

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**REAPROVEITAMENTO DE REFRAATÁRIO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$
(AZS) COMO AGREGADO EM CONCRETOS
ALUMINOSOS**

JULIA ALVES XARABA

SÃO CARLOS - SP
2024

REAPROVEITAMENTO DE REFRAATÁRIO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (AZS) COMO AGREGADO EM CONCRETOS ALUMINOSOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana P. da Luz
Co-orientador: Dr. Breno P. Bezerra

São Carlos - SP
2024



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Julia Alves Xaraba

RA: 759061

TÍTULO: Reaproveitamento de refratário $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ (AZS) como agregado em concretos aluminosos

ORIENTADOR(A): Profa. Dra. Ana Paula da Luz

CO-ORIENTADOR(A): Me. Breno Parente Bezerra

DATA/HORÁRIO: 04/09/2024, 15h30

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Ana Paula da Luz	10,0	9,0
Prof. Dr. Vinicius Fiocco Sciuti	10,0	9,0
Média	10,0	9,0

BANCA – ASSINATURAS:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz

Documento assinado digitalmente
gov.br ANA PAULA DA LUZ
Data: 06/09/2024 09:07:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vinicius Fiocco Sciuti

Documento assinado digitalmente
gov.br VINICIUS FIOCCO SCIUTI
Data: 09/09/2024 15:50:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTO

Agradeço imensamente aos meus pais e a minha irmã, que sempre me deram força mesmo quando eu não tinha mais de onde tirar. Agradeço em especial ao Breno Parente Bezerra, que me salvou com orientações e auxílio nos ensaios laboratoriais, me ajudando na prática a entender a teoria. Obrigada também a professora Ana Paula da Luz, pela paciência e orientação em todos os momentos, e a todos os meus amigos desse período de faculdade.

RESUMO

A indústria de refratários tem grande relevância no contexto de vários segmentos industriais, sendo essencial para processos produtivos realizados em temperaturas elevadas e sob condições adversas, como na presença de meios corrosivos, de elevado desgaste mecânico e que envolvam deformações e tensões expressivas. Todavia, estas cerâmicas apresentam limitada vida útil, gerando resíduos que atualmente são subutilizados e aplicados em situações que não aproveitam o alto valor agregado destes materiais. Esse trabalho avaliou uma possível alternativa para a melhor destinação desses resíduos. Para isso, investigou-se os efeitos da incorporação de diferentes teores de agregado reciclado de refratário alumina-zircônia-sílica (AZS, proveniente da indústria vidreira) nas propriedades de concretos a base de alumina. Inicialmente, o agregado reciclado foi caracterizado quanto a sua composição química e fases cristalinas presentes. Num segundo momento, vários concretos foram preparados e avaliados quanto a sua fluidez, porosidade e densidade aparentes, variação linear dimensional, resistência à flexão e resistência ao choque térmico. Após a queima a 1400°C, verificou-se um aumento na resistência mecânica da composição contendo 10%-p de agregados reciclados de AZS (44,50 MPa) quando comparado ao concreto de referência (23,73 MPa). Além disso, obteve-se maior resistência ao choque térmico para a composição contendo 5%-p de agregados reciclados, havendo um decaimento da rigidez das amostras equivalente a apenas 13,31% após 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$). Dessa forma, o presente trabalho demonstra o potencial de reaproveitamento dos refratários de alumina-zircônia-sílica ao final de sua vida útil, podendo estes serem incorporados como agregados reciclados em concretos refratários aluminosos e trazendo benefícios às propriedades destes produtos.

Palavras-chave: AZS. Reciclagem. Refratários. Alumina.

ABSTRACT

The refractory industry plays a significant role in various industrial sectors, being essential for production processes conducted at high temperatures and under adverse conditions, such as in the presence of corrosive environments, high mechanical wear, and involving substantial deformations and stresses. However, these ceramics have a limited service life, generating waste that is currently underutilized and applied in situations that do not take advantage of the high added value of these materials. This study evaluated a potential alternative for better waste management. For this purpose, the effects of incorporating different amounts of recycled alumina-zirconia-silica (AZS) refractory aggregate (originating from the glass industry) into alumina-based concretes were investigated. Initially, the recycled aggregate was characterized regarding its chemical composition and the crystalline phases present. Subsequently, various castables were prepared and evaluated for their flowability, apparent porosity and density, linear dimensional variation, flexural strength, and thermal shock resistance. After firing at 1400°C, an increase in mechanical strength was observed in the composition containing 10 wt.% of recycled AZS aggregates (44.50 MPa) compared to the reference castable (23.73 MPa). Additionally, higher thermal shock resistance was obtained for the composition containing 5 wt.% of recycled aggregates, with a decrease in samples' stiffness of only 13.31% after 10 thermal shock cycles ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$). Thus, this work demonstrates the potential for reusing alumina-zirconia-silica refractories at the end of their service life, as they can be incorporated as recycled aggregates into alumina-based refractory castables, providing benefits to the properties of these products.

Keywords: AZS. Recycling. Refractories. Alumina.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Microestrutura típica de um concreto refratário.....	4
Figura 2.2 – Mecanismo de tenacificação por transformação da zircônia.....	9
Figura 4.1 – Difractograma para a amostra de agregado reciclado de AZS.....	18
Figura 4.2 – Porosidade aparente para as três composições após diferentes tratamentos térmicos.....	20
Figura 4.3 – Módulo de ruptura para as três composições após secagem, queima a 1250°C/3h e 1400°C/3h.....	23
Figura 4.4 – Módulo elástico dos concretos analisados ao longo de 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$).....	24
Figura 4.5 – Decaimento do módulo elástico dos concretos analisados ao longo de 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$).....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composições dos concretos refratários avaliados.....	12
Tabela 4.1 – Teor de água do utilizado no processamento e fluidez para as composições analisadas.....	19
Tabela 4.2 – Densidade aparente das composições avaliadas variando-se a temperatura de tratamento térmico e desvio padrão.....	21
Tabela 4.3 – Variação linear permanente das composições avaliadas variando-se a temperatura de tratamento térmico.....	22

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. MATERIAIS REFRAATÓRIOS	3
2.2. CONCRETOS REFRAATÓRIOS	3
2.3. AGREGADOS	5
2.3.1. Agregados Reciclados	5
2.3.2. Agregados Reciclados do Tipo AZS	7
2.4. MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO DA ZIRCÔNIA	8
3. MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1. MATERIAIS SELECIONADOS E FORMULAÇÕES DOS CONCRETOS	11
3.2. PROCESSAMENTO DOS CONCRETOS	11
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS	12
3.3.1. Fluides	12
3.3.2. Porosidade e Densidade Aparentes	13
3.3.3. Variação Linear Dimensional	13
3.3.4. Resistência à Flexão	14
3.3.5. Resistência ao Choque Térmico	14
3.3.6. Densidade Real	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO AGREGADO RECICLADO DE AZS	17
4.2. FLUIDEZ DOS CONCRETOS PREPARADOS	19
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS REFRAATÓRIOS	19
5. CONCLUSÕES	27
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	29
REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM), os materiais refratários são aqueles que possuem elevado ponto de fusão e, quando expostos a elevadas temperaturas, mantêm as suas características físicas e químicas sem se deformar de forma excessiva. Ou seja, são materiais capazes de manter sua habilidade funcional em condições de aplicação adversas devido às altas temperaturas envolvidas, meios corrosivos e elevadas cargas [1]. Esses materiais são amplamente utilizados em diversas aplicações industriais, como fornos, reatores químicos, revestimentos de alto-forno e em equipamentos de processamento de metais, cimento e vidros.

A produção mundial de cerâmicas refratárias é significativa, com uma demanda crescente devido ao aumento da atividade industrial em países em desenvolvimento. Em 2024, o tamanho estimado desse mercado é de 55,16 milhões de toneladas, podendo atingir 67,12 milhões de toneladas até 2029, o que caracteriza um crescimento anual composto próximo a 4% [2]. Após a pandemia de COVID-19, as indústrias de usuários finais de refratários estão em contínuo crescimento devido a maior procura de produtos com o aquecimento da economia [2].

Apesar de uma produção tão expressiva, são limitados os esforços voltados ao reaproveitamento dos resíduos ao final da vida útil dos revestimentos refratários. Ainda que existam iniciativas para reutilização destes materiais em aplicações menos nobres, p.e., para preenchimento de volume em estradas, há uma subutilização de suas propriedades termomecânicas [3]. Embora sejam amplamente reconhecidos por sua resistência a altas temperaturas, esses materiais reciclados têm sido menos explorados em contextos além de revestimentos refratários industriais, principalmente devido ao baixo preço associado às matérias-primas empregadas.

Com o crescente foco nas questões ambientais, a destinação adequada dos materiais refratários ao final de sua vida útil se torna cada vez mais crucial. Atualmente, a prática mais comum de descarte desses materiais é o depósito em aterros. Essa abordagem apresenta uma série de desafios e preocupações ambientais. Primeiro, os aterros exigem grandes áreas de terreno, o que pode levar ao uso de espaços significativos e ao impacto sobre a paisagem e o uso do solo. Além disso, o acúmulo de materiais refratários em aterros pode levar a riscos para a

saúde humana e o meio ambiente, uma vez que alguns desses materiais podem conter substâncias tóxicas ou perigosas provenientes da escória ou dos materiais de processo, representando riscos para o ecossistema local e para a saúde pública [3].

