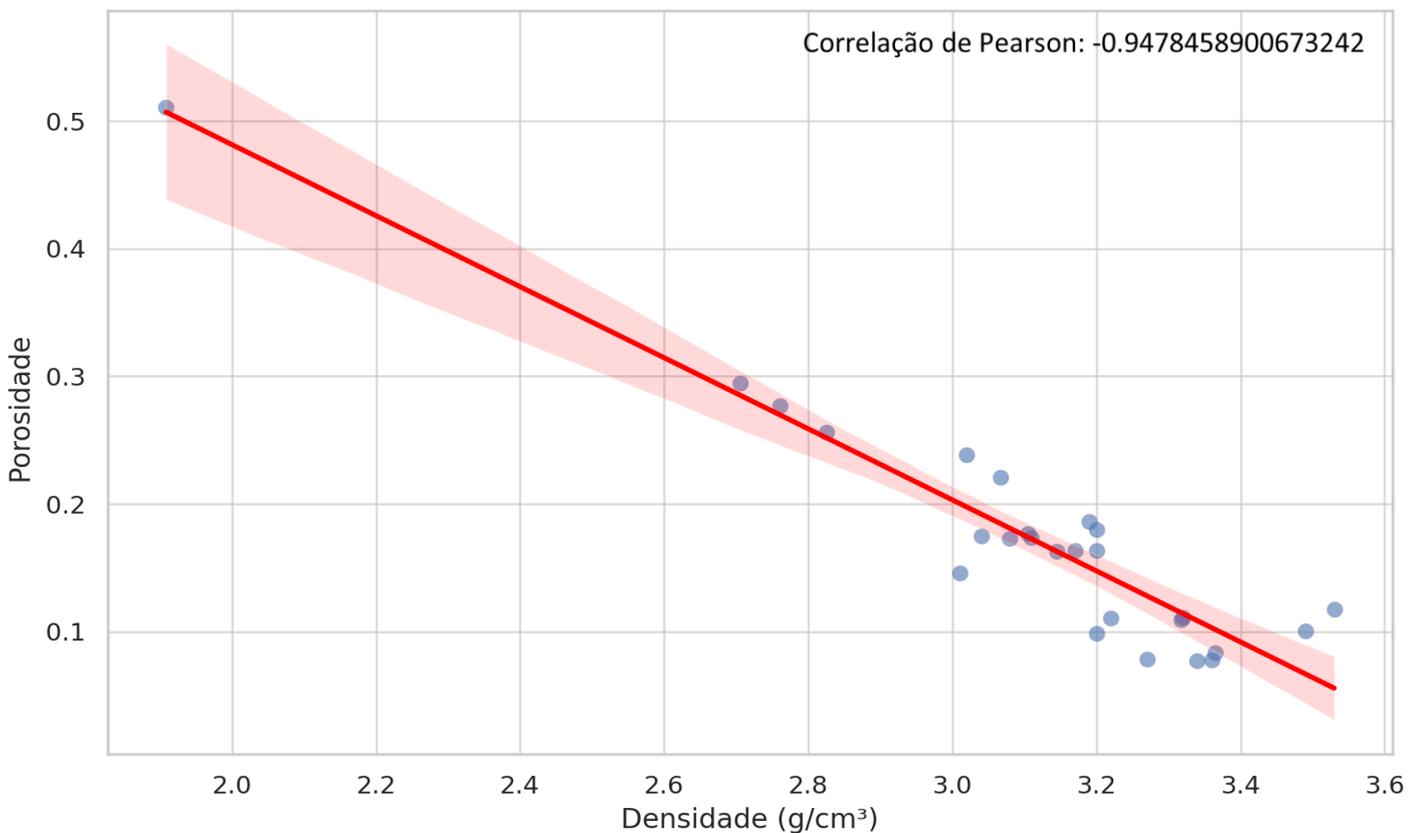


Figura 5-4: Relação entre densidade e porosidade em BAUXITA C-90
BF

Considerando as correlações de cada propriedade com a porosidade do material nos testes realizados temos as regressões lineares presentes na Figura 5-5 que em conjunto pode-se deduzir a equação de correlação conjunta abaixo:

$$Porosidade(\%) = 1,723 - 0,00179 \times P + 0,08043 \times M - 0,00093 \times T$$

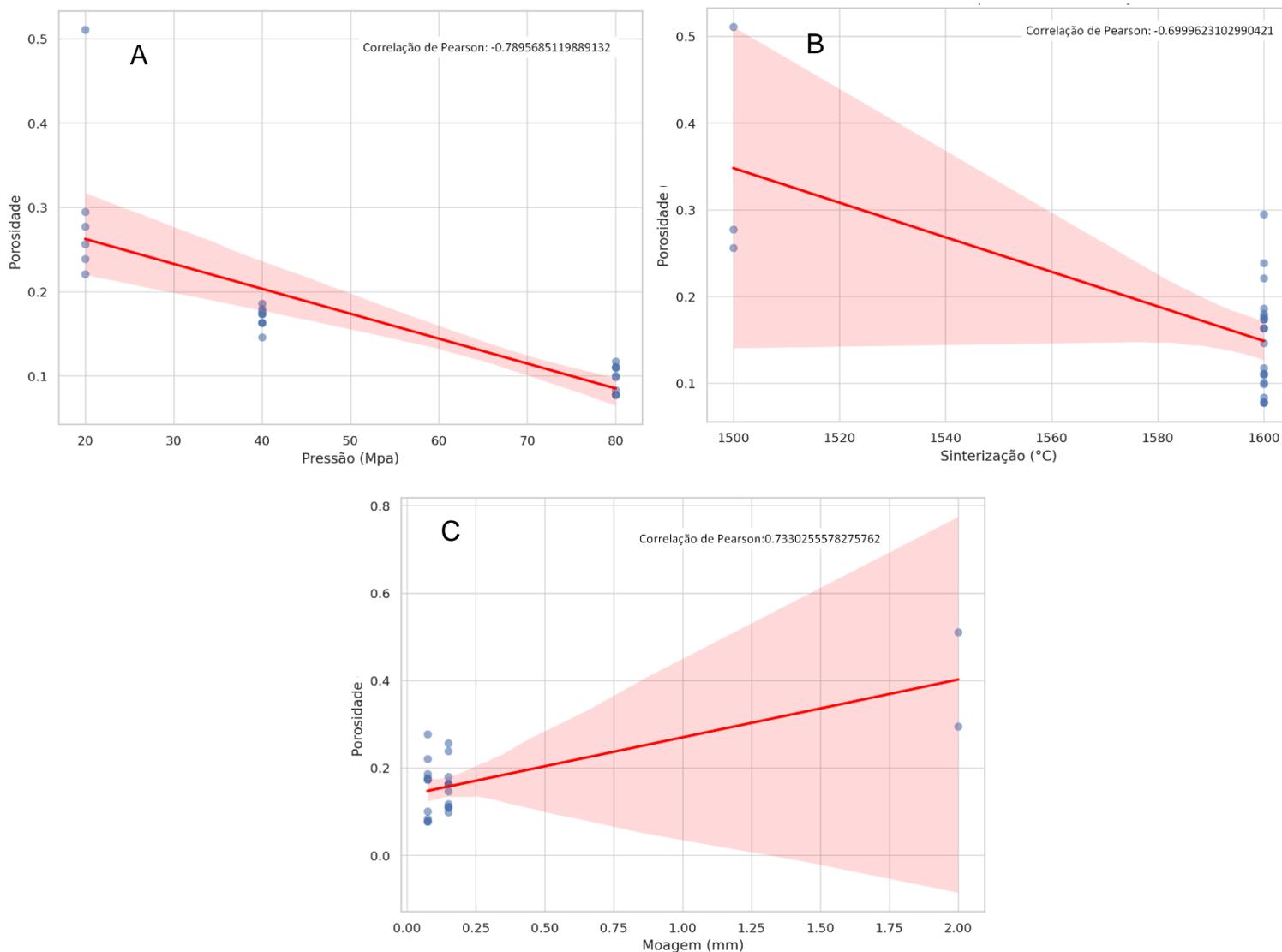


Figura 5-5: Correlação das variáveis de processo em relação a porosidade (A) Porosidade x Pressão; (B) Porosidade x Temperatura de sinterização; (C) Porosidade x Granulometria de moagem.

A correlação entre os valores reais de porosidade e os valores previstos pela regressão linear múltipla entre os gráficos A, B e C é de aproximadamente 0,966. Indicando uma correlação forte, sugerindo que o modelo de regressão linear múltipla está bem ajustado aos dados. A partir da equação de regressão linear múltipla e considerando os parâmetros de menor custo industrial propostos, temos que para atingir uma porosidade alvo menor do que 12% e típica de 10% temos a tabela abaixo:

Tabela 5-2: Aplicação regressão linear múltipla para parâmetros de processo ideal.

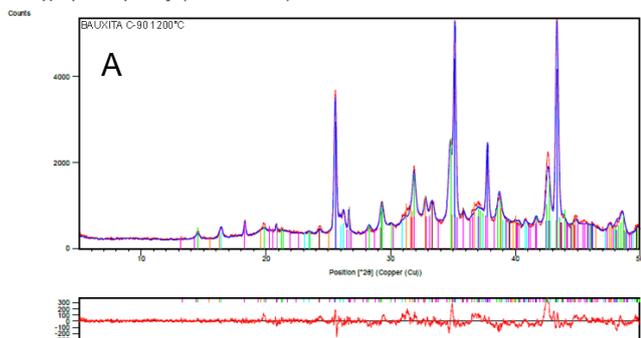
Pressão (MPa)	Moagem (mm)	Temperatura Sinterização (°C)	Porosidade (%)
80	0,15	1600	10,39%

Para confirmar os dados obtidos na simulação termodinâmica com o software FactSage, foram realizadas análises de difração de raios-X nas amostras BAUXITA C-90 e BAUXITA C-90 BF, conforme apresentado na Figura 5-6. As amostras foram inicialmente calcinadas a 1200°C e posteriormente submetidas a uma nova análise após sinterização a 1600°C. Esse processo permitiu observar um aumento na formação de mulita em ambas as amostras. A BAUXITA C-90 apresentou inicialmente 8% em peso de mulita a 1200°C, valor que aumentou para 12% após a sinterização. Já a BAUXITA C-90 BF exibiu 9% em peso de mulita a 1200°C, alcançando 14% após sinterização. Este aumento é atribuído à formação de mulita secundária, resultante da maior difusão de alumina-alfa na fase líquida e subsequente precipitação de mulita, conforme descrito por Pascoal et. al [11], que constataram que a formação intensificada de mulita em bauxitas gibbsíticas ocorre próxima à temperatura de 1500°C.

