UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

# THAIS CRISTINA DA COSTA CALDAS

# UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO E REJEITO DE COBRE EM MASSA CERÂMICA VERMELHA

MARABÁ 2010

# THAIS CRISTINA DA COSTA CALDAS

# UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO E REJEITO DE COBRE EM MASSA CERÂMICA VERMELHA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade Federal do Pará como parte dos requisitos para obtenção do título de graduação em Engenharia de Materiais, orientado pelo Prof. Dr. Elias Fagury Neto.

MARABÁ 2010

# THAIS CRISTINA DA COSTA CALDAS

# UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO E REJEITO DE COBRE EM MASSA CERÂMICA VERMELHA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade Federal do Pará como parte dos requisitos para obtenção do título de graduação em Engenharia de Materiais, orientado pelo Prof. Dr. Elias Fagury Neto.

Defendido e aprovado em:\_\_\_\_/ \_\_\_\_/

Banca examinadora:

Prof. Dr. Elias Fagury Neto – Orientador Faculdade de Engenharia de Materiais

Prof<sup>a</sup>. Dr. Renata Lilian Ribeiro Portugal Fagury Faculdade de Engenharia de Materiais

Prof. M. Sc. Alacid do Socorro Siqueira Neves Faculdade de Engenharia de Materiais

Dedico este trabalho aos meus pais João e Kátia, por representarem meu maior exemplo e experiência de amor, amizade e lealdade e, sobretudo, pelo apoio e dedicação.

#### AGRADECIMENTOS

À Deus dirijo minha maior gratidão, pois sem Ele, nada seria possível, vem dele tudo o que eu sou, o que tenho e o que espero. Deus, mais do que me criar, deu propósito à minha vida.

Aos meus pais João e Kátia e minha irmã Tammy, meus maiores exemplos vida, que sempre estiveram presentes em todos os momentos desta e de outras caminhadas, e que acima de tudo formaram os fundamentos do meu caráter e me apontaram uma vida eterna.

Aos meus familiares, pela companhia constante e tão querida, pelas orações, palavras, abraços e aconchego. Aos meus tios Claudio e Maria Luiza pelo apoio e que apesar da distância sei que estão na torcida por mim, agradeço a Deus por tê-los em minha vida.

Aos amigos de perto e de longe, pelo apoio e preocupação. Obrigada, vocês que aliviaram minhas horas difíceis, me alimentando de certezas, força e alegria.

Aos amigos Raquel, Moniqui, Pamella, Neiclésio, Juliane e Breno, cuja presença comigo alguns dias e mesmo quando longe, vieram principalmente quando mais precisei e foram essenciais pra mim.

Ao meu professor e orientador deste trabalho, Elias Fagury, por ter me incentivado estudar e compreender. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados, aos quais, sem nominar terão meu eterno agradecimento.

Agradeço em especial ao Professor Sebastião Ribeiro e a Ésoly Santos grandes amigos do DEMAR - EEL/USP pela valiosa contribuição para o meu trabalho.

Ao laboratório de Minas e Meio Ambiente, em especial Beto e Rute que me auxiliaram com alguns resultados deste trabalho.

Muito obrigada nunca será suficiente para demonstrar a grandeza do que recebi de vocês. Peço a Deus que os recompense à altura.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. "Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

José de Alencar

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
	40
3. KEVIJAU BIBLIUGRAFICA	
3.2. ESCORIA DE ALTO FORNO	19
3.2.1. Aplicações da Escoria de Alto Forno na Industria Civil	20
3.3. REJEITO DO MINERIO SULFETADO DE COBRE	
3.3.1. Aplicações do Rejeito do Minério Sulfetado de Cobre	23
3.4. CERAMICA VERMELHA	24
3.4.1. Definição	24
3.4.2. Propriedades dos materiais cerâmicos	25
3.4.3. Cerâmicas Refratárias	25
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	26
4.1. MATÉRIAS PRIMAS	26
4.2. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
4.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	29
4.4.1. Caracterização Física	29
4.4.1.1.Densidade aparente (DA)	29
4.4.1.2. Retração linear após-queima (RQ)	30
4.4.1.3. Absorção de água (AA)	
4.4.1.4. Porosidade aparente (PA)	
4.4.2. Caracterização Mecânica	
4.4.2.1. Determinação da Resistência à compressão diametral	
4.4.3. Caracterização Microestrutural	
4 4 3 1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	
4 4 4 Caracterização Mineralógica	33
4 4 4 1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	33
4 4 4 2 Caracterização Mineralógica por DRX	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. RESOLTADOS FRELIMINARES	
5.1.1. Andlise Quimica EAF	
3.2. ΟΑΚΑΟΤΕΚΙΖΑΌΑΟ DOS COKPOS DE PKOVA COM ADIÇÃO DE	<u>م</u> ر
EQUURIA	రర
5.2.1. Caracterização Fisico-mecanica	
5.2.2. Caracterização microestrutural	
5.2.2.1. MICroscopia Eletronica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de	
Energia Dispersiva (EDS)	
5.2.3. Caracterização mineralogica	43