Portanto, explorar formas alternativas de reaproveitamento de refratários reciclados, como o uso deles como matéria prima para produção de novas cerâmicas monolíticas, poderia não apenas maximizar seu potencial técnico e econômico, mas também contribuir para soluções inovadoras e sustentáveis em diversos setores industriais.

Os refratários eletrofundidos compostos por alumina, zircônia e sílica (denominados como AZS) são frequentemente utilizados nos revestimentos de fornos na indústria de vidro devido à sua notável resistência à corrosão, baixa porosidade e às suas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas. A produção de refratários de AZS envolve a fusão de matérias-primas como alumina e zirconita em fornos a arco elétrico, seguida pela solidificação em moldes com controle rigoroso das taxas de resfriamento [4]. A presença de zircônia nos refratários AZS contribui para a melhoria da resistência ao desgaste e à corrosão causada pelo vidro, o que ajuda a manter a qualidade do produto final. No entanto, apesar dos benefícios oferecidos pelos refratários AZS, a vida útil do forno pode ser limitada devido a danos termomecânicos, geralmente variando de 3 a 5 anos, em razão das condições operacionais exigentes [4].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de utilização de diferentes teores (0, 5 e 10%-p) de agregado reciclado de alumina-zircônia-sílica (AZS) em concretos a base de alumina, buscando a melhoria de suas propriedades mecânicas e de sua resistência ao choque térmico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MATERIAIS REFRACTÁRIOS

As cerâmicas refratárias são materiais não metálicos que apresentam propriedades físico-químicas que as tornam adequadas para aplicação em estruturas ou em componentes de sistemas que são expostos a ambientes com temperaturas superiores a 538°C [5]. Elas são aplicadas em equipamentos que possibilitam a produção de diversos produtos que requerem o uso de altas temperaturas, como por exemplo, vidros, cimentos, produtos químicos, metais ferrosos e não ferrosos, entre outros. Além disso, estas cerâmicas apresentam desempenho ímpar, resistindo a elevadas temperaturas, apresentando boas propriedades mecânicas e termomecânicas, elevada resistência a corrosão e funcionando como agentes de conservação de temperatura dos processos, otimizando a eficiência energética industrial [6].

Os refratários são aplicados desde o início da história humana. Após a descoberta do fogo, rochas eram utilizadas como cadinhos para amolecimento de metais que eram utilizados para a confecção de ferramentas. Depois, descobriu-se que a queima de argilas permitia a obtenção de materiais refratários em formatos customizados [7]. Os avanços na indústria refratária permitiram melhorias significativas na metalurgia e, atualmente, esses materiais são vitais para quaisquer processos produtivos que envolvam grande quantidade de energia térmica.

Pela norma ABNT NBR 10237:2014, os refratários podem ser classificados de acordo com sua forma, processo de fabricação, processo de conformação, natureza química e mineralógica e grau de porosidade. Já em relação a sua forma física final, os refratários podem ser classificados como conformados ou não conformados (monolíticos) [8].

2.2 CONCRETOS REFRACTÁRIOS

Os concretos refratários são materiais monolíticos produzidos a partir de misturas de diferentes componentes (agregados graúdos e miúdos, ligante, aditivos,

etc.), os quais são preparados in-loco e aplicados nos locais/ambientes requeridos pelos usuários a partir do vertimento das misturas em moldes, a partir da aplicação com uso de vibração ou bombeamento destes produtos em superfícies específicas. Tais produtos são utilizados para formar revestimentos virtualmente livres de juntas e eles apresentam diversas vantagens, como instalação rápida e facilitada, permite a execução de reparos rápidos e simples (que podem ser realizados até mesmo em altas temperaturas), menor custo de produção devido a queima no local de aplicação, menor quantidade de juntas que os tijolos (aumentando sua resistência à corrosão) e transporte e logística diferenciados em relação aos materiais conformados [9].

Os concretos refratários surgiram a partir da demanda de processos industriais, uma vez que a utilização de tijolos comuns e peças pré-formadas se mostrou limitante devido ao desenvolvimento de fornos com geometrias cada vez mais complexas. Como resposta às necessidades industriais, que buscavam um maior desempenho dos revestimentos refratários aliado à maior rapidez e praticidade na aplicação dos mesmos, tais materiais foram elaborados e aprimorados ao longo dos anos [10]. A Figura 2.1 ilustra alguns dos componentes presentes na composição e microestrutura típica dos concretos.

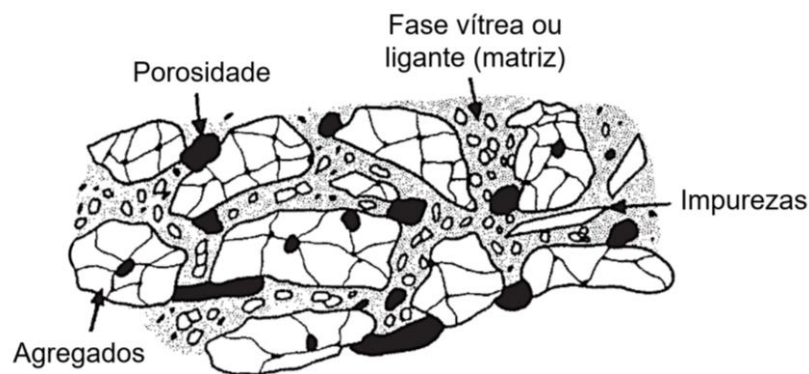


Figura 2.1 - Microestrutura típica de um concreto refratário. Adaptado de [11].

Os agregados são os componentes mais grosseiros e de maior tamanho da composição de um material refratário, os quais são materiais inertes e desempenham a função primária de preenchimento da estrutura. As características dos agregados, como a porosidade, composição química, morfologia, absorção de água e impurezas afetam diretamente o desempenho termomecânico do concreto refratário, sendo necessário a seleção cuidadosa destes materiais [12].

Já a fração da matriz é composta pelas partículas mais finas presentes na composição cerâmica. A principal função dos elementos da matriz compreende o preenchimento dos espaços vazios da estrutura deixados pelos agregados, melhorando o empacotamento da microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades do concreto final. Além disso, as partículas finas também influenciam o comportamento de fluidez das misturas frescas, uma vez que estes componentes atuam como lubrificante, reduzindo o atrito entre os agregados [13].

O uso de agentes ligantes, cuja função consiste em promover transformações de fases que induzem a ligação entre os componentes finos e grosseiros e garantir a coesão da microestrutura, é comumente considerado no design de refratários. Estes ligantes encontram-se misturados a fração da matriz e eles são responsáveis por promover o enrijecimento do material a verde. Existem diversos tipos de componentes ligantes que podem ser empregados em composições monolíticas: (i) os hidráulicos, como o cimento de aluminato de cálcio, alumina hidratável, etc. [14]; (ii) os coloidais, como é o caso das suspensões de sílica e alumina coloidal [15]; (iii) os químicos, usualmente a base de fosfato, silicatos, geopolímeros e cloretos [16][17]; e (iv) e os poliméricos, como as resinas fenólicas (resol e novolaca) [18]. Adicionalmente, outros aditivos como dispersante, fibras poliméricas (para auxílio na secagem de composições contendo ligantes hidráulicos), agentes retardadores ou aceleradores de pega (para adequação do tempo de enrijecimento do material), etc., podem ser incorporados aos concretos visando o ajuste de suas propriedades [12].

Ressalta-se também a importância da água como componente essencial a maioria dos concretos refratários, principalmente para aqueles ligados com ligantes hidráulicos. No caso de composições contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC), tal componente irá reagir com a água durante as etapas de processamento e preparação das misturas, induzindo a formação de fases hidratadas (CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 e AH_3 , sendo $C = CaO$, $A = Al_2O_3$ e $H = H_2O$) que auxiliam no enrijecimento dos concretos a verde, garantindo a obtenção de adequada resistência mecânica dos refratários antes da queima [19].

2.3 AGREGADOS

2.3.1 Agregados Recicladados

Reporta-se que cerca de até 28 milhões de toneladas de refratários são descartados anualmente por indústrias de alta temperatura. Porém, a abundância de matérias-primas para produção de novas camadas de revestimento faz com que a reciclagem desses materiais seja pouco praticada. Todavia, o aumento de preços e problemas de fornecimento de matérias primas de alta pureza levaram a novos investimentos nessa área [3].

A produção de refratários implica em diversos problemas ambientais, desde a extração das matérias-primas até a utilização final dos produtos. A mineração de óxidos traz diversos impactos permanentes para o ecossistema local, e o processo produtivo de refratários exige um uso intensivo de energia para alimentação de fornos, usualmente atrelada a emissões de gases intensificadores do efeito estufa, como é o caso do CO₂. Além disso, algumas composições cerâmicas apresentam em sua formulação elementos como o cromo hexavalente, elevando o risco de contaminação ambiental devido ao descarte de refratários usados em aterros [20].

Destaca-se também a necessidade de precauções em momentos de instabilidade geopolítica. O eixo Ásia-Pacífico hoje comanda o setor produtivo de bauxita [21], e questões internacionais podem levar a um comprometimento da cadeia de abastecimento de matérias-primas. Por essa ótica, o uso de refratários reciclados se destaca como alternativa em momentos de escassez de fornecimento de insumos para a fabricação de refratários.