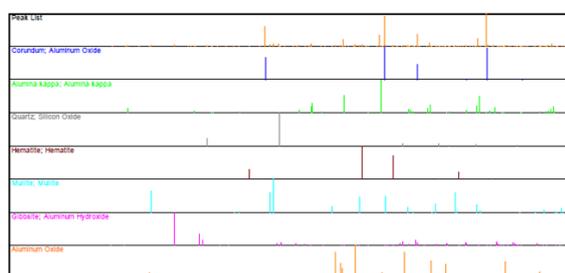
Também foi possível observar o efeito da substituição iônica de íons de ferro na composição da alumina-alfa e da mulita nas amostras, conforme indicado pela simulação termodinâmica. Na BAUXITA C-90 calcinada a 1200°C, constatou-se a formação de hematita, representando 2% em massa de sua composição. No entanto, após a sinterização a 1600°C, o material apresentou apenas alumina-alfa e mulita. Por outro lado, a BAUXITA C-90 BF, que teve o teor de Fe_2O_3 reduzido previamente por separação magnética, não mostrou fases livres de ferro em nenhuma das duas temperaturas analisadas.[14], [23]

ICDD	Mineral / Composto	Fórmula Química	% Estimada
01-071-1123	Corindon (romboédrico)	Al_2O_3	54
98-006-6808	Óxido de alumínio (ortorrômbico)	Al_2O_3	31
98-004-8815	Mullita	$Al(Al_{0,83}Si_{1,09}O_{4,85})$	8
01-086-1410	Óxido de alumínio (monoclinico)	Al_2O_3	4
98-004-6519	Hematita	Fe_2O_3	2
01-083-0539	Quartzto	SiO_2	1
01-070-2038	Gibbsita	$Al(OH)_3$	pp

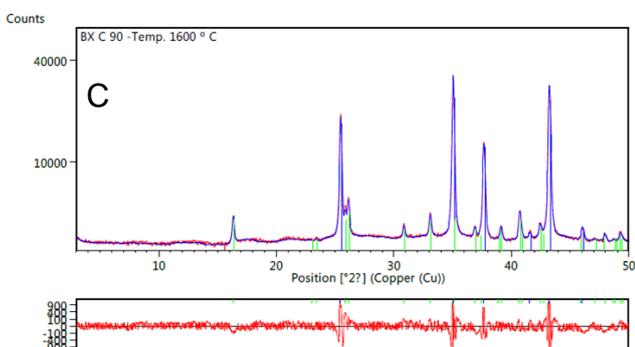
Nota: pp = possível presença (teor inferior a 1%)



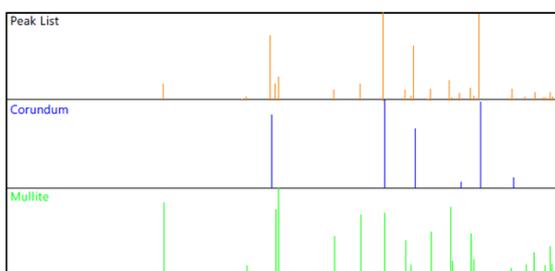
FASES IDENTIFICADAS



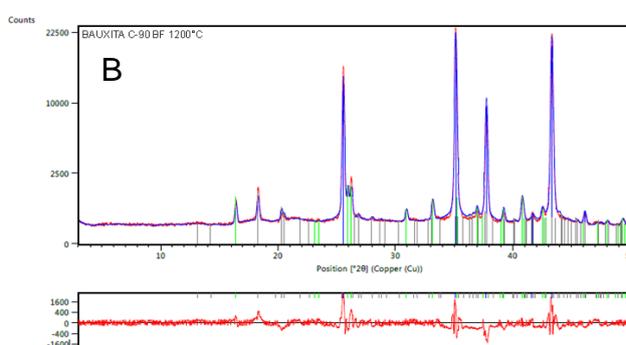
ICDD	Mineral	Fórmula Química	% Estimada
01-071-1123	Corindon (romboédrico)	Al_2O_3	88
98-002-8304	Mullita	$Al_2(Al_{2,8}Si_{1,2})O_{9,6}$	12



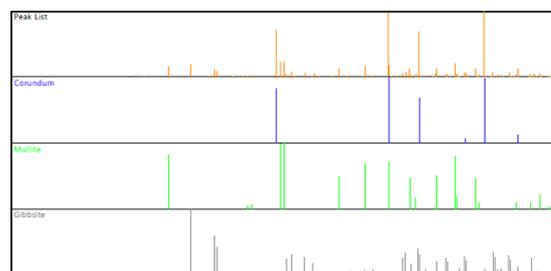
FASES IDENTIFICADAS



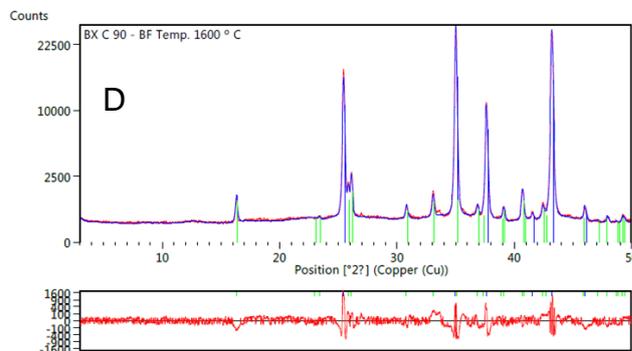
ICDD	Mineral	Fórmula Química	% Estimada
01-071-1123	Corindon (romboédrico)	Al_2O_3	88
98-008-0498	Mullita	$Al_{4,88}Si_{1,32}O_{9,66}$	9
01-070-2038	Gibbsita	$Al(OH)_3$	3



FASES IDENTIFICADAS



ICDD	Mineral	Fórmula Química	% Estimada
01-071-1123	Corindon (romboédrico)	Al_2O_3	86
98-002-8304	Mullita	$Al_2(Al_{2,8}Si_{1,2})O_{9,6}$	14



FASES IDENTIFICADAS

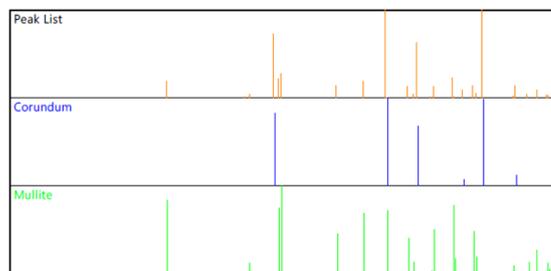


Figura 5-6: Análises DRX amostras [A] Bauxita C-90 1200°C; [B] Bauxita C-90 BF 1200°C; [C] Bauxita C-90 1600°C; [D] Bauxita C-90 BF 1600°C

Como confirmação dos dados vistos nas análises de DRX foi então realizado um ensaio de microscopia eletrônica de varredura que constatou as mesmas fases vistas, coríndon e mulita, presentes na microestrutura do material sinterizado, conforme Figura 5-7.

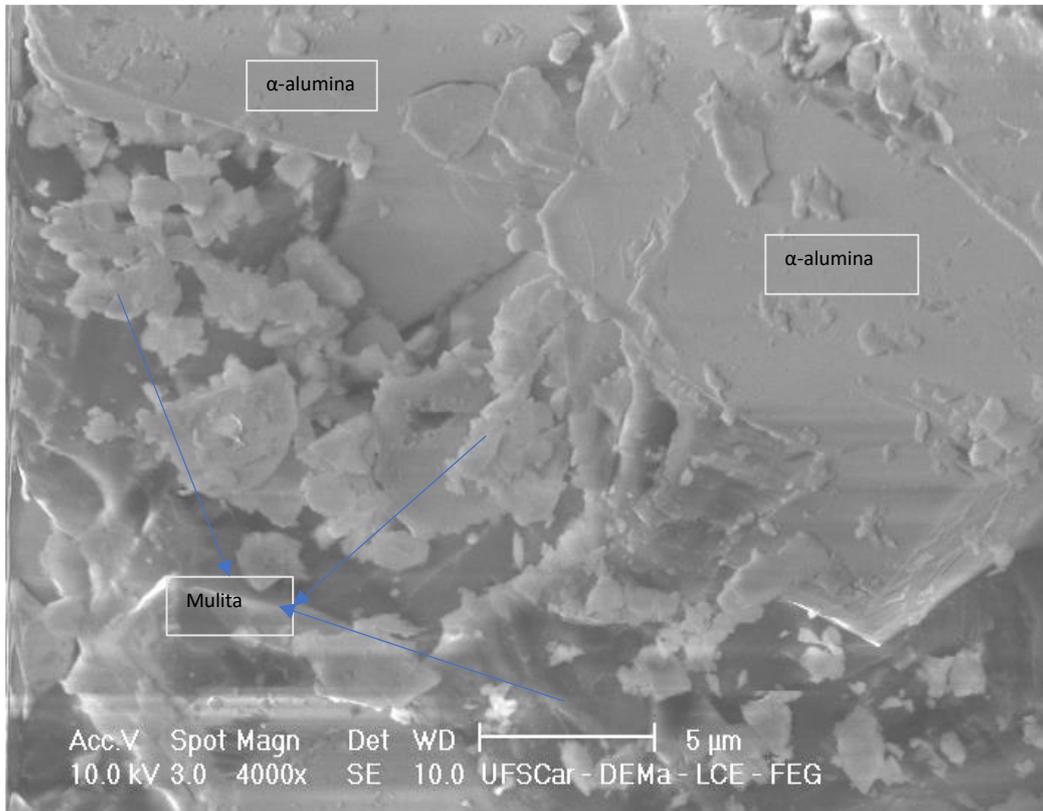


Figura 5-7: Microscopia Eletrônica de Varredura de amostra de BAUTEK R-90

Finalizando a produção em escala de bancada e a caracterização do material sinterizado ficou determinada a seguinte rota de produção para o agregado refratário produzido com a bauxita da mina de Barro Alto – GO:

- Matéria-prima: BAUXITA C90 BF
- Temperatura calcinação: 1200°C
- Granulometria de moagem industrial: 90% passante em 0,150 mm.
- Pressão de conformação: 80 MPa
- Temperatura de sinterização: 1600°C
- Produto: BAUTEK R-90.