5.2.3.1. Caracterização mineralógica por DRX	43
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA COM ADIÇÃO DO REJ	JEITO
DO MINERIO SULFETADO DE COBRE	45
5.3.1. Caracterização Físico-mecânica	45
5.3.2. Caracterização Microestrutural	48
5.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de	
Energia Dispersiva (EDS)	48
5.3.3. Caracterização Mineralógica	52
5.3.3.1. Caracterização mineralógica por DRX	52
6. CONCLUSÕES	54
7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	55
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

#### RESUMO

Neste trabalho foi utilizada escória siderúrgica e rejeito do minério sulfetado de cobre como uma alternativa para tratamento ou destinação dos resíduos sólidos gerados pela indústria, uma vez que estes podem ser usados como aditivos cerâmicos. Neste contexto formulou-se composições para produção de cerâmica, com 5%, 15% e 30% de ambos os materiais, onde como componente base foi utilizada uma composição de massa cerâmica com características semi-refratárias. Foram estudados os parâmetros como retração linear de queima, densidade, porosidade aparente, absorção de água, resistência a compressão diametral, MEV, DRX e EDS em amostras sinterizadas em temperaturas na faixa de 950°C a 1250°C. Os resultados mostraram a viabilidade na produção de peças semi-refratárias com a adição de até 15% tanto do rejeito do minério sulfetado de cobre quanto da escória de alto forno em temperatura de até 1250°C.

Palavras-chave: Reutilização, Escória siderúrgica, Rejeito de cobre.

#### ABSTRACT

In this work was used blast furnace slag and tailing of copper sulphide ore as an alternative for treatment or disposal of solid waste generated by industry, since these can be used as additives ceramics. In this context, it was prepared some compositions for production of ceramics, with 5%, 15% and 30% of both materials, which as a base component was used a composition composite ceramic characteristics with semi-refractory. It was studied parameters as linear firing shrinkage, density, porosity, water absorption, resistance to diametral compression, SEM, XRD and EDS on samples sintered at temperatures ranging from 950°C to 1250°C. The results showed the feasibility of manufacturing of semi-refractory parts with the addition of up to 15% of both tailings studied like the tailing of copper sulphide ore and the blast furnace at temperatures up to 1250 °C.

Keyswords: Reuse, blast furnace slag, copper reject.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Escória de alto forno moída	.5
Figura 2 –	Fluxograma do circuito de beneficiamento do minério sulfetado de cobre1	1
Figura 3 –	Esquema do ensaio de compressão diametral com fissura vertical1	8
Figura 4 –	Curva de gresificação das amostras com incorporação de EAF2	22
Figura 5 –	Evolução da densidade aparente em função da temperatura de sinterização2	23
Figura 6 –	Evolução da porosidade aparente em função da temperatura de sinterização2	<u>2</u> 4
Figura 7 –	Evolução da resistência à compressão diametral em função da temperatura de sinterização2	4
Figura 8 –	(a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 5% de EAF sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes	) 26
Figura 9 –	(a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 15% de EAF sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes	27
Figura 10	<ul> <li>– (a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 30% de EAF sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes2</li> </ul>	28
Figura 11	– DRX com adição de 5% de EAF2	<u>29</u>
Figura 12	– DRX com adição de 15% de EAF	30
Figura 13	– DRX com adição de 30% de EAF	30
Figura 14	<ul> <li>Curva de gresificação das amostras