Além disso, a produção de refratários de qualidade é totalmente dependente da utilização de matérias-primas de qualidade, que se tornaram cada vez mais escassas e difíceis de se obter. Os preços desses insumos se tornaram cada vez mais voláteis e apresentaram um aumento expressivo nos últimos anos, o que evidencia a necessidade de explorar alternativas para a produção de refratários. [22]

O uso de agregados reciclados para a produção de novos produtos refratários pode ser benéfico para a indústria refratarista, uma vez que esta ação pode acarretar em uma redução de custos, impactar positivamente na imagem ambiental desse setor e reduzir a dificuldade de disposições desses resíduos após o final de sua vida útil. Como diferencial, destaca-se também a utilização de resíduos de refratários de alto

valor agregado (como por exemplo refratários utilizados na indústria vidreira, produzidos com matérias primas de alta qualidade e com reduzido teor de impurezas) em aplicações com requisitos menos extremos, podendo influenciar na obtenção de produtos com melhores propriedades [3].

Ao final de sua vida útil, os tijolos refratários são mais comumente reciclados do que os concretos, uma vez que sua extração, classificação e separação de impurezas é mais simples. Esses resíduos podem ser aplicados como agregados de base na construção, por exemplo, de estradas. Resíduos de tijolos básicos (a base de magnésia) podem, por sua vez, serem utilizados em processos metalúrgicos como agentes condicionantes, proporcionando o ajuste do teor de MgO da escória e minimizando possíveis ataques corrosivos do revestimento refratário dos equipamentos. Além disso, refratários do tipo magnésia-cromo podem ser utilizados para a produção de metais cromados, e resíduos de dolomita apresentam usos como neutralizadores de solos em canteiros de flores [3].

Apesar de alguns usos catalogados, a parte majoritária dos refratários reciclados são utilizados em aplicações de baixa qualidade, o que resulta na perda de matérias primas valiosas ou até mesmo o descarte em aterros. Uma das principais questões impeditivas para o aproveitamento mais efetivo de materiais reciclados na confecção de novos produtos refratários é a garantia da qualidade destes materiais e a organização industrial para a separação e produção constante desses tipos de agregados. Os resíduos refratários de elevada qualidade, como aqueles a base de Al_2O_3 , MgO e SiC, são mais facilmente reciclados, mas um teor muito elevado de sílica pode trazer junto impurezas [23].

Considerando a crescente demanda por práticas sustentáveis e o alto valor agregado dos materiais refratários, a reciclagem dos mesmos se torna uma estratégia crucial. Dentre os diversos tipos de refratários, os agregados reciclados do tipo AZS (Alumina-Zircônia-Sílica) emergem como uma opção particularmente promissora devido à sua aplicação na indústria do vidro, que opera com condições extremas de temperatura.

2.3.2 Agregados Reciclados do Tipo AZS

A indústria do vidro desempenha um papel crucial no mercado global, fornecendo produtos de alta qualidade para diversos setores, tais como construção,

transporte, saúde e tecnologia avançada. O processo de produção de vidro é complexo e tradicionalmente depende de fornos operando em altas temperaturas (1200°C a 1600°C) para fundir matérias-primas e alcançar composições precisas [24]. Esses fornos utilizam revestimentos refratários para proteger e manter o vidro líquido em condições controladas de temperatura, as quais são essenciais para a integridade estrutural e operacional destes equipamentos ao longo de vários anos.

Entre os revestimentos refratários utilizados nesta aplicação, destaca-se aqueles do sistema alumina-zircônia-sílica (AZS), conhecido pela sua resistência à corrosão pelo vidro e capacidade de manter a qualidade do produto final. Apesar destes benefícios, desafios como o desgaste termomecânico devido ao choque térmico limitam a vida útil dos fornos, que em média é de 3 a 5 anos [4].

Os refratários AZS são produzidos pelo processo de fusão de matérias-primas como zircônia, sílica, alumina, óxido de sódio e aditivos em fornos de arco elétrico com eletrodos de grafite, atingindo temperaturas entre 1400°C e 1800°C. Após a fusão, o material é moldado e resfriado de forma controlada para evitar defeitos causados por choque térmico e retração durante a solidificação. A microestrutura resultante compreende fases como zircônia primária, uma estrutura eutética de zircônia e mulita, além de uma fase vítrea devido à presença do óxido de sódio, que também auxilia na redução do ponto de fusão da zircônia [4].

Dessa forma, os refratários de AZS são materiais de grande valor agregado, devido a grande energia empregada em sua produção. Após atingirem o limite de sua vida útil nos fornos de produção de vidro, esses materiais atualmente tem sido reciclados por meio da sua moagem e posterior comercialização em diferentes granulometrias, como agregados reciclados. Esse agregado reciclado de AZS é um material, que, apesar de ser reciclado, pode contribuir positivamente para as propriedades dos concretos formulados com esse material. Destaca-se aqui ainda a presença da zircônia nesse agregado, uma matéria-prima de elevado valor e com propriedades interessantes, podem contribuir para a tenacificação dos materiais refratários.

2.4 MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO DA ZIRCÔNIA

O uso de zircônia tetragonal metaestável em composições cerâmicas refratárias pode auxiliar em sua resistência ao choque térmico, essencialmente devido

ao mecanismo de tenacificação associado a transformação de fases da zircônia. Quando submetida a aquecimento a temperaturas superiores a 1173°C, a fase mais estável da zircônia é a tetragonal. Porém, durante seu resfriamento, há a conversão da estrutura tetragonal para monoclinica abaixo de 1173°C. Esta mudança de fase é adifusional e instantânea, sendo ainda acompanhada de uma expansão volumétrica entre 3% a 5% [25].

Entretanto, no caso de concretos refratários contendo zircônia tetragonal, a matriz destas composições pode apresentar resistência à essa transformação, impedindo a alteração volumétrica da zircônia. Dessa forma, a zircônia tetragonal se mantém na estrutura como uma fase metaestável.

A zircônia metaestável auxilia muito na resistência do material a propagação de trincas, com destaque às trincas termomecânicas provenientes de mudanças bruscas de temperatura. Quando esse material está presente na formulação cerâmica, substituindo parte da alumina, podem ocorrer interações entre as trincas e a microestrutura do material, incentivando a transformação martensítica da zircônia metaestável de tetragonal para monoclinica. Uma vez que essa transformação está associada a uma expansão volumétrica, quando uma trinca atinge a região com presença de zircônia metaestável e ocorre a mudança de morfologia desse material, há a formação de um campo de tensões compressivas de raio r_0 em torno da extremidade da trinca (Figura 2.2). Essas tensões compressivas levam a absorção da energia da trinca, inibindo sua propagação e impedindo seu deslocamento, dessa forma tenacificando o material [25].

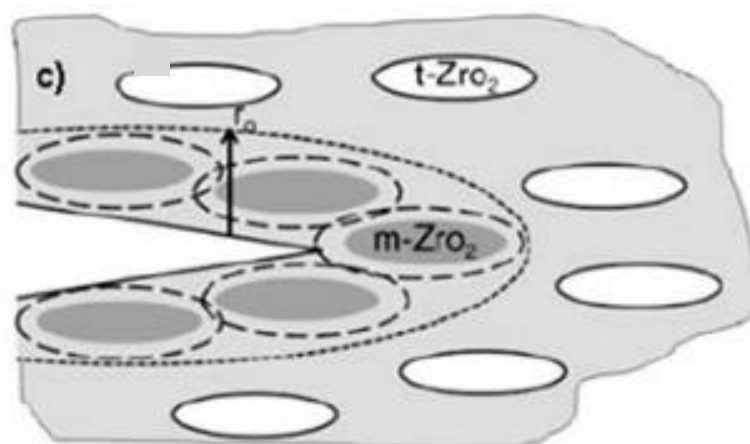


Figura 2.2 – Mecanismo de tenacificação por transformação da zircônia. Adaptado de [25].

Composições de concretos refratários contendo agregados reciclados de AZS já foram avaliados em um trabalho anterior [26], sendo possível a constatação de um aumento na energia de fratura em corpos de prova com a mesma formulação aqui analisada, variando-se apenas o teor de agregados de AZS reciclados. No estudo mencionado, foi utilizado o método da cunha para iniciação e propagação de uma trinca de maneira estável em corpos de prova compostos por concretos aluminosos com diferentes teores de agregado reciclado de AZS, possibilitando a determinação da energia de fratura dessas composições. Para a formulação contendo o maior teor de agregado reciclado (10%-p), foi encontrada a maior média de energia de fratura com base nas curvas de força vertical versus deslocamento vertical do atuador (143,5 J/m²), valor 1,4 vezes superior ao encontrado para a composição de concreto refratário aluminoso sem a adição de agregado reciclado de AZS (102,5 J/m²) [26]. Portanto, existem evidências em literatura de que a utilização de teores de agregado reciclado de AZS em formulações de concretos refratários a base de alumina contribui para um aumento da tenacidade a fratura desses concretos.