5.2 Comparativo Caracterização Entre Amostras de Mercado e BAUTEK R-90

Para o comparativo entre o agregado refratário produzido neste estudo e as principais amostras de mercado sendo a BAUXITA RASC, proveniente das Guianas, e a BAUXITA CH 90, proveniente da China, tiveram a sua análise química por fluorescência de raios-X conforme abaixo:

Tabela 5-3: FRX amostras comparativas de mercado e BAUTEK R-90

<i>Amostra</i>	<i>Al₂O₃ %</i>	<i>Fe₂O₃ %</i>	<i>SiO₂ %</i>	<i>TiO₂ %</i>	<i>CaO %</i>	<i>K₂O %</i>	<i>LOI %</i>
BAUTEK R-90	93,00	2,54	3,04	0,28	0,07	0,07	0,72
BX RASC	89,7	1,57	4,84	3,47	0,02	0,01	0,09
BX CH 90	86,7	2,01	4,62	3,48	0,36	0,26	0,05

A tabela **Erro! Fonte de referência não encontrada.** demonstra os teores dos três agregados que foram analisados. Em relação aos teores apresentados temos que a BAUTEK R-90 apresentou o maior teor de Al₂O₃ e Fe₂O₃ das amostras analisadas com uma baixa presença de TiO₂, já a BX RASC apresentou teor de Al₂O₃ intermediário, porém com teores de Fe₂O₃ menores do que a BAUTEK R-90, entretanto com grande presença de TiO₂ em sua composição. Já a BX CH 90 apresentou o pior teor de Al₂O₃ com um teor de Fe₂O₃ intermediário entre as amostras, um teor de TiO₂ similar a amostra BX RASC e foi a única amostra com um percentual mais elevado de K₂O, demonstrando assim uma maior propensão a formação de fase líquida em alta temperatura.[26]

Considerando a química apresentada das três amostras foi então realizado novo estudo termodinâmico no software FactSage para simulação das fases cristalinas presentes em alta temperatura para cada uma das amostras, presente na Figura 5-8. Na análise foi observado que dentre as três amostras, a BAUTEK R-90 apresentou a menor formação de fase líquida a 1600°C e um líquido com maior viscosidade em comparação com a BX CH 90 e a BX RASC, devido a menor presença geral de impurezas em sua composição, mesmo tendo o maior teor de Fe₂O₃ entre as três, demonstrando assim um provável melhor

comportamento termomecânico pois as fases líquidas tendem a deteriorar seu comportamento mecânico porque reduz a resistência estrutural ao facilitar a deformação plástica e o deslizamento entre os grãos, além de aumentar a suscetibilidade ao crescimento de trincas. Com menos fase líquida, o refratário possui maior resistência mecânica e estabilidade, resistindo melhor a deformações, fluência e corrosão. Por outro lado, a menor formação de fase líquida leva a uma sinterização a maior temperatura para a produção do agregado.

Além disso a partir da Figura 5-8, apenas as fases coríndon e mulita são detectadas na amostra de BAUTEK R-90. Conforme observado não há presença de fases contendo Fe_2O_3 , pois este tende a formar soluções sólidas com as fases apresentadas em altas temperaturas [23], [24].

A presença de Fe_2O_3 em refratários de alta alumina pode reduzir o ponto de fusão geral do material, levando à formação de fases líquidas que comprometem a integridade estrutural e as propriedades mecânicas em alta temperatura. Além disso, o Fe_2O_3 pode facilitar a corrosão química e a erosão em ambientes agressivos, diminuindo a estabilidade térmica do refratário. Essas características podem afetar negativamente a durabilidade e a eficiência do refratário em aplicações de alta temperatura.

Por outro lado, as amostras de referência mostraram a presença das mesmas duas fases, bem como algumas contendo TiO_2 , predominantemente tialita. A tialita exibe anisotropia térmica significativa, o que provoca diferentes taxas de expansão nos seus eixos cristalográficos, gerando tensões internas durante mudanças de temperatura. Essas tensões podem superar a resistência do material, causando microtrincas que reduzem sua resistência mecânica e comprometem sua integridade estrutural.

Conforme a análise química presente na Tabela 5-3 a BX CH 90 por possuir a maior presença de impurezas entre as três amostras apresentou em simulação uma maior formação de líquido a 1600°C com 13,4% em peso, sendo bem superior aos montantes de 2,1% para a BAUTEK R-90 e 4,65% para a BX RASC. A maior presença de impurezas, como óxidos de ferro, titânio, cálcio e sódio, promove a formação de fase líquida porque essas impurezas têm pontos

de fusão mais baixos que os principais constituintes refratários, como a alumina. Quando a bauxita é submetida a altas temperaturas, as impurezas fundem-se antes, criando uma fase líquida que se infiltra nos contornos de grão. Esse líquido diminui a refratariedade do material ao facilitar o amolecimento e a sinterização, prejudicando a estabilidade mecânica e a resistência ao choque térmico da bauxita refratária.

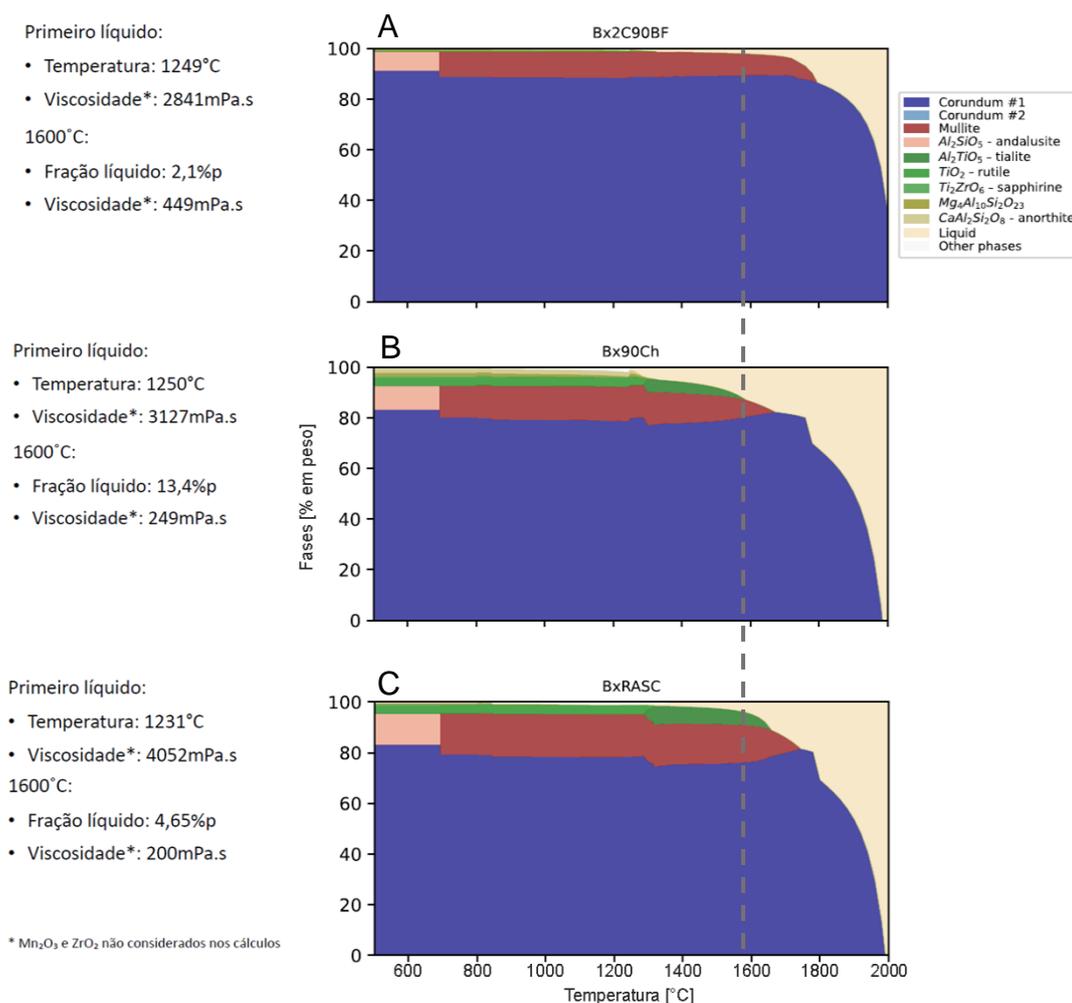


Figura 5-8: Análise FactSage amostras comparativas [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC

Seguindo a caracterização proposta para o estudo comparativo foi então realizada a difração de raios-X para averiguação das fases cristalinas presentes em cada uma das amostras, demonstrado na Figura 5-9, os resultados obtidos corroboram a simulação termodinâmica vista anteriormente onde a BAUTEK R-90 demonstrou somente a formação de coríndon e mulita assim como visto

anteriormente, já a BX RASC demonstrou uma formação predominante de coríndon, com a formação secundária ficando entre tialita e mulita, ambas as duas amostras de origem gibbsítica obtiveram uma maior formação de mulita em comparação com a BX CH 90 de origem diáspórica, a qual também teve uma formação majoritária de coríndon e secundária de tialita e mulita em menor quantidade comparativamente as outras amostras analisadas. A BX CH 90 também foi a única amostra que apresentou formação minoritária de fases de Fe_2O_3 retratando assim o efeito de crescimento de grão de coríndon mais proeminente nas bauxitas diáspóricas dificultando assim que o ferro entre em solução sólida como acontece com as amostras de origem gibbsítica.[14]

Tendo o agregado BAUTEK R-90 produzido nesse estudo apenas coríndon e mulita em sua composição ele tende a demonstrar um comportamento termicamente mais estável do que os outros dois que possuem a presença de tialita. Isso se dá pela não formação de microtrincas inerente a esta fase cristalina. Também devido a formação de fases de Fe_2O_3 no agregado BX CH 90, se espera uma redução do ponto de formação de fase líquida impactando assim as propriedades mecânicas em alta temperatura, apesar de ser um material de maior facilidade de sinterização.

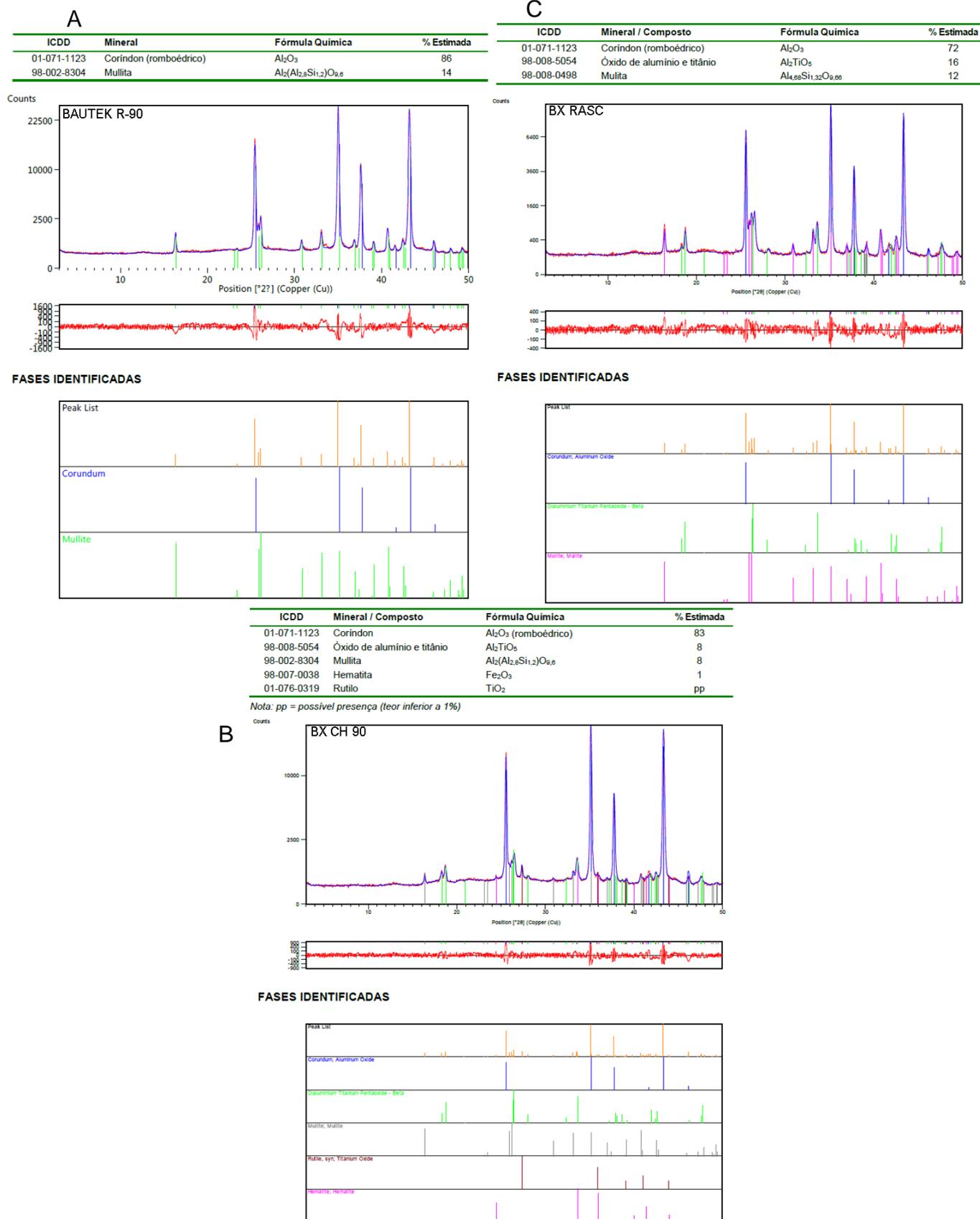


Figura 5-9: Análises DRX amostras comparativas [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC