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é avaliar a viabilidade de utilização de agregados reciclados de alumina-zircônia-sílica (provenientes da indústria vidreira) em formulações de concretos a base de alumina e ligados por cimento de aluminato de cálcio. Almeja-se a possibilidade de se obter uma destinação mais adequada aos resíduos desse refratário eletrofundido de elevado valor agregado, bem como a melhoria das propriedades mecânicas dessas formulações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS SELECIONADOS E FORMULAÇÕES DOS CONCRETOS

Nesse trabalho, foram formuladas três diferentes composições de concretos refratários vibrados contendo diferentes teores de agregado de AZS reciclado (cuja composição química era $\text{Al}_2\text{O}_3 = 44,91\%$, $\text{ZrO}_2 = 27,85\%$, $\text{SiO}_2 = 23,22\%$, $\text{Na}_2\text{O} = 2,26\%$, $\text{CaO} = 1,08\%$, outros = $0,68\%$, RHI Magnesita). Para determinação das fases presentes neste material, realizou-se uma análise por difração de raios X utilizando equipamento Bruker D8 Focus, radiação $\text{CuK}\alpha$ [$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$], filtro de níquel, 40 mA, 40 mV e passo = 0.02° . Para a análise dos resultados obtidos, foi utilizado o software X'Pert HighScore Plus (Malvern Panalytical).

As formulações elaboradas eram compostas de agregados graúdos e miúdos de alumina eletrofundida (WRGB e WRG de diferentes tamanhos de partículas, $0,45 \text{ mm} < d < 6 \text{ mm}$, Imerys, Bahrein), de modo a otimizar o empacotamento (Tabela 3.1). Além disso, utilizou-se 5%-p de alumina calcinada (CL370, Almatiss), 2%-p de alumina reativa (CT3000SG, Almatiss), 4%-p de ligante hidráulico a base de cimento de aluminato de cálcio (Secar 51, Imerys Aluminates) e 0,2%-p de dispersante (polietilenoglicol, Castament FS60, Basf). A incorporação de 5 e 10%-p de agregado reciclado de AZS foi efetuada substituindo o agregado de alumina eletrofundida de granulometria equivalente e entre 0,2 a 0,5 mm.

3.2 PROCESSAMENTO DOS CONCRETOS

Para a preparação dos corpos de prova, o equivalente a 8 kg de cada uma das composições foi pesado. Após a pesagem, as matérias-primas foram misturadas em duas etapas em um misturador planetário para obtenção de concretos homogêneos, com adição gradual de água às misturas. A consistência das três composições formuladas foi padronizada com relação ao valor de fluidez (entre 130% a 140%), para se obter amostras com comportamento adequado de moldagem e obter peças com bom acabamento superficial.

Tabela 3.1: Composições dos concretos refratários avaliados neste trabalho.

MPs (%-p)		Referência (sem AZS)	AT-5AZS	AT-10AZS
Aluminas eletrofundidas	WRGB 3-5	26	26	26
	WRGB 1-3	10	10	10
	WRG 0,5-1	20	20	20
	WRGB 0,2-0,5	11	6	1
	WRG 0-0,2	14	14	14
	WRG < 325	8	8	8
Alumina calcinada	CL370	5	5	5
Alumina reativa	CT3000SG	2	2	2
Cimento de aluminato de Cálcio	Secar 51	4	4	4
Reciclado AZS	AZS	-	5	10
Dispersante	FS60	0,2	0,2	0,2

Após a mistura, os concretos preparados foram vertidos em moldes de diferentes geometrias e dimensões para possibilitar a realização dos ensaios escolhidos. O conjunto moldes + concretos foram mantidos sob vibração por 1 minuto e depois mantidos em uma estufa, por 24 horas a 40°C e na presença de umidade, para que o processo de cura do cimento fosse realizado de maneira efetiva. Após a etapa de cura, as amostras foram desmoldadas, secas por 24 horas a 110°C e posteriormente queimadas a 1250°C e 1400°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 2h.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS

3.3.1 Fluides

Ensaio de fluides foram realizados de acordo com as recomendações da norma ASTM C1445-13 (*Standard test method for measuring consistency of castable refractory using a flow table*) [27]. Esse teste visa avaliar o comportamento reológico dos concretos antes do início de seu enrijecimento, sendo útil para determinação da

trabalhabilidade e tempo útil para aplicação de diferentes composições. As medidas foram efetuadas a partir do vertimento das misturas em um molde cônico de diâmetro equivalente a 125 mm, seguida da remoção do molde e vibração do concreto em mesa vibratória por 1 minuto. Após esse período, foi medido o diâmetro final de espalhamento da mistura. A fluidez percentual dos concretos foi calculada de acordo com a Equação 3.1, onde D_f e D_i são, respectivamente, o diâmetro final e inicial aferido com o uso de um paquímetro.

$$\text{Fluidez (\%)} = \frac{D_f - D_i}{D_i} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.2 Porosidade e Densidade Aparentes

A determinação da porosidade e densidade aparente dos concretos refratários foi efetuada de forma similar ao informado na norma ASTM C20-00 (*Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*) [28].

Os corpos de prova foram secos a 110°C por 24 horas e pesados. Depois, as amostras foram imersas por 24 horas em água, e sua massa úmida e imersa foram determinadas. A porosidade aparente pode ser calculada pela Equação 3.2, onde M_u é a massa úmida, M_s a massa seca e M_i a massa imersa do corpo de prova.

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.2)$$

E a densidade aparente pode ser calculada pela Equação 3.3, onde ρ é a densidade da água utilizada para imersão das amostras.

$$\text{Densidade Aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho \quad (3.3)$$

3.3.3 Variação Linear Dimensional

A variação linear dimensional das amostras após os tratamentos térmicos a 1250°C ou 1400°C foi aferida de acordo com a norma ASTM C113-14 (*Standard Test Method for Reheat Change of Refractory Brick*) [29]. As amostras tiveram seu comprimento medido antes e após o tratamento térmico, para avaliação nas mudanças dimensionais ocasionadas pelo processo de queima.

A variação linear dimensional pode ser calculada pela Equação 3.4, onde C_f e C_i são, respectivamente, o comprimento final (após o tratamento térmico) e inicial (antes do tratamento térmico) dos corpos de prova.

$$\text{Variação Linear Dimensional (\%)} = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100 \quad (3.4)$$

3.3.4 Resistência à Flexão

A determinação da resistência a flexão a frio dos concretos refratários foi efetuada seguindo a norma ASTM C133-97 (*Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories*) [30], por meio do ensaio de flexão em três pontos.

Para cada uma das composições, avaliou-se a resistência mecânica das amostras à verde (após secagem a 110°C por 24h) e após a queima (tanto a 1250°C/3h quanto a 1400°C/3h) em uma máquina universal de ensaios (EMIC, DL 10000). O módulo de ruptura (σ_R) foi calculado a partir da Equação 3.5, onde $P_{m\acute{a}x}$ é a carga de ruptura (N), L a distância entre os apoios (127 mm), b a largura e h a espessura do corpo de prova (mm).

$$\sigma_R(\text{MPa}) = \frac{3}{2} \left(\frac{P_{m\acute{a}x} \cdot L}{b \cdot h^2} \right) \quad (3.5)$$

3.3.5 Resistência ao Choque Térmico

A determinação da resistência ao choque térmico dos concretos refratários foi realizada seguindo a norma ASTM C1171-16 (*Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on*

Refractories) [31], por meio da técnica de excitação por impulso para a determinação do módulo elástico.

Corpos de prova prismáticos foram posicionados em um equipamento para a medida de módulo elástico por uma técnica não destrutiva de excitação por impulso, usando o equipamento Sonelastic (ATCP). Essas amostras foram submetidas a ciclos de choque térmico de 30 minutos (15 minutos dentro do forno e 15 minutos fora) com gradiente de temperatura de aproximadamente 1000°C. O módulo elástico dessas amostras foi aferido a cada dois ciclos, até um total de 10 ciclos de mudança brusca de temperatura. Além dos valores brutos de módulo elástico para cada dois ciclos, a partir dos mesmos, foi possível ainda a determinação do decaimento do módulo elástico inicial, o qual é um indicativo da resistência do material à ciclagem térmica.

3.3.6 Densidade Real

Nesse trabalho, a densidade real tanto do agregado reciclado de AZS quanto da alumina eletrofundida WRGB 0,2-0,5 foram determinadas por meio do ensaio de picnometria de hélio. Essa técnica se baseia na variação do volume de gás hélio entre uma câmara de gás hélio e outra contendo o material em análise. Inicialmente, o material é colocado na câmara do picnômetro, e o espaço vazio é preenchido com gás hélio. Com base na massa seca do material e na diferença entre o volume de hélio necessário para preencher a câmara vazia e o volume com o agregado, é possível calcular a densidade real da amostra por meio da Equação 3.6, onde D_r é a densidade real da amostra, m_s a massa seca (g), V_v é o volume da câmara vazia (cm³) e V_m o volume com a câmara contendo o material analisado.

$$D_r (\text{g/cm}^3) = \frac{m_s}{(V_v - V_m)} \quad (3.6)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO AGREGADO RECICLADO DE AZS

A Figura 4.1 apresenta o difratograma obtido após análise do agregado reciclado de AZS. Foram encontradas ao todo seis fases no agregado analisado: zircônia monoclinica (ZrO_2), córindon (Al_2O_3), zirconita ($ZrSiO_4$), quartzo (SiO_2), mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) e leucita ($K_{15,17} Na_{0,42} Fe_{0,14} Al_{15,84} Si_{32,02} O_{96}$).

As fases zircônia monoclinica (ZrO_2), córindon (Al_2O_3) e quartzo (SiO_2) eram esperadas, uma vez que o agregado contém óxido de alumínio (alumina), óxido de zircônio (zircônia) e óxido de silício (sílica). A detecção do polimorfo monoclinico da zircônia é particularmente relevante, pois espera-se que após o tratamento térmico a 1400 °C dos concretos refratários contendo AZS, ocorra a transformação da zircônia monoclinica (estável em temperatura ambiente) para a zircônia tetragonal (estável na temperatura de queima [25]). Essa mudança de fase é importante e a presença de CaO (derivado do CAC) pode vir a contribuir para a estabilização e retenção da zircônia tetragonal metaestável na microestrutura do concreto mesmo após o resfriamento. Espera-se que, quando exposto a solicitações mecânicas e com o surgimento de trincas nestes refratários, poderá ocorrer posteriormente a transformação desta fase tetragonal em seu polimorfo monoclinico, gerando uma expansão volumétrica local da zircônia, que atua de modo a favorecer o aumento da resistência mecânica e da durabilidade do material [25].

O difratograma obtido indica que as matérias primas utilizadas para a produção desse refratário de AZS eram zirconita ($ZrSiO_4$), quartzo (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). A fase mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), composta por alumina e sílica, muito possivelmente foi formada no processo de eletrofusão do tijolo, sendo muito benéfica para a resistência ao choque térmico dos materiais refratários devido a seu formato similar a agulhas, que contribui para a tenacificação do material por meio do ancoramento das trincas [32]. Por fim, a presença de leucita ($K_{15,17} Na_{0,42} Fe_{0,14} Al_{15,84} Si_{32,02} O_{96}$) pode estar associada a reação do refratário de AZS com os materiais utilizados para a produção de vidro, formando essa fase que permaneceu aderida ao agregado reciclado.

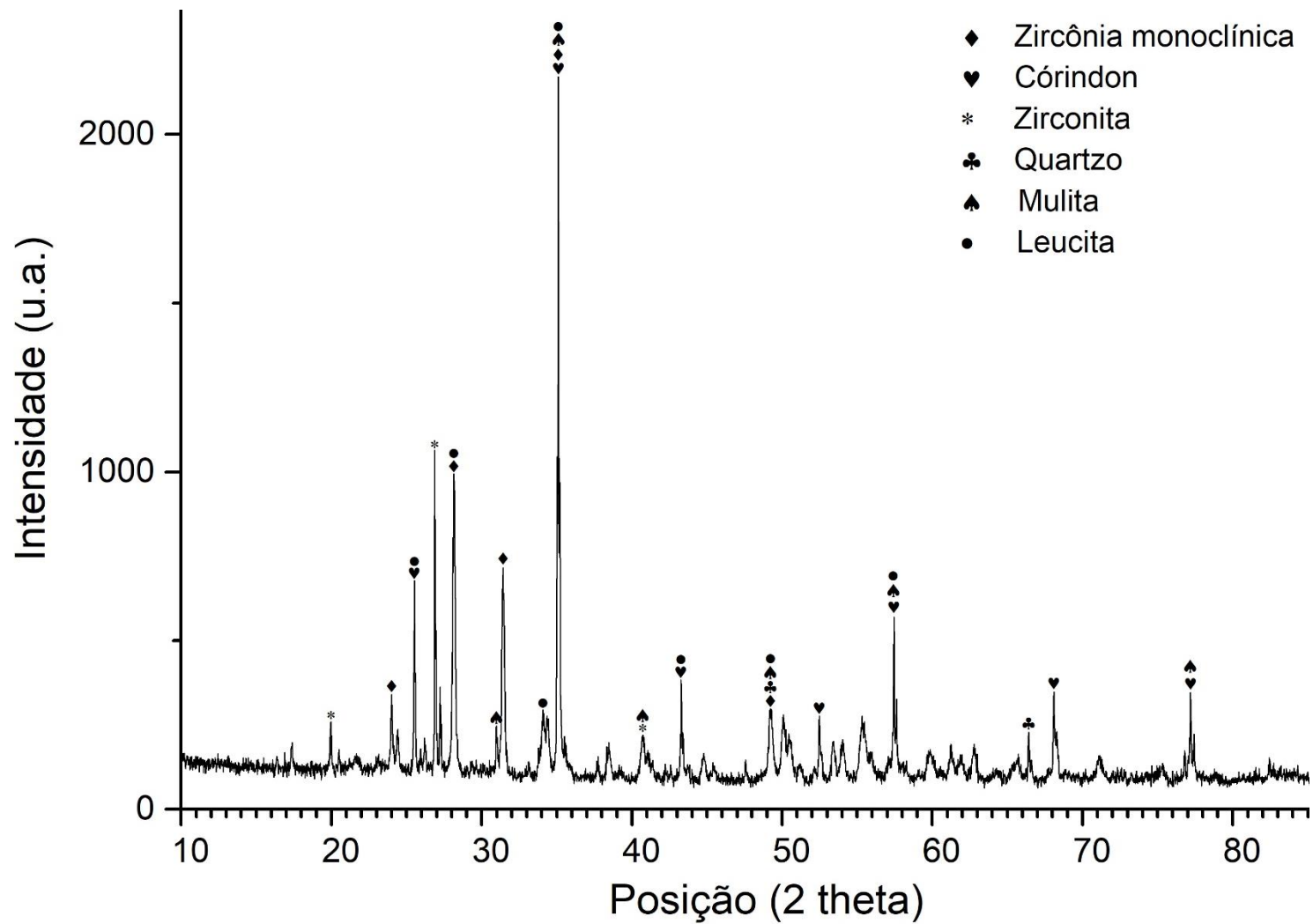


Figura 4.1 – Difratoograma para a amostra de agregado reciclado de AZS com identificação dos picos de maior intensidade para cada uma das seis fases encontradas em destaque.

4.2 FLUIDEZ DOS CONCRETOS PREPARADOS

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos para os testes de fluidez realizados. Decidiu-se pela padronização da fluidez dos concretos (entre 130% e 140%), o que refletiu no teor de água utilizado para a mistura. Como esperado, a substituição parcial de agregados de alumina por agregados de AZS afetou a fluidez das composições preparadas, sendo necessário ajustes no teor de água adicionada à mistura.

Tabela 4.1: Teor de água do utilizado no processamento e fluidez para as composições analisadas.

Composição dos concretos	Teor de Água (%-p)	Fluidez Vibrada (%)
Referência	4,7	136,22
AT-5AZS	4,6	131,84
AT-10AZS	4,7	139,16

A padronização da fluidez das amostras resultou em composições que puderam ser comparadas diretamente. Além disso, a qualidade do acabamento superficial das amostras preparadas foi considerada adequada, sem a presença de defeitos significativos que pudessem afetar negativamente o desempenho dos concretos.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS REFRAATÓRIOS

A Figura 4.2 mostra o gráfico relativo aos resultados de porosidade aparente para as três composições estudadas. Notou-se um aumento da porosidade aparente dos concretos analisados com a exposição das amostras a altas temperaturas. Tal fenômeno é esperado para materiais cerâmicos ligados com cimento de aluminato de cálcio, pois, nestas condições, há a decomposição das fases hidratadas resultantes da atuação deste ligante (decomposição dos hidratos ocorre em temperaturas de até 360°C [33]). Dessa forma, a água que formava esses hidratos é liberada do material, gerando poros residuais na microestrutura. Entretanto, com a queima dos materiais a 1400°C, a sinterização desses materiais cerâmicos é intensificada, implicando em

uma queda na porosidade aparente e maior coesão entre as partículas.

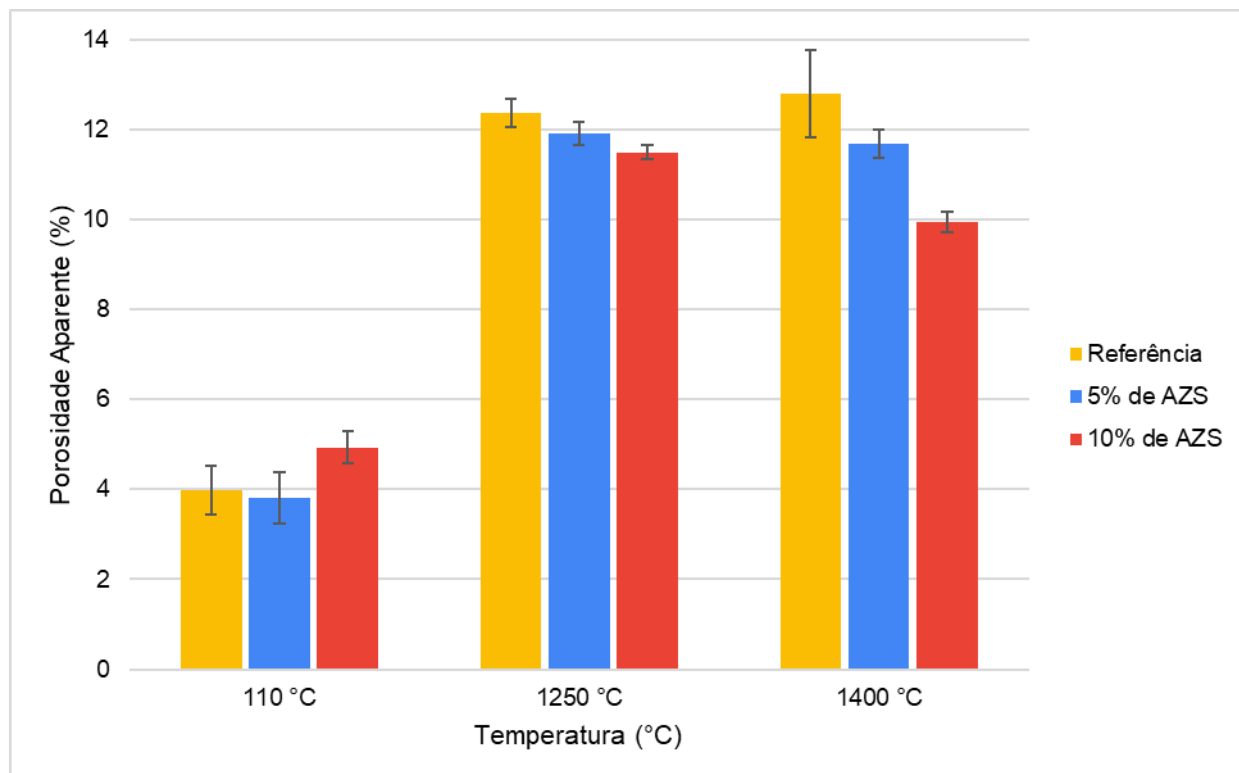


Figura 4.2 – Porosidade aparente para as três composições após diferentes tratamentos térmicos.