Para uma melhor visualização da microestrutura das três amostras foi conduzido o estudo em microscópio eletrônico de varredura que retornou as imagens presentes na Figura 5-10, onde pode ser verificado que para a BAUTEK R-90 foi possível verificar somente a formação de alumina- α (coríndon) e mulita conforme análise termodinâmica e DRX prévios. Já as duas amostras de referência que possuem formação de tialita demonstraram isso em sua microestrutura.

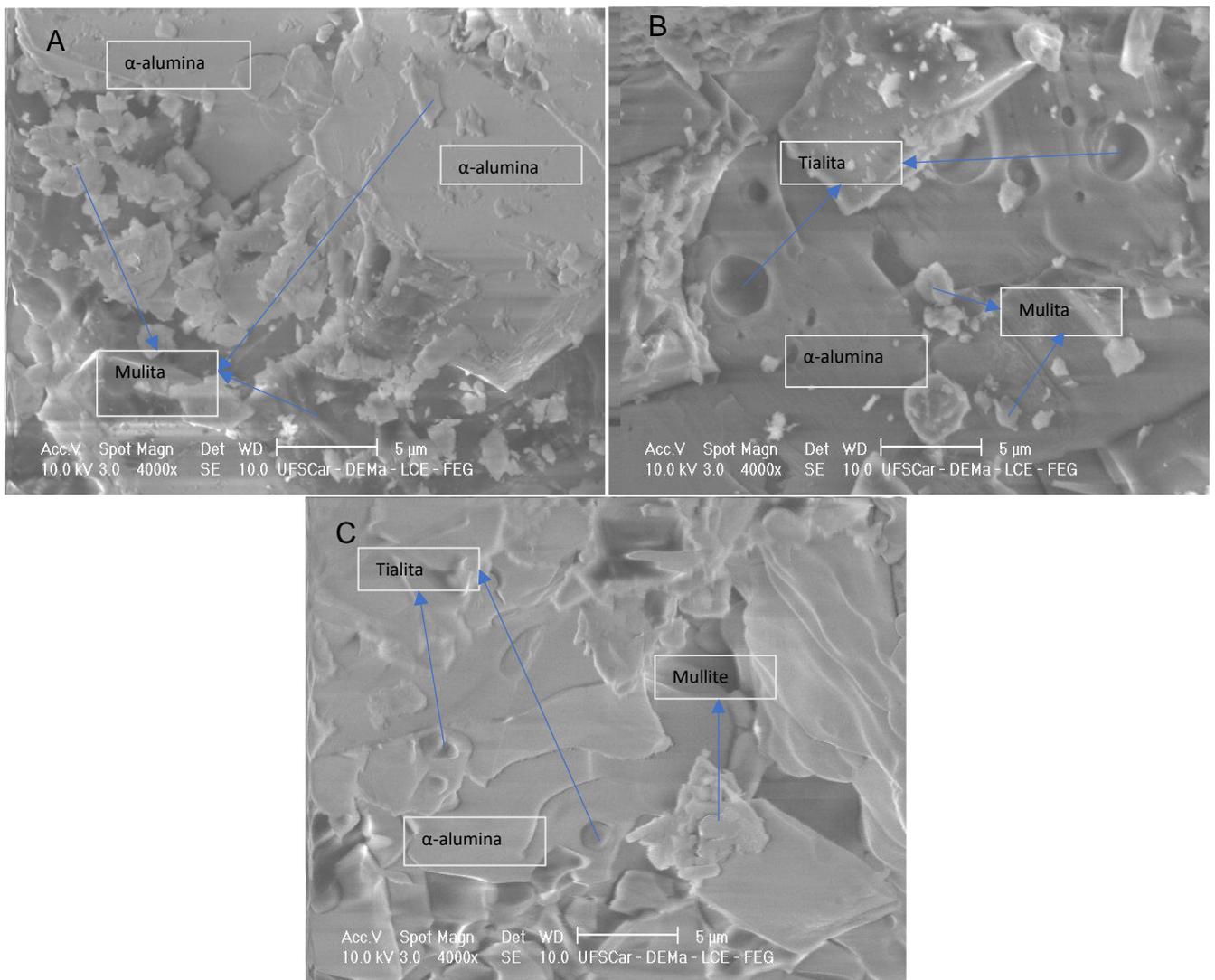


Figura 5-10: Fotomicrografias Microscópio Eletrônico de Varredura Amostras Comparativas [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC.

A Tabela 5-4 demonstra as densidades aparentes encontradas para cada uma das amostras, onde a densidade da BX CH 90 encontrada foi a mais

elevada entre as três, sendo a amostra com a maior quantidade de fases de elementos pesados pode ter seu resultado influenciado por sua composição, porém por conta da maior formação de fase líquida, que auxilia na sinterização do agregado refratário, é visto que a amostra chinesa possui a menor porosidade, portanto demonstrando a maior sinterabilidade e maior densidade aparente. Já a BAUTEK R-90 apresentou um valor mais próximo a BX CH 90 devido a todo o processamento realizado para auxiliar em sua sinterização e ficando a BX RASC com o menor resultado de densidade aparente e maior porosidade devido ao processamento de sinterização única e direta adotado para o produto pelo fabricante.

Tabela 5-4: Análises densidade aparente amostras comparativas

<i>Amostra</i>	<i>Densidade Aparente (g/cm³)</i>	<i>Porosidade Aparente (%)</i>
BAUTEK R-90	3,28	10,8%
BX CH 90	3,36	7,2%
BX RASC	3,12	13,2%

Em sequência para um melhor entendimento da densidade real dos grãos e da distribuição e tamanho dos poros de cada amostra foi analisado por picnometria de hélio e os resultados estão presentes nas tabelas abaixo.

Tabela 5-5: Densidade real das amostras comparativas.

<i>Amostra</i>	<i>Densidade Real (g/cm³)</i>	<i>Grau de sinterização</i>
BAUTEK R-90	3,71	88,4%
BX CH 90	3,70	90,8%
BX RASC	3,67	85,0%

Tabela 5-6: Distribuição e tamanho de poros amostras comparativas

<i>Amostra</i>	<i>Volume de poros (cm³/g)</i>	<i>Diâmetro médio de poros (Å)</i>	<i>Área superficial específica (m²/g)</i>
BAUTEK R-90	0,00043	128,9228	0,13199
BX CH 90	0,00040	162,1789	0,09804
BX RASC	0,00045	210,8842	0,08508

A partir das tabelas acima é possível identificar que as bauxitas BAUTEK R-90 e BX CH 90 possuem uma densidade de grão levemente superior a BX RASC. Também é possível verificar uma relação direta a redução do volume de poros de cada amostra através da sinterização onde a BX CH 90 possui o menor volume e em sequência a BAUTEK R-90 e por fim a BX RASC. Porém com a BAUTEK R-90 possuindo entre as três o menor diâmetro médio de poros contribuindo para um provável comportamento termomecânico mais estável.

5.3 Produção e Caracterização Bauxita Refratária BAUTEK R-90 em Escala Piloto

A produção em escala piloto conduzida a 1650°C/1,5h em forno a gás resultou em um agregado refratário com densidade aparente média de toda a produção de 3,27 g/cm³, ficando assim dentro dos parâmetros estabelecidos para a produção de serem superiores a 3,2 g/cm³.

O material utilizado como matéria-prima para a produção em escala piloto foi feito industrialmente seguindo os passos do beneficiamento proposto, dessa forma obteve-se um resultado químico conforme Tabela 5-7.

Notou-se uma considerável diferença entre os resultados da química utilizada nas amostras de bancada em relação a escala piloto, sendo o principal ponto focal o teor de CaO que inicialmente estava em 0,07% conforme visto na Tabela 5-1 e para a amostra piloto subiu para 0,61% visto na Tabela 5-7. Essa alteração é explicada pela presença do mineral anortosito presente na mina, sendo a rocha formadora do jazimento [4]. Dessa forma sendo natural a variação no teor de CaO da matéria prima e podendo impactar as propriedades em altas temperaturas do material.

Tabela 5-7: Análise química BAUTEK R-90 amostra piloto

<i>Amostra</i>	<i>Al₂O₃ %</i>	<i>Fe₂O₃ %</i>	<i>SiO₂ %</i>	<i>TiO₂ %</i>	<i>CaO %</i>	<i>K₂O %</i>	<i>LOI %</i>
BAUTEK R-90	90,28	2,74	5,70	0,31	0,61	0,03	0,09

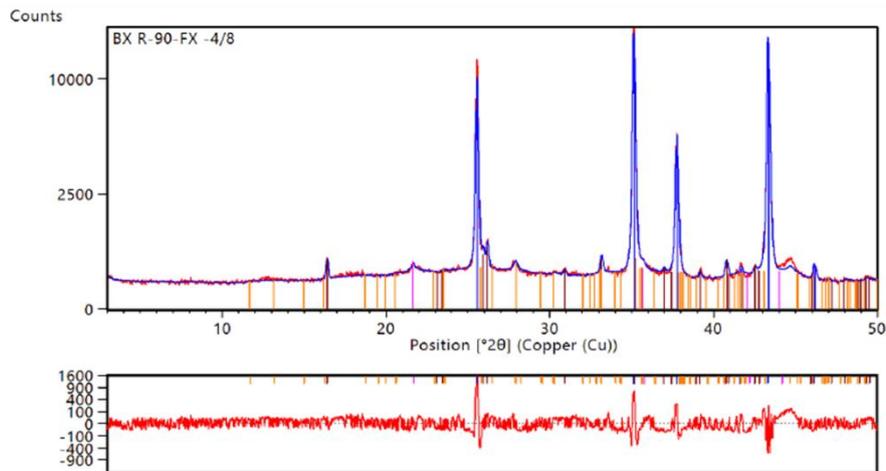


Figura 5-11: Agregado Refratário BAUTEK R-90

Em sequência para a análise da mineralogia do material foi realizada nova análise de difração de raios-X, Figura 5-12, onde foi possível constatar a formação majoritária de coríndon e mulita, conforme análise anterior do material em escala de bancada, porém com a possível presença de fase amorfa não identificado anteriormente, dessa forma indicando uma maior formação de fase líquida no produto em escala piloto.