A composição de referência (sem AZS) apresentou os maiores valores de porosidade aparente após a queima a 1250°C/3h e 1400°C/3h. Tal característica pode ser problemática para a resistência mecânica deste concreto, uma vez que os poros funcionam como concentradores de tensões, fragilizando o mesmo.

Apesar de possuir maior porosidade após o processo de cura, a composição AT-10AZS apresentou menor quantidade de poros aparentes após a queima, enquanto o material AT-5AZS continha porosidade intermediária entre as composições analisadas. Essa redução na porosidade pode estar relacionada à formação de fases líquidas durante a queima do concreto refratário, resultante da presença de impurezas no agregado de AZS reciclado (p.e. sódio, potássio e ferro, como evidenciado pelos resultados de DRX), o que pode facilitar o processo de sinterização devido a formação de fases líquidas, promovendo a densificação da microestrutura e colaborando para o preenchimento de poros.

Já a densidade aparente para as três composições apresentou pouca variação nas mesmas temperaturas de queima, como mostra a Tabela 4.2. Nota-se uma

diminuição da densidade aparente após a queima em ambas as temperaturas, o que é coerente com o aumento de porosidade aparente observado. Nota-se também uma tendência de diminuição da densidade aparente das composições com o aumento do teor de agregado reciclado de AZS nas composições. Apesar dessa tendência, o ensaio de picnometria à hélio realizado indicou que a densidade real do agregado é de 3,89 g/cm³, valor superior ao da fração de alumina (3,85 g/cm³). Dessa forma, a mudança na densidade aparente desses materiais pode estar associada à variabilidade normal entre as amostras avaliadas.

Tabela 4.2: Densidade aparente das composições avaliadas variando-se a temperatura de tratamento térmico e desvio padrão.

	Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Densidade Aparente Média (g/cm ³)	Desvio Padrão
Referência	110	3,33	0,01
	1250	3,23	0,02
	1400	3,22	0,03
AT-5AZS	110	3,33	0,06
	1250	3,20	0,01
	1400	3,20	0,01
AT-10AZS	110	3,27	0,01
	1250	3,19	0,01
	1400	3,20	0,02

Os resultados de variação linear dimensional (VLD) mostram que todas as composições analisadas apresentaram poucas mudanças em seus comprimentos (Tabela 4.3) quando expostas a altas temperaturas. Após a queima a 1250°C, a composição de referência e a AT-5AZS apresentaram uma retração próxima a 0,1%, enquanto o concreto AT-10AZS demonstrou grande estabilidade dimensional, com variação linear dimensional igual a zero. Quando o tratamento térmico foi conduzido a 1400°C, os resultados obtidos para as três composições foram mais divergentes entre si. Os concretos de referência e contendo 5%-p e 10%-p de agregados reciclados apresentaram expansão permanente equivalente a 0,20%, 0,07% e retração de 0,18%, respectivamente. Essas diferenças de comportamento indicam que a adição dos agregados de AZS favorece a sinterização devido a possível formação de fases de baixo ponto de fusão devido a presença de impurezas no

material reciclado e, conseqüentemente, levando a retração do material após a queima a 1400°C.

Uma baixa variação linear dimensional é um atributo positivo para o uso de materiais como revestimentos refratários. Durante o processo de queima, alterações dimensionais significativas podem gerar tensões volumétricas que, se não forem adequadamente acomodadas, podem levar à formação de trincas e fraturas. Portanto, materiais que apresentam menor variação linear dimensional tendem a ser mais estáveis e menos propensos a desenvolver descontinuidades, garantindo uma maior integridade e durabilidade do revestimento refratário.

Tabela 4.3: Variação linear permanente das composições avaliadas variando-se a temperatura de tratamento térmico.

	Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Variação Linear Permanente (%)
Referência	1250	-0,11
	1400	0,20
AT-5AZS	1250	-0,09
	1400	0,07
AT-10AZS	1250	0
	1400	-0,18

Em se tratando do comportamento mecânico, as amostras obtidas após secagem a 110°C tiveram resultados similares de módulo de ruptura para as três formulações analisadas (Figura 4.3). Após a queima, contudo, houve um aumento significativo nos valores do módulo de ruptura, chegando a valores próximos a 45 MPa após queima a 1400°C. Esse resultado se correlaciona diretamente com o aferido no ensaio de porosidade aparente, uma vez que o concreto com maior teor de poros abertos (no caso, a composição de referência) apresentou o pior desempenho mecânico (23,73 MPa após queima a 1400°C). Por sua vez, o concreto AT-10AZS teve o maior módulo de ruptura dentre as três composições analisadas, atingindo 44,50 MPa após queima a 1400°C.

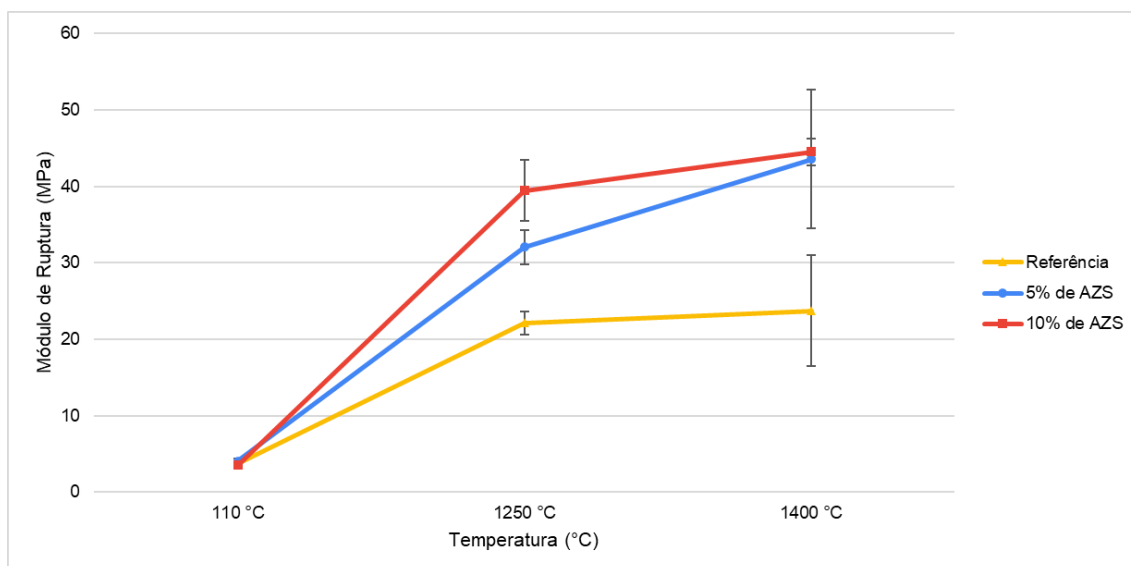


Figura 4.3 – Módulo de ruptura para as três composições após secagem, queima a 1250°C/3h e 1400°C/3h.

Consultando a literatura, as mesmas composições estudadas nessa monografia foram também analisadas por meio do método da cunha para determinação da variação de energia de fratura destes materiais [26]. Esse método permite avaliar a iniciação e propagação de uma trinca de maneira estável em materiais cerâmicos, e quando aplicado na avaliação de concretos aluminosos contendo diferentes teores de agregados reciclados de AZS, evidenciou-se que a presença destes componentes aumentou a energia de fratura das amostras analisadas. Além disso, a composição contendo 10%-p do agregado reciclado apresentou energia de fratura de 143,5 J/m², a qual é maior do que do refratários de referência (sem adição de agregados reciclados), que era de 102,5 J/m² [26].

Corroborando estas informações, o refratário AT-10AZS apresentou a maior rigidez após queima a 1400 °C e antes dos ensaios de choque térmico ($E > 150$ GPa, Figura 4.4). Com o decorrer dos ciclos, houve a diminuição no módulo elástico das amostras das formulações analisadas devido aos danos na microestrutura (início e propagação de trincas) associados às variações térmicas bruscas a que estes materiais foram submetidos.

Concretos refratários geralmente apresentam baixa condutividade térmica. Por causa dessa propriedade, quando esses materiais são removidos de um forno para a temperatura ambiente de forma brusca, a superfície desses concretos resfria mais rapidamente do que seu interior. Como materiais tendem a expandir quando expostos

a temperaturas mais elevadas, ocorre uma incompatibilidade dimensional entre a superfície e o interior dos concretos. Dessa forma, no caso de resfriamento brusco, a superfície tende a se contrair e o interior (mais aquecido) tende a permanecer dilatado, surgindo então tensões trativas na superfície e compressivas no interior do concreto. No aquecimento brusco, o contrário acontece [34]. Caso essas tensões termomecânicas sejam elevadas o suficiente, ocorre o microtrincamento do material, diminuindo sua resistência mecânica e da rigidez dos concretos.

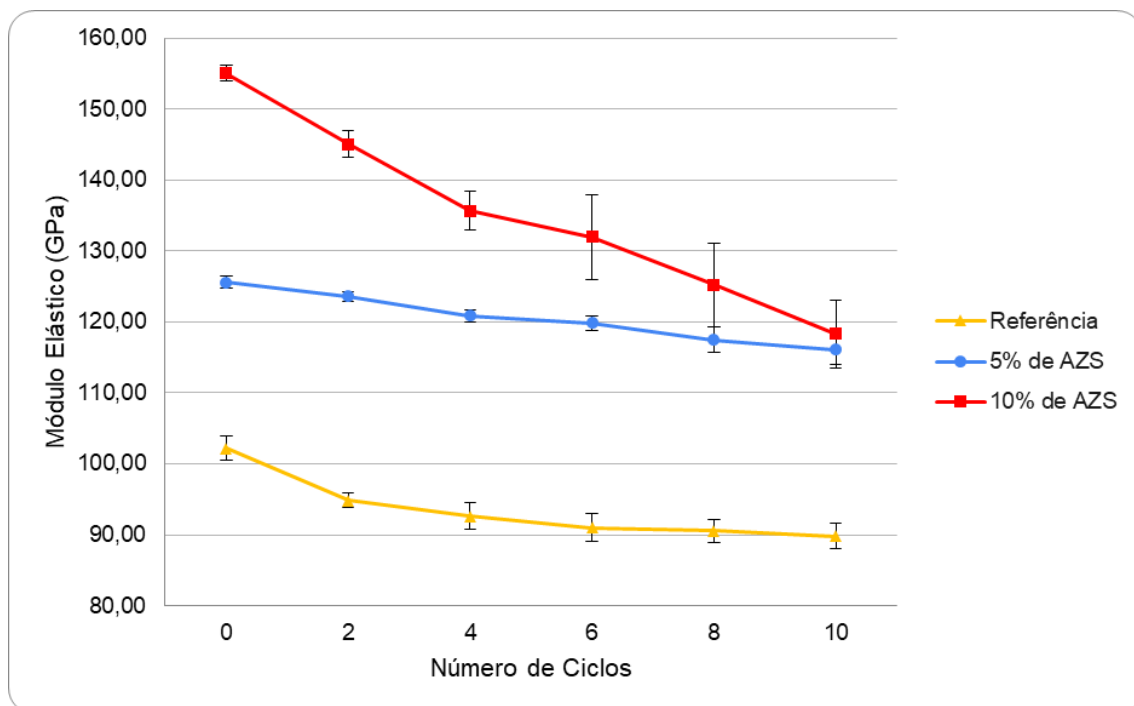


Figura 4.4 – Módulo elástico dos concretos analisados ao longo de 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$). As amostras foram previamente queimadas a $1400^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ antes dos ensaios.

Todas as composições estudadas apresentaram queda em seu módulo elástico com o decorrer dos ciclos de choque térmico. Ressalta-se que o refratário de referência teve a menor resistência ao dano dentre as composições analisadas, enquanto aquele contendo 5%-p de AZS manteve sua rigidez próxima a 116,12 GPa após 10 ciclos (Figura 4.4).

Apesar de manter sua elevada rigidez durante os 10 ciclos de choque térmico, a composição AT-10AZS teve uma redução equivalente a 23,72% de seu módulo elástico inicial (Figura 4.5). Esta queda corresponde a um valor bem mais expressivo do que o encontrado para os refratários com 5%-p de agregado reciclado de AZS

(13,31%) e de referência (13,41%). Como possível explicação para o comportamento observado, destaca-se a provável atuação do mecanismo de tenacificação da zircônia para as composições estudadas.

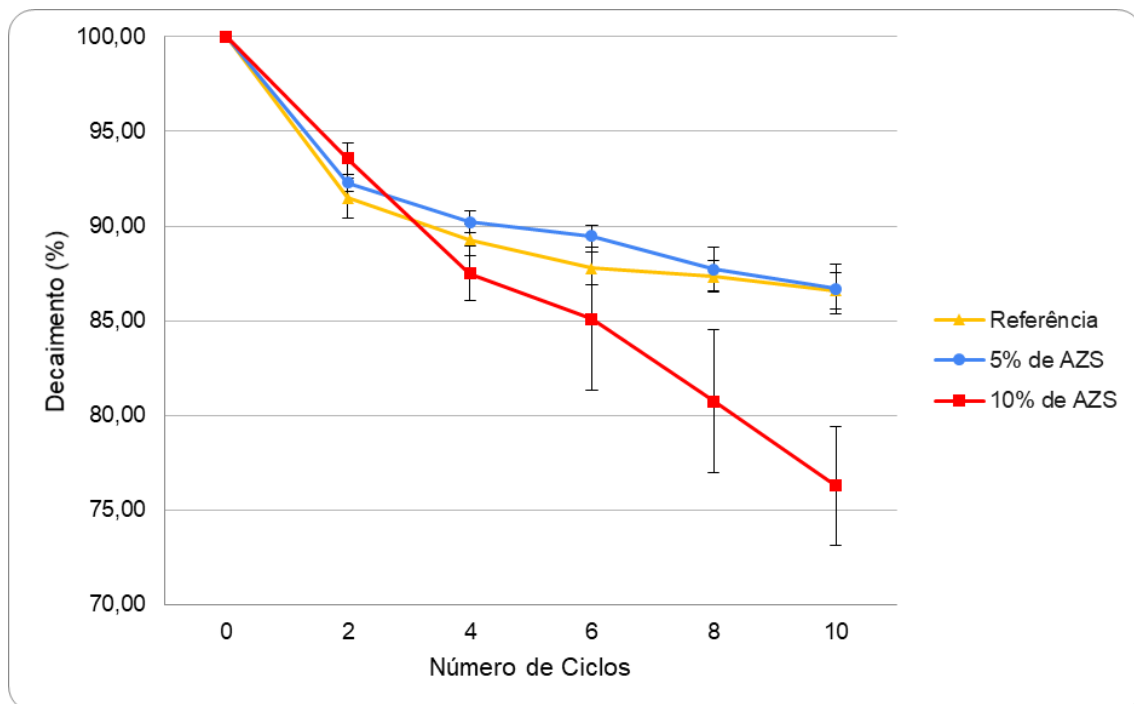


Figura 4.5 – Decaimento do módulo elástico dos concretos analisados ao longo de 10 ciclos de choque térmico ($\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$). As amostras foram previamente queimadas a $1400^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ antes dos ensaios.

A zircônia tetragonal, polimorfo possivelmente formado durante a queima das composições contendo o agregado de AZS, se encontra metaestável nas temperaturas de ensaio, uma vez que o polimorfo mais estável abaixo de 1000°C é a zircônia monoclinica (com volume de 3% a 5% superior ao da zircônia tetragonal) [25]. Dessa forma, o comportamento observado no ensaio indica que a transformação da zircônia de tetragonal para monoclinica pode ter ocorrido durante o ensaio de resistência ao choque térmico. Para a resistência mecânica da composição AT-5AZS, essa possível transformação de fases foi benéfica, uma vez que o decaimento de seu módulo elástico foi inferior ao da composição de referência, indicando que a expansão volumétrica da zircônia tetragonal gerou tensões no concreto que dificultaram a propagação das trincas termomecânicas induzidas pela variação brusca de temperatura. Para a composição com AT-10AZS, entretanto, o maior decaimento de

módulo elástico pode estar associado ao mesmo tipo de mecanismo de tenacificação, mas devido ao teor mais elevado de agregados reciclados, as tensões geradas pela transformação de fases da zircônia foram superiores à resistência mecânica da matriz do material, levando ao microtrincamento do concreto e a um menor módulo elástico ao final do ensaio.