Ref. Code	Mineral Name	Compound Name	Chemical Formula	Estimated content%
01-089-7715	Corundum	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	75
98-004-8815	Mullite	Aluminium Aluminosilicate	Al(Al ₈₃ Si _{1,08} O _{4,85})	23
01-074-2217	Kyanite	Aluminum Oxide Silicate	Al ₂ SiO ₅	2
98-006-2082	Cristobalite	Silicon Oxide	SiO ₂	pp
		Amorphous phase		pp

pp = possível presença



FASES IDENTIFICADAS

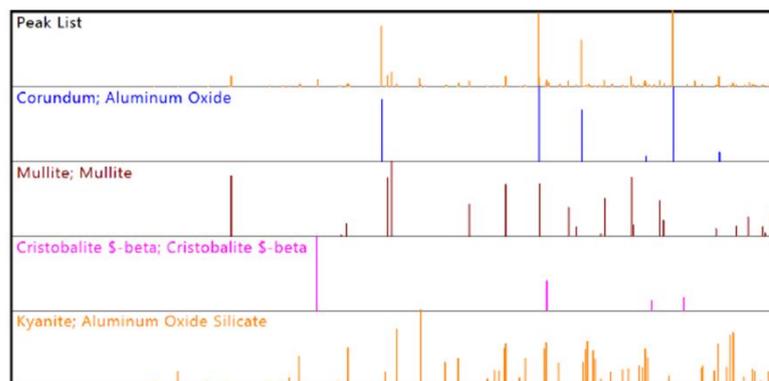


Figura 5-12: DRX amostra BAUTEK R-90

5.4 Produção e Caracterização Corpos de Prova

Tendo em vista os ensaios comparativos termomecânicos a serem conduzidos foram então preparados e caracterizados corpos de prova já no tamanho específico para cada ensaio. Os corpos de prova foram produzidos considerando as três bauxitas refratárias em análise comparativa, conforme agregados presentes na Figura 5-13, onde é perceptível a heterogeneidade do material BX CH 90 em contrapartida ao material BX RASC e a BAUTEK R-90 que aparentam ser mais homogêneos.



Figura 5-13: Bauxitas Refratárias utilizadas para produção dos corpos de prova. [A] BX CH 90; [B] BX RASC; [C] BAUTEK R-90.

Considerando a composição proposta para os corpos de prova prensados foi realizado a análise de óxidos totais por fluorescência de raios-X de cada formulação, apresentada na Tabela 5-8, onde os teores propostos para o corpo de prova ficaram em linha estando todos próximos a 88% de Al_2O_3 e as variações apresentadas nos teores da BAUTEK R-90 em relação aos ensaios de bancada se mantiveram nos corpos de prova, apresentando Fe_2O_3 0,5% mais elevado e

teor de CaO igualmente. Para as amostras de referência os teores ficaram em linha com o que havia sido visto anteriormente.

Tabela 5-8: Análises química corpos de prova estudo comparativo

<i>Amostra</i>	<i>Al₂O₃ %</i>	<i>Fe₂O₃ %</i>	<i>SiO₂ %</i>	<i>TiO₂ %</i>	<i>CaO %</i>	<i>K₂O %</i>	DAP (g/cm ³)	RC (MPa)
BAUTEK R-90 CP	88,32	3,07	7,19	0,32	0,57	0,09	2,62	16,5
BX RASC CP	88,28	1,59	6,09	3,24	0,03	0,02	2,65	7,8
BX CH 90 CP	87,21	2,00	6,13	3,35	0,46	0,14	2,68	22,4

Seguindo a mesma lógica comparativa de simulação termodinâmica pelo FactSage os teores encontrados para os corpos de prova foram analisados para dar um melhor entendimento do comportamento e da microestrutura em altas temperaturas. Na Figura 5-14 é visto que devido ao uso de uma argila caulinítica como ligante na composição dos corpos de prova houve um aumento considerável na quantidade de mulita sendo formada em todas as amostras devido ao acréscimo do teor de SiO₂ na composição e também ao fato da conversão direta da caulinita gerar mulita durante o aquecimento conforme visto por [11].

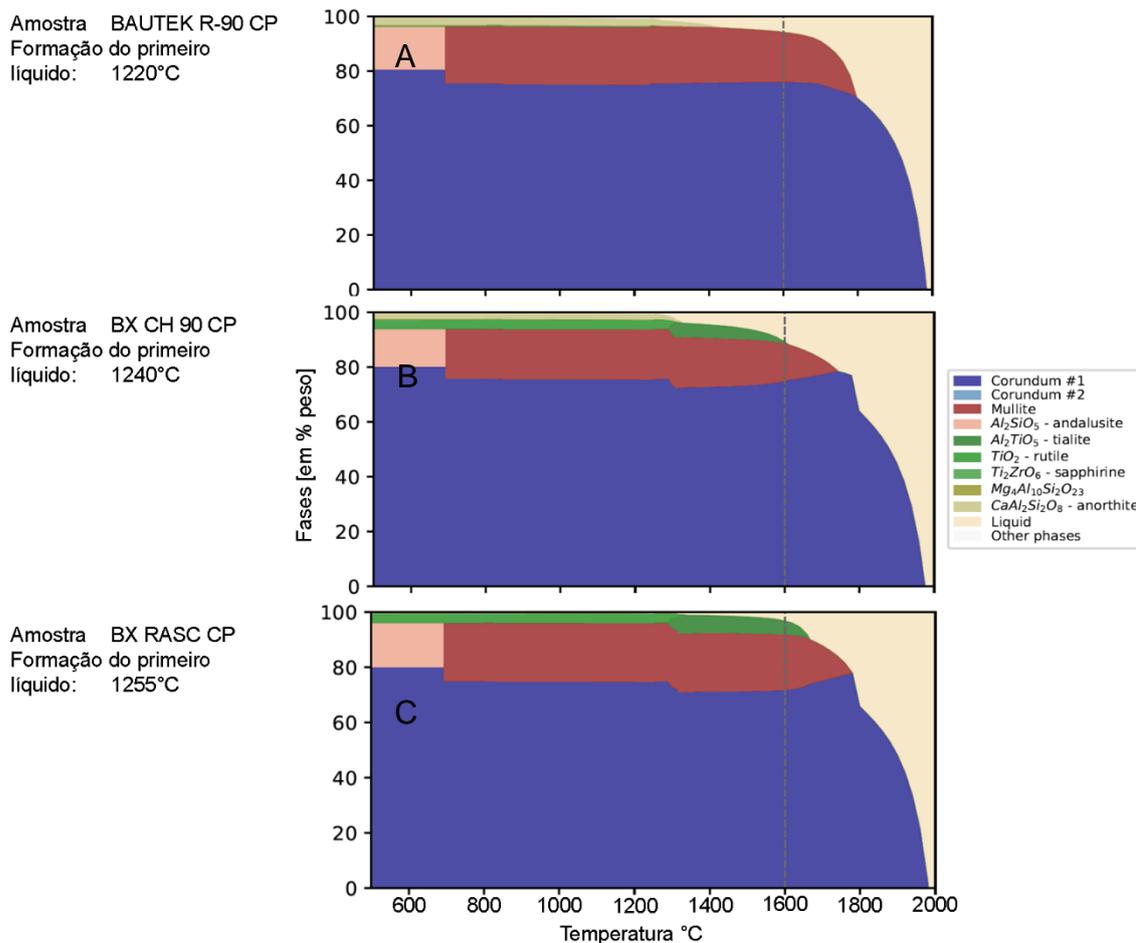


Figura 5-14: Análise FactSage amostras comparativas dos corpos de prova [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC

Para confirmação dos dados da simulação termodinâmica foram realizadas análises de difração de raios-X a partir dos corpos de prova utilizados no estudo termomecânico, tendo os difratogramas presentes na Figura 5-15. Como visto na simulação todas as amostras apresentaram um percentual mais elevado de mullita em sua composição devido ao uso de argila caulínica como ligante. Também foi novamente demonstrado a falta de fases de titânio na BAUTEK R-90, já notado em todas as análises anteriores. Devido ao leve aumento no teor de Fe_2O_3 na BAUTEK R-90 foi identificada possível fase de hematita em sua composição que conforme detalhado anteriormente para a composição do agregado BX CH 90 essa formação de fases de ferro podem acarretar em uma formação de fase líquida em temperaturas mais baixas,

deteriorando as propriedades mecânicas em alta temperatura e também facilitando a corrosão química e erosão em ambientes agressivos.