Destaca-se um decaimento menor para a composição AT-5AZS até o 6º ciclo de choque térmico, sendo verificado nos ciclos posteriores, comportamento similar ao do concreto de referência (Figura 4.5). Em concordância com os dados observados na literatura [26], nota-se que a adição de agregados de AZS reciclado em concretos aluminosos colaboram para a resistência mecânica do material, porém destaca-se ainda que os efeitos dessa adição são mais intensos nos primeiros ciclos de choque térmico. Uma possibilidade para essa queda no efeito de tenacificação da zircônia é que, com o surgimento das primeiras trincas nos primeiros 6 ciclos, o teor majoritário de zircônia tetragonal metaestável se transformou em zircônia monoclinica, e nos ciclos posteriores a quantidade de zircônia tetragonal metaestável retida pela matriz não foi suficiente para gerar tensões que impactem significativamente na propagação das trincas geradas pelas variações bruscas de temperatura do ensaio.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesta monografia, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- A padronização da fluidez dos concretos permitiu comparações diretas entre as composições, evidenciando que a substituição parcial de agregados de alumina pelos de AZS afetou significativamente as propriedades dos concretos refratários.
- Foi verificado o aumento da resistência mecânica com o incremento do teor de agregados reciclados adicionados as formulações, obtendo-se valores da ordem de 45 MPa após queima a 1400°C para a composição AT-10AZS. Essa melhoria no desempenho mecânico das amostras pode estar associada à mudanças microestruturais, como atestado pelos ensaios de porosidade e densidade aparentes. Enquanto a porosidade aparente inicial foi menor (11,90%) para a composição AT-5AZS após secagem a 110°C, após os tratamentos térmicos, o refratário AT-10AZS exibiu reduzido teor de poros abertos, o que é crucial para a obtenção de uma maior resistência mecânica. Além disso, a variação dimensional das amostras de todas as composições estudadas foi baixa, o que é crucial para evitar trincas devido a alterações dimensionais do refratário monolítico durante e após a queima.
- Notou-se uma melhoria do desempenho da formulação AT-5AZS frente as solicitações de choque térmico quando comparada à composição de referência, o que foi evidenciado pelo baixo decaimento do módulo elástico deste concreto ao longo das condições avaliadas. No entanto, a matriz do concreto AT-10AZS não conseguiu conter adequadamente a transformação de fases da zircônia tetragonal metaestável, resultando em um decaimento expressivo no módulo elástico ao longo dos ciclos de choque térmico.
- Esses resultados reforçam a viabilidade do uso de agregados reciclados de AZS como uma alternativa sustentável na composição de concretos refratários, destacando-se pela melhoria nas propriedades mecânicas e de resistência à ciclagem térmica. Contudo, é crucial considerar os desafios associados à gestão das transformações de fases e à otimização da matriz para maximizar o desempenho desses materiais em aplicações industriais

exigentes.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para avançar na compreensão e otimização do uso de agregados reciclados de alumina-zircônia-sílica (AZS) em concretos refratários, é recomendável a realização de estudos adicionais focados em condições de uso reais, com as mesmas formulações utilizadas nessa monografia. A seguir, são apresentadas algumas sugestões para futuras investigações:

- **Análise de refratariedade sob carga:** Avaliar o comportamento dos concretos com diferentes teores de AZS reciclado sob condições de alta temperatura, especialmente em termos de refratariedade sob carga. Este teste permitirá a verificação de temperaturas máxima de uso e de início de amolecimento, possibilitando o estudo do impacto do teor de AZS na temperatura de fusão das composições elaboradas, possibilitando a verificação da capacidade dos concretos de resistirem a altas temperaturas sob carga.
- **Estudo da fluência a alta temperatura:** Investigar a fluência dos concretos refratários contendo diferentes teores de AZS reciclado quando submetidos a temperaturas elevadas, possibilitando um entendimento do comportamento dos concretos quando submetidos a altas temperaturas por um longo período e a avaliação de sua deformação a longo prazo.
- **Determinação do módulo de ruptura a quente:** Realizar testes para medir o módulo de ruptura dos concretos com diferentes teores de agregado reciclado de AZS a altas temperaturas, possibilitando a avaliação de sua resistência mecânica em condições mais próximas às de uso dos concretos refratários.
- **Aferição do módulo elástico com o aumento da temperatura:** Analisar como o módulo elástico dos concretos refratários com variados teores de AZS reciclado varia com o aumento da temperatura, auxiliando na previsão do comportamento desses materiais em temperaturas de operação.
- **Determinação das fases encontradas nos concretos após a queima:** Em adição, seria interessante a determinação de fases nas diferentes composições de concreto refratário após a queima a 1400°C, para verificação da presença ou ausência de zircônia tetragonal e melhor embasamento para a atuação do mecanismo de tenacificação dos concretos por mudanças de fase. Essas investigações proporcionarão uma visão mais abrangente sobre a

performance dos concretos refratários contendo diferentes teores de AZS reciclado em condições reais de operação, possibilitando uma análise mais abrangente das formulações propostas nessa monografia.

REFERÊNCIAS

- [1] SCHACHT, C., 2004. Refractories handbook. CRC Press.
- [2] Mercado de Refratários - Participação, Tamanho e Análise da Indústria. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/refractories-market>>. Acesso em 12 de março de 2024.
- [3] LEAL, J. F. C. Avaliação dos Efeitos da Adição de Agregados Reciclados de Al_2O_3 -SiC-C e Al_2O_3 -ZrO₂-C em Concretos Refratários. 2020. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2022.
- [4] OLIVEIRA, T. M.; SANTOS, M.F.; ANGELICO, R.A.; PANDOLFELLI, V. C. Thermo-mechanical finite element analysis of a fused cast AZS block applied to a glass melting furnace during the heating step. **Ceramics International**, v. 18, n. 14, p. 20534-20545, 2022.
- [5] ASTM INTERNATIONAL. C71-12: Standard Terminology Relating to Refractories. West Conshohocken, PA, Estados Unidos da América, 2018. 6 p.
- [6] GARBERS-CRAIG, A.M. Presidential Address: How cool are refractory materials?. J. S. Afr. Inst. Min. Metall., Johannesburg, v. 108, n. 9, p. 491-506, 2008. Disponível em <http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2225-62532008000800001&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 25 de janeiro de 2024.
- [7] SILVA, B. et al. Materiais Refratários. Disponível em: <http://www.ifba.edu.br/metalografia/arq/mat_refra.pdf>. Acesso em 20 de dezembro de 2023.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10237: Materiais refratários - Classificação. Rio de Janeiro, 2014. 9 p.
- [9] Harbison-Walker. Handbook of refractory practice. Moon Township, Pennsylvania, Estados Unidos: Harbison-Walker Refractories Company; 2005, 331p.
- [10] MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Sistemas ligantes para concretos refratários multizáveis. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 112–117, 2010.
- [11] LEE, W. E., VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K.G.; SARPOOLAKY, H., PARR, C., Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, 145-167, 2013. DOI:10.1179/095066001101528439

- [12] RAAD, H. J. Influência das Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de Concretos Refratários Aluminosos. 2006. 151f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [13] MELO, C. V. A. DE.; GOMES, P. C. C.; MORAES, K. A. DE M. Avaliação de composições de concreto autoadensável a partir da distribuição granulométrica e de parâmetros de graduação de agregados. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 26, n. 4, p. e13119, 2021.
- [14] OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos refratários na presença de diferentes tipos de aditivo e ligante hidráulico. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 263–269, 2007.
- [15] ISMAEL, M. R.; SALOMAO, R.; POLITO, L.A.; PANDOLFELLI, V. C. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 142–146, 2007.
- [16] LOPES, S. J. DOS S. Desenvolvimento e caracterização de concretos refratários ligados quimicamente por fosfatos para aplicação em indústrias petroquímicas. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/9762>.
- [17] BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P. Geopolymers: A viable binder option for ultra-low-cement and cement-free refractory castables? **Journal of the European Ceramic Society**, v. 44, n. 8, p. 5241–5251, 2024.
- [18] BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V. C. Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, p. 1–26, jan. 2013.
- [19] GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R. DE.; PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 42–56, 2007.
- [20] MATOS, K. G. Análise bibliométrica do reaproveitamento de resíduos refratários. 2024. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2024. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/20105>.
- [21] Tamanho do mercado de bauxita e análise de participação- Relatório de pesquisa da indústria- Tendências de crescimento. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/bauxite-market>>. Acesso em 15 de agosto de 2024.

- [22] HORCKMANS, L. et al. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. **Resources, conservation, and recycling**, v. 140, p. 297–304, 2019.
- [23] HANAGIRI, S. et al. Recent improvement of recycling technology for refractories. Technical Report Nippon Steel Corporation, n. 98, p. 93-98, 2008.
- [24] ELVERS, Barbara et al. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Hoboken, NJ: Verlag Chemie, 1991.
- [25] SILVA, M. V. DA . et al.. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 323–331, 2014.
- [26] CARDOSO, M. Influência do teor de agregados reciclados do tipo $A_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ (AZS) na energia de fratura de concretos refratários. 2023. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/18561>.
- [27] ASTM INTERNATIONAL. C1445-13: Standard Test Method for Measuring Consistency of Castable Refractory Using a Flow Table. West Conshohocken, PA, Estados Unidos da América, 2018. 5 p.
- [28] ASTM INTERNATIONAL. C20-00: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. West Conshohocken, PA, Estados Unidos da América, 2022. 3p.
- [29] ASTM INTERNATIONAL. C113-14: Standard Test Method for Reheat Change of Refractory Brick. West Conshohocken, PA, Estados Unidos da América, 2019. 3p.
- [30] ASTM INTERNATIONAL. C133-97: Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories. West Conshohocken, PA, Estados Unidos da América, 2024. 6p.
- [31] ASTM INTERNATIONAL. C1171-16: Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories. West Conshohocken, PA, Estados Unidos da América, 2022. 3p.
- [32] MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368–375, out. 2010.
- [33] KAWAMURA, M. A. Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina

hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500°C. 2017. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2018. doi:10.11606/D.18.2018.tde-12032018-103724. Acesso em: 2024-08-12.

- [34] BRAULIO, M. A. L. et al. Improving the Operational Availability of Hydro Alunorte Calciners by Proper Refractories Maintenance Management. In: TMS Annual Meeting & Exhibition. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024. p. 54-63.