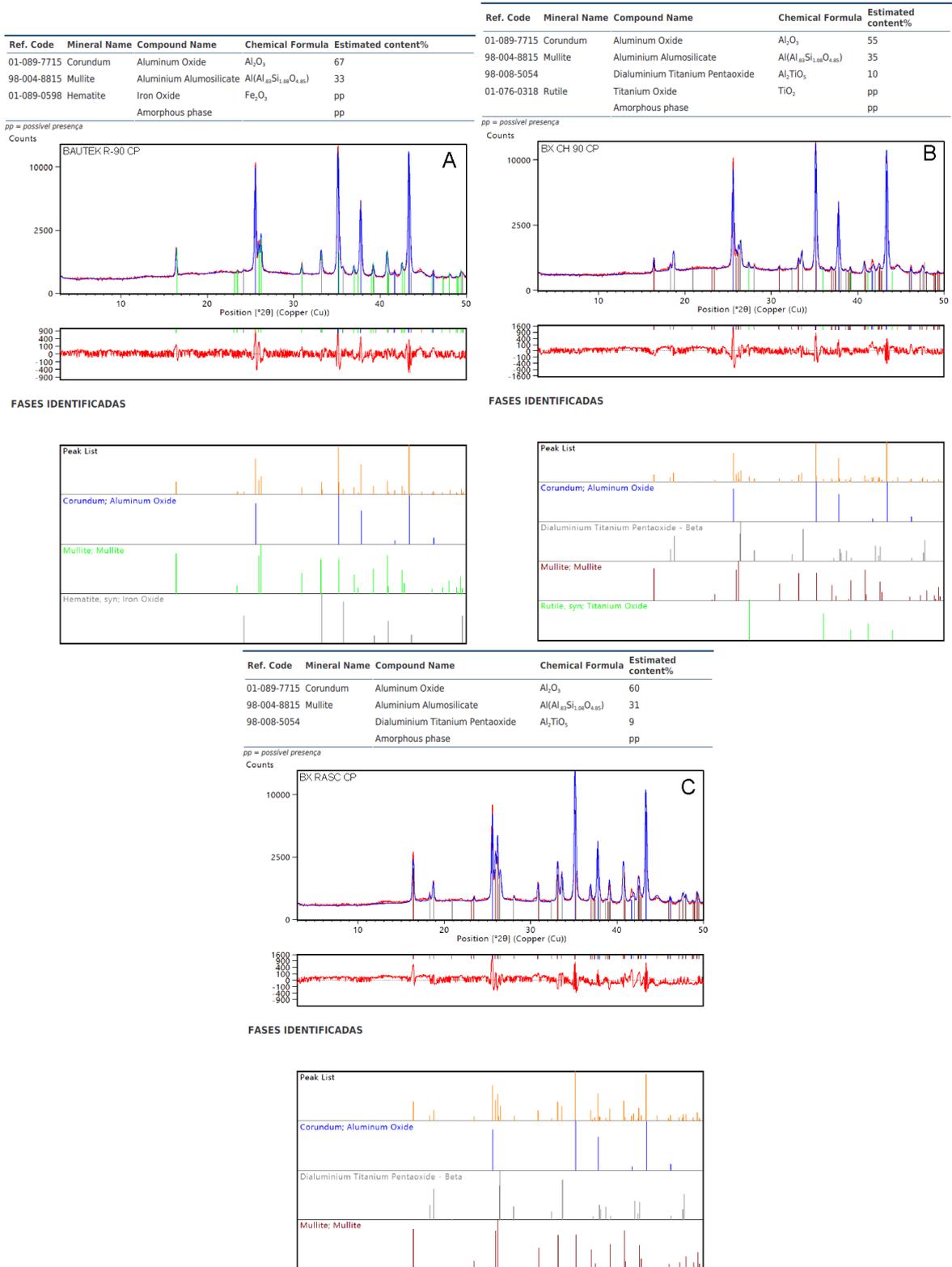


Figura 5-15: Análises DRX amostras de corpos de prova comparativas [A] BAUTEK R-90; [B] BX CH 90; [C] BX RASC

5.5 Análise Termomecânica Comparativa

O estudo comparativo dos corpos de prova foram realizados os ensaios de refratariedade sob carga (RUL), módulo elástico em alta temperatura e módulo de ruptura a quente (MRQ) com os corpos de prova produzidos com as três amostras propostas.

Para a análise de refratariedade sob carga dos três refratários compostos pelas bauxitas estudadas, temos o gráfico mostrado na Figura 5-16, que exhibe as curvas da variação percentual de comprimento (dL/L_0 %) em função da temperatura para cada refratário feito de uma bauxita diferente.

A curva para o produto BAUTEK R-90 mostra o início da deformação a 1212°C, provavelmente devido ao início da formação de uma fase líquida conforme visto na simulação termodinâmica onde é simulado o início de formação de fase líquida em 1220°C. Esse fato ocorre por possível influência do maior teor de CaO e Fe₂O₃ presente no corpo de prova. No entanto, a deformação é controlada e só se intensifica perto de 1450°C. Portanto, infere-se que devido a formação de fase líquida vista nos estudos termodinâmicos anteriores após 1220°C há uma relaxação da microestrutura quando há o início da liquefação dessa fase. De toda forma, o refratário analisado não atinge a temperatura operacional $T_{0.5}$ durante o teste, demonstrando assim um bom comportamento termomecânico. Apesar de ocorrer esse relaxamento, essa mudança estrutural não afeta o limite operacional do refratário.

Para as curvas dos refratários compostos pela bauxita BX RASC, o início da deformação é observado a 1293°C, com a temperatura operacional $T_{0.5}$ sendo alcançada a 1431,04°C, indicando uma temperatura operacional para esse limiar. Esse comportamento é semelhante ao encontrado na bauxita BX CHINA, que começa a deformar a 1280°C com um $T_{0.5}$ sendo alcançado a 1455,84°C.

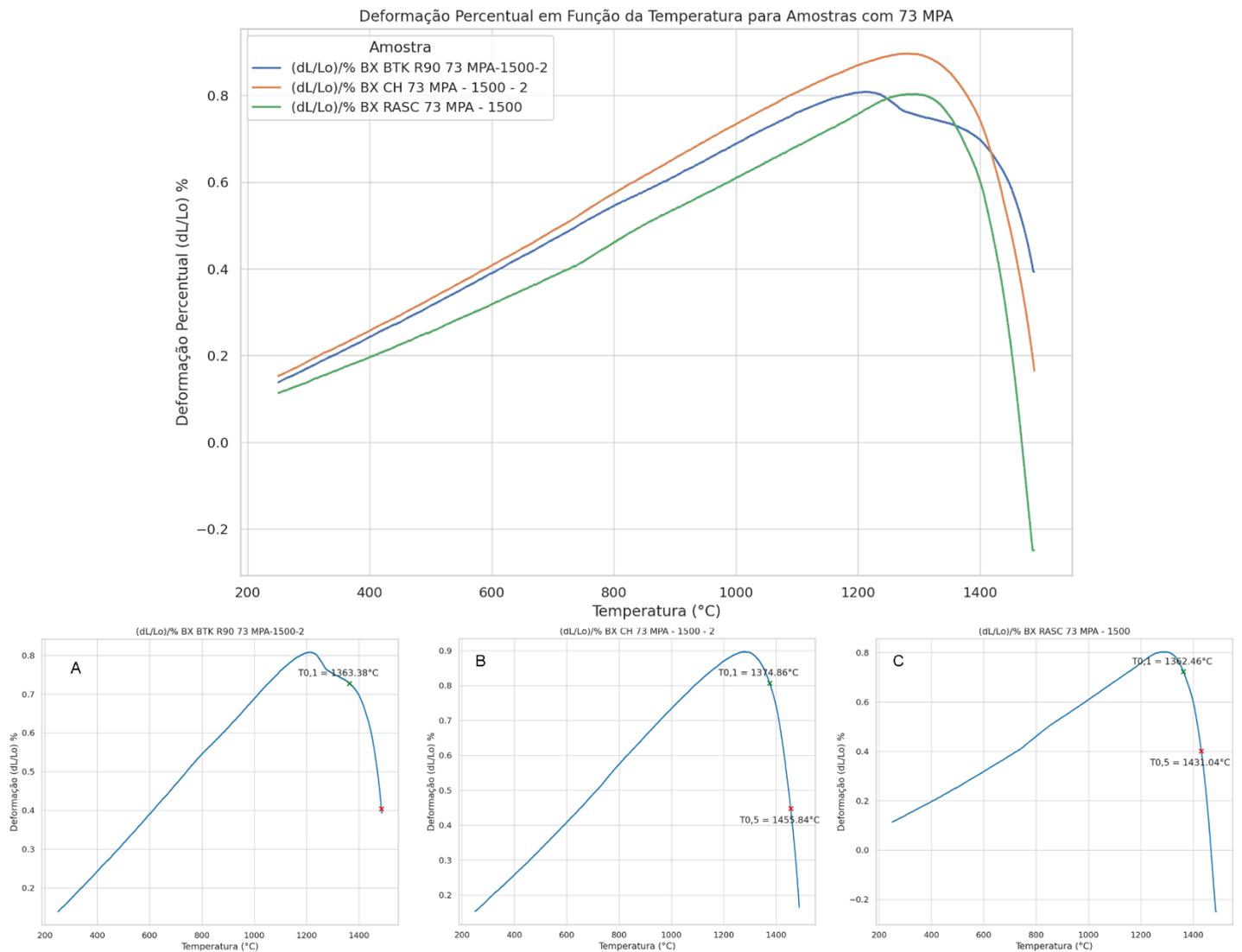


Figura 5-16: Comportamento comparativo de refratariedade sob carga (RUL) de três materiais refratários à base de bauxita em altas temperaturas [A] BAUTEK R-90 CP; [B] BX CH 90 CP; [C] BX RASC CP

No seguimento do estudo de refratariedade sob carga, foi realizada a análise do módulo elástico em alta temperatura, apresentada na Figura 5-17. O teste teve o intuito de verificar a variação do módulo elástico a quente com a variação da temperatura, dessa forma podendo ser analisado a influência das mudanças estruturais de cada corpo de prova em diferentes temperaturas. Para o refratário constituído de BAUTEK R 90 o intuito é verificar o efeito da presença de fase líquida sendo formada após 1200°C e para as amostras contendo tialita a influência do microtrincamento intrínseco.

Nas amostras contendo tialita (BX CH 90 CP e BX RASC CP), observou-se um aumento no módulo elástico durante o aquecimento. Este comportamento pode ser explicado pela presença de microtrincas associadas à tialita, que geralmente tendem a reduzir o módulo elástico, pois as trincas atuam como pontos de concentração de tensões, facilitando a deformação. No entanto, com o aumento da temperatura, é possível que ocorra um efeito de "cura" parcial dessas microtrincas, através da difusão ou reorganização do material em torno das mesmas, resultando temporariamente em um aumento da rigidez do material. Esse aumento é interrompido em temperaturas próximas a 1200°C devido ao início da formação de fase líquida que contribuem em ambas as amostras para a redução do módulo elástico do material. Considerando também o valor do módulo elástico a amostra BX CH 90 apresenta um valor em todas as temperaturas superior as outras duas amostras, tendo um patamar superior a 80 GPa, enquanto as amostras BAUTEK R-90 e BX RASC apresentam valores próximos a 40 GPa tendo a BX RASC os menores valores iniciais. Esse valor elevado visto na BX CH 90 é devido a menor porosidade aparente pela maior sinterização natural da bauxita chinesa pela maior presença de fase líquida constatada nos estudos de simulação termodinâmica realizados previamente.

Diferentemente das amostras com presença de tialita a análise da BAUTEK R-90 apresenta a redução do módulo elástico a quente a partir de 1000°C com um aumento após 1250°C até a temperatura final de análise. Esse comportamento em alta temperatura é justificado de mesma forma que o ensaio de refratariedade sob carga anterior onde a formação de mulita in situ gerada pela dissolução de coríndon no líquido rico em SiO₂, fortalecendo a microestrutura e por consequência aumentando assim o módulo elástico em alta temperatura.

Após o resfriamento a BAUTEK R-90 apresenta um módulo elástico superior ao inicial (45 GPa para 50 GPa), também sendo corroborado pela maior formação de mulita após o aquecimento que reforça a microestrutura do corpo de prova.

Comparando os resultados vistos na Figura 5-16 e da Figura 5-17 notasse que para o BAUTEK R-90 há uma melhora no comportamento mecânico com a redução da deformação negativa no teste de refratariedade sob carga e no teste

de módulo elástico a quente a um acréscimo do módulo elástico em uma temperatura similar, dessa forma é possível supor que com o início da formação de fase líquida que acarreta o início da deformação propicia a precipitação de mulita secundária reforçando a estrutura do refratário testado.

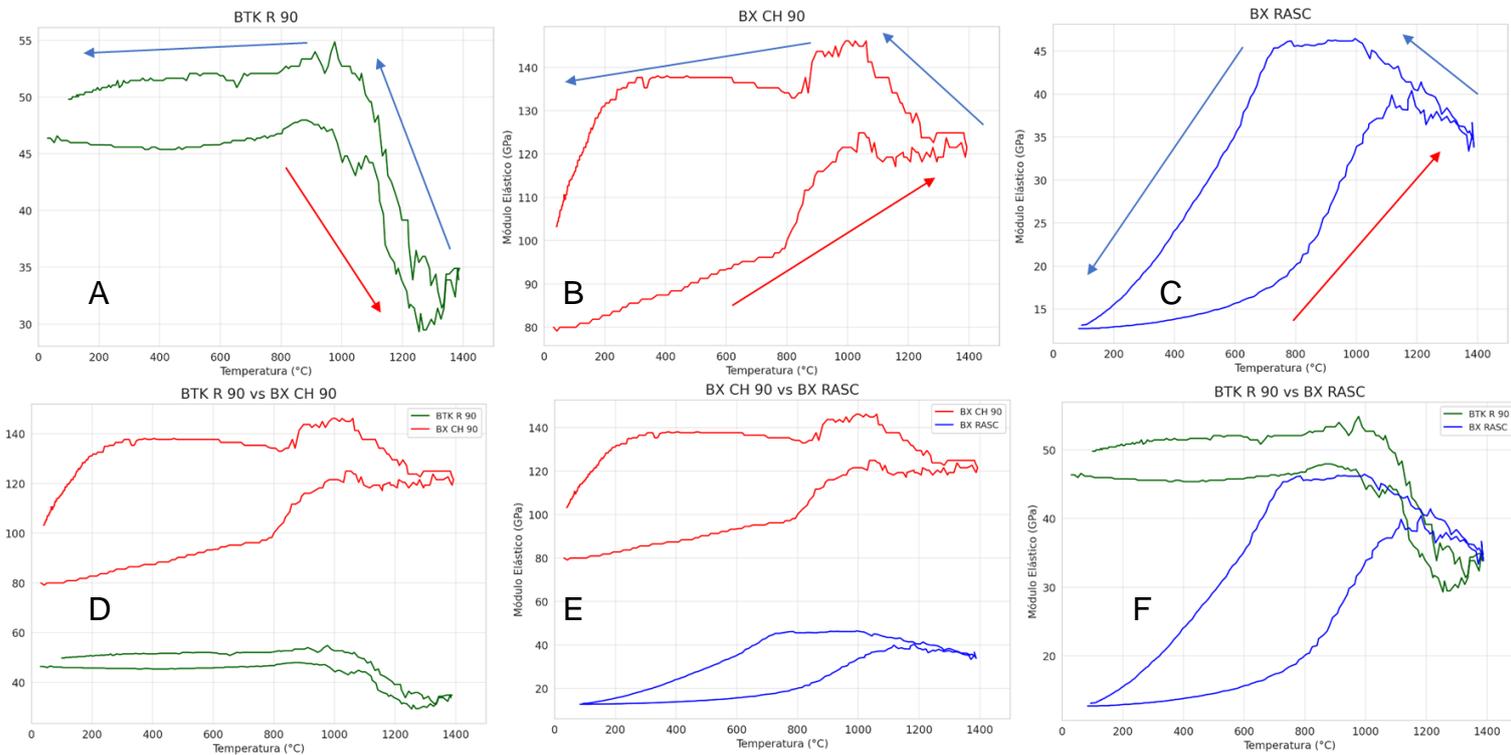


Figura 5-17: Comportamento comparativo de módulo elástico em alta temperatura de três materiais refratários à base de bauxita em altas temperaturas [A] BAUTEK R-90 CP; [B] BX CH 90 CP; [C] BX RASC CP; [D] BAUTEK R-90 X BX CH 90; [E] BX CH 90 X BX RASC; [F] BAUTEK R 90 X BX RASC

Considerando o comportamento da BX RASC, o qual apresentou um módulo elástico a quente com valor bem abaixo das outras duas amostras, em temperatura ambiente, é perceptível essa diferença também a partir das propriedades dos corpos de prova vistos na Tabela 5-8 as quais demonstram uma resistência a compressão de aproximadamente 47% e 35% respectivamente em relação aos corpos de prova da BAUTEK R-90 e BX CH 90.

Por fim foi avaliado o comportamento dos corpos de prova em relação ao teste de módulo de ruptura a quente com os três corpos de prova, esse ensaio tem como intuito fornecer informações a respeito sobre a resistência a flexão do

material, permitindo entender melhor como o refratário se comportará sob condições de estresse mecânico a quente. Esse dado é vital para garantir que o material refratário se comportará conforme planejado em aplicações industriais em alta temperatura.

Na Figura 5-18, as duas amostras de referência BX CH 90 e BX RASC, produzidas industrialmente sendo referência de mercado, apresentaram comportamentos similares em relação ao teste de módulo de ruptura a quente, tendo a BX CH 90 um resultado levemente superior e a BX RASC sendo ela a amostra que apresentou uma maior variabilidade dos resultados. Por outro lado, a BAUTEK R-90 amostra produzida em escala piloto, apresentou um resultado inferior as amostras industriais, porém com uma menor variabilidade dos resultados, demonstrando assim um comportamento mais estável em alta temperatura.

Em uma comparação direta com o estudo [10] onde é analisado o módulo de ruptura a quente com três tipos de bauxita refratária, sendo duas referências de mercado similares as utilizadas nesse estudo e uma terceira produzida a partir de um minério similar ao de Barro Alto – GO, porém realizado em uma temperatura inferior (1200°C) com os valores variando entre 3,9 e 5,12 MPa, demonstrou que as bauxitas chinesa e guianesa tiveram resultados similares aos encontrado nesse estudo, mesmo em temperaturas mais elevadas. Em contrapartida, a BAUTEK R 90 apresentou um resultado aquém dos outros materiais, onde a resistência a flexão da amostra foi 61,9% e 67,6% dos valores das bauxitas chinesa e guianesa respectivamente. Esse resultado tem como provável explicação a formação de fase líquida notada nos estudos termodinâmicos das amostras em escala piloto e nos ensaios termomecânicos realizados previamente, onde se constatou alterações no comportamento mecânico em temperaturas superiores a 1200°C.

Por outro lado, o refratário produzido com o agregado BAUTEK R 90 demonstrou a menor variabilidade nos resultados, sendo indicado para fornos de tratamento térmico em áreas superiores ou nas paredes laterais, dessa forma não estando sujeitos a cargas mecânicas intensas, mas sendo consistentes em performance, podendo ser utilizado para maximizar a eficiência térmica sem comprometer a integridade estrutural.

Média e erro da força em MPa por amostra

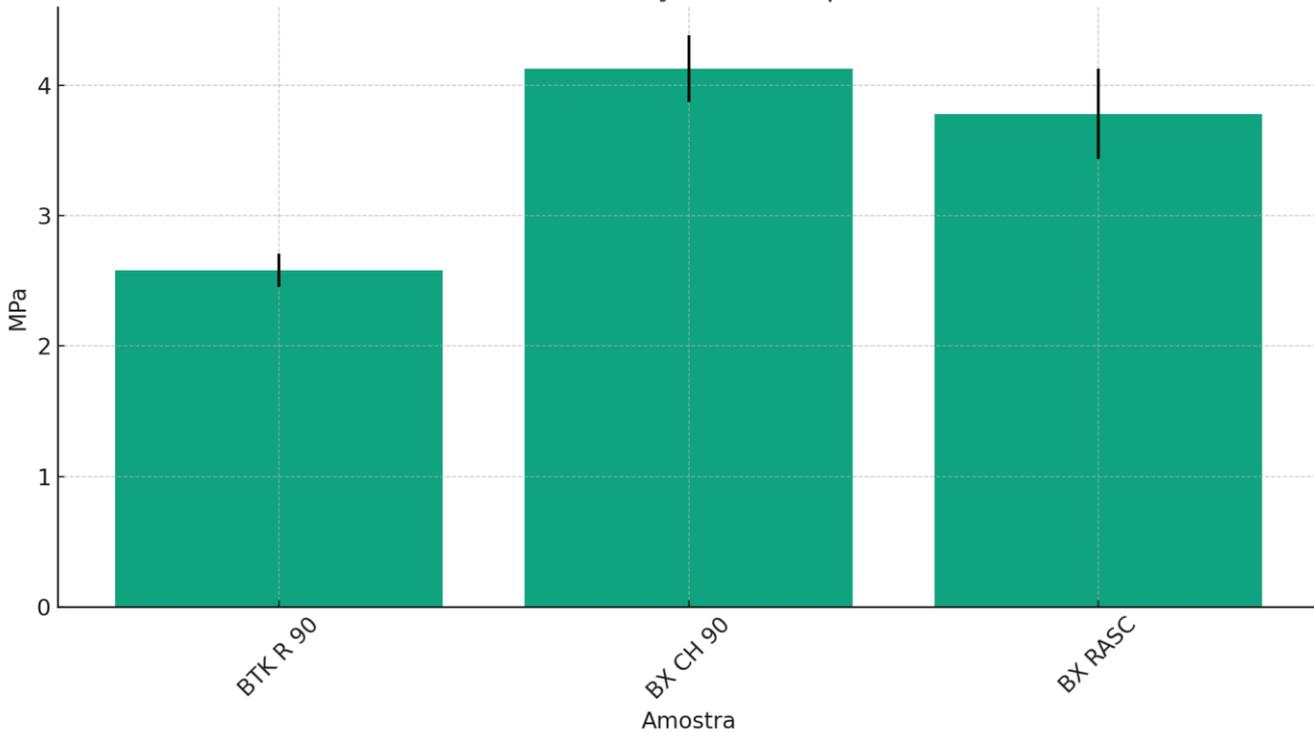


Figura 5-18: Comportamento comparativo de módulo de ruptura a quente das amostras comparativas.

Tabela 5-9: Resumo dos resultados dos corpos de prova

Amostra	Análise Química (FRX)	Análise Mineralógica (DRX)	FactSage	Refratariedade Sob Carga	Módulo Elástico a Quente	Módulo de Ruptura a Quente
BAUTEK R 90	Al ₂ O ₃ - 88,32% SiO ₂ - 7,19% Fe ₂ O ₃ - 3,07% TiO ₂ - 0,32% K ₂ O - 0,09% CaO - 0,57%	Coríndon - 67% Mulita - 33% Hematita - pp Fase Amorfa - pp	Fases Presentes: Coríndon Mulita Fase Amorfa Temp. °C Primeiro Líquido: 1220°C	Temp. deformação máxima: 1212°C T0,1: 1363,38°C T0,5: N/A	Temp. Ambiente: 45 Gpa 1400 °C: 35 Gpa	2,56 MPa
BX CH 90	Al ₂ O ₃ - 87,21% SiO ₂ - 6,13% Fe ₂ O ₃ - 2,00% TiO ₂ - 3,35% K ₂ O - 0,14% CaO - 0,46%	Coríndon - 55% Mulita - 35% Tialita - 10% Rutilo - pp Fase Amorfa - pp	Fases Presentes: Coríndon Mulita Tialita Fase Amorfa Temp. °C Primeiro Líquido: 1240°C	T deformação máxima: 1280°C T0,1: 1374,86°C T0,5: 1455,84°C	Temp Ambiente: 80 Gpa 1400 °C: 120 Gpa	4,13 MPa
BX RASC	Al ₂ O ₃ - 88,28% SiO ₂ - 6,09% Fe ₂ O ₃ - 1,59% TiO ₂ - 3,24% K ₂ O - 0,02% CaO - 0,03%	Coríndon - 60% Mulita - 31% Tialita - 9% Fase Amorfa - pp	Fases Presentes: Coríndon Mulita Tialita Fase Amorfa Temp °C Primeiro Líquido: 1255°C	T deformação máxima: 1293°C T0,1: 1362,46°C T0,5: 1431,04°C	Temp Ambiente: 10 Gpa 1400 °C: 35 Gpa	3,78 MPa

pp = possível preseça

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como propósito primordial desenvolver uma nova fonte de bauxita refratária a partir do minério de Barro Alto - GO, visando inserir no mercado global um produto nacional de alta qualidade. Este estudo meticuloso foi estruturado em diversas fases, desde análises laboratoriais detalhadas até a aplicação e avaliação de uma rota industrial proposta, garantindo assim a robustez dos resultados e a aplicabilidade dos métodos.

Inicialmente, a caracterização físico-química da gibbsita extraída de Barro Alto - GO revelou boa compatibilidade com as especificações químicas exigidas pelo mercado com a particularidade de não apresentar em sua composição teores expressáveis de TiO_2 , o teor de Fe_2O_3 foi atingido após o processo de separação magnética, em relação a sinterabilidade do agregado refratário proposto foi possível alcançar os parâmetros necessários de densidade e porosidade aparente, $3,2 \text{ g/cm}^3$ e 12% respectivamente, em escala de bancada que direcionaram as etapas subsequentes, adotando-se o processamento completo com tratamento térmico do minério in situ, separação magnética, moagem e conformação previamente a sinterização. Este processo foi essencial para ajustar a composição química e física da bauxita, tornando-a compatível com as exigências do setor de refratários. Os ajustes realizados permitiram a obtenção de um produto que não apenas atende, mas em vários aspectos supera as especificações do mercado.

Avançando para a fase em escala piloto de sinterização, foram aplicados sistematicamente os parâmetros operacionais definidos em escala de bancada. O foco estava no atingimento das propriedades de densidade aparente superior a $3,2 \text{ g/cm}^3$ e uma porosidade aparente inferior a 12%, conforme atingido em bancada. Os resultados obtidos demonstraram que, com os parâmetros de sinterização devidamente ajustados, é possível produzir um material que atende.

Em relação a comparação da caracterização da amostra produzida nesse estudo em conjunto com as amostras referência de mercado se notou a principal diferença na microestrutura do material pela não formação de tialita sendo um produto único no mercado devido a alta presença de TiO_2 nas amostras de referência. Comparativamente também a amostra em escala de bancada e a

amostra piloto demonstraram variação natural devido ao minério fornecido pela maior presença de CaO o que pode ter impactado as propriedades dos corpos de prova analisados, dessa forma demonstra que para um produto de maior qualidade e mais estável um controle da presença de anortosito do material é necessária.

O estudo comparativo das propriedades termomecânicas realizado entre os corpos de prova, derivados tanto dos produtos padrões de mercado quanto do desenvolvido ao longo da pesquisa. A análise comparativa focou na viabilidade técnica do novo produto, revelando que a bauxita refratária desenvolvida possui características particulares como a maior propensão a formação somente de coríndon e mulita e a maior formação de mulita in situ com a presença de um ligante rico em caulinita. Em termos de desempenho e conformidade com os requisitos técnicos o corpo de prova feito com a BAUTEK R-90 apresentou resultados satisfatórios sendo factível o seu uso em substituição a ambos os produtos de referência com uma maior propensão em substituir a BX RASC sendo ela de origem mineral similar. Este fato não apenas demonstra a viabilidade técnica do produto, mas também seu potencial disruptivo no mercado de refratários.

Por fim, os resultados alcançados neste estudo não apenas confirmam a viabilidade de produção de uma nova fonte de bauxita refratária a partir de Barro Alto - GO, mas também evidenciam o potencial de contribuição significativa para a indústria de refratários a nível global. A implementação da rota industrial proposta, associada às técnicas de beneficiamento e sinterização desenvolvidas, poderá resultar em benefícios econômicos substanciais, reforçando a posição do Brasil no mercado mundial de refratários. Esta pesquisa, portanto, serve como um marco no desenvolvimento de recursos minerais nacionais, promovendo a inovação, a sustentabilidade e a competitividade industrial.

Para um entendimento mais aprofundado do material proveniente de Barro Alto – GO, é recomendável a realização de estudos adicionais. Considerando as variações observadas nas caracterizações de amostras de bancada e piloto, sugere-se investigações controlando o teor de CaO para garantir uma maior estabilidade do produto final. Além disso, recomenda-se uma

análise mais extensa utilizando o refratário BAUTEK R 90 com variados ligantes e composições refratárias. Isso incluiria testes em concretos utilizando cimento de aluminato de cálcio para avaliar a interação da composição com o CaO presente no ligante, bem como em composições de refratários moldados com diferentes teores de alumina em relação ao estudado anteriormente.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Roskill Information Services Ltd., “Non-Metallurgical Bauxite and Alumina: Outlook to 2029”, 2019.
- [2] T. Hokii, *Refractories Handbook*. Tokyo, 1998.
- [3] A. Caballero, F. J. Valle, S. De Aza, e S. Castillo, “Constitution of Calcined Refractory-Grade Bauxites: An Interpretation”, *Ceram Int*, vol. 11, nº 2, p. 45–50, 1985.
- [4] W. M. dos Santos, “Mineralogia e Geoquímica da Bauxita Derivada do Anortosito, Barro Alto, Goiás”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- [5] A. Caballero, J. Requena, e S. De Aza, “Refractory Bauxites. How Processing Can Improve High Temperature Mechanical Properties”, *Ceram Int*, vol. 12, p. 155–160, 1986.
- [6] J. Alves Sampaio, M. Calixto de Andrade, e A. Junqueira Bourdot Dutra, “CAPÍTULO 14 Bauxita”.
- [7] F. S. de Oliveira, A. F. D. C. Varajão, C. A. C. Varajão, B. Boulangé, J. L. G. Costa, e L. A. Vessani, “Alteração Supergênica e Morfogênese Tropical no Complexo Máfico-Ultramáfico Acamadado de Barro Alto, GO”, *Universidade Federal de Ouro Preto*, 2008.
- [8] V. H. S. Moura, “Mineralogia e Geoquímica de Bauxitas de Barro Alto (Goiás): Considerações Genéticas”, Dissertação de Mestrado, Univesidade Federal do Pará, Belém, 2019.
- [9] W. E. Lee e R. E. Moore, “Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century”, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 81, nº 6, p. 1385–1410, 1998.
- [10] V. G. de Oliveira, L. L. H. C. Ferreira, M. A. dos Reis, P. M. Nakachima, e A. L. Pereira, “Refractory Grade Bauxite: An Overview About the Effects of Different Bauxite Sources and Forming Processes on the Quality of the Material”, *Global Journal of Researches in Engineering: A Mechanical and Mechanics Engineering*, vol. 19, nº 4, p. 51–67, 2019.

- [11] C. Pascoal e V. C. Pandolfelli, “Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I”, *Cerâmica*, vol. 46, nº 298, p. 76–82, jun. 2000, doi: 10.1590/s0366-69132000000200005.
- [12] D. A. Brosnan, *Refractories Handbook*. Pittsburgh: Marcel dekker, Inc, 2004.
- [13] D. Wang e L. Yu, “China Calcined Bauxite Market Production and Outlook”, 2019. [Online]. Disponível em: www.nhcl.com.cn
- [14] C. Pascoal e V. C. Pandolfelli, “Bauxitas Refratárias: Composição Química, Fases e Propriedades - Parte II”, *Cerâmica*, vol. 46, nº 229, p. 131–138, 2000.
- [15] T. D. Mcgee e C. M. Dodd, “Mechanism of Secondary Expansion of High-Alumina Refractories Containing Calcined Bauxite”, *The American Ceramic Society*, nº Sixty-Second Annual Meeting, p. 277–283, 1960.
- [16] H. Schneider e K. Wohlleben, “Microchemical Composition and Cell Dimensions of Mullites from Refractory-Grade South American Bauxites”, *Ceram Int*, vol. 7, nº 4, p. 130–136, 1981.
- [17] H. Schneider e H. Rager, “Iron Incorporation in Mullite”, 1986.
- [18] J. Qi *et al.*, “Preparation and characterization of microporous mullite-corundum refractory aggregates with high strength and closed porosity”, *Ceram Int*, vol. 46, nº 6, p. 8274–8280, abr. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.12.056.
- [19] A. L. Pereira, M. A. Reis, L. L. H. C. Ferreira, e P. M. Nakachima, “Brazilian refractory grade bauxite: A new alternative to refractories makers and users”, *Cerâmica*, vol. 65, p. 40–46, jan. 2019, doi: 10.1590/0366-6913201965S12611.
- [20] V. G. de Oliveira, L. L. H. C. Ferreira, M. A. dos Reis, P. M. Nakachima, e A. L. Pereira, “Refractory Grade Bauxite: An Overview about the Effects of Different Bauxite Sources and Forming Processes on the Quality of the Material”, *Global Journal of Researches in Engineering: A Mechanical and Mechanics Engineering*, vol. 19, nº 4, p. 51–67, 2019.

- [21] A. Caballero e S. De Aza, "Influencia del Oxido de Hierro Sobre Las Propiedades Mecanicas a Alta Temperatura de Las Bauxitas Refractarias (1)", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 26, p. 117–121, 1986.
- [22] A. P. Luz, T. Santos, J. Medeiros, e V. C. Pandolfelli, "Thermal shock damage evaluation of refractory castables via hot elastic modulus measurements", *Ceram Int*, vol. 39, n° 6, p. 6189–6197, ago. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.01.038.
- [23] A. Caballero e S. De Aza, "The System Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-Iron Oxide in Air and its Practical Implications", *Science of Ceramics*, vol. 14, p. 443–448, 1988.
- [24] A. Caballero e S. De Aza, "The System Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-Iron Oxide in Air to Understand the Constitution of Refractory Bauxites at High Temperatures", *UNITECR 89*, p. 1642–1651, 1989.
- [25] X. Zhong, G. Sun, e R. Yin, "Relationship of Creep Properties of Bauxite Refractories Microstructure", *Ceramics Engineering and Science Proceedings*, vol. 7, n° 1/2, p. 314–323, 1986.
- [26] A. Caballero e S. De Aza, "Effect of Alkaline Oxide (K₂O) on the Mechanical Behaviour at High Temperature of Refractory Bauxites", *UNITECR 93*, p. 625–634, 1993.
- [27] Netzsch, "Instruments for Testing Refractories Hot Modulus of Rupture-HMOR 422 Refractories under Load and Creep in Compression-RUL/CIC 421".
- [28] A. P. Luz, M. Huger, e V. C. Pandolfelli, "Hot elastic modulus of Al₂O₃-SiC-SiO₂-C castables", *Ceram Int*, vol. 37, n° 7, p. 2335–2345, set. 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.05.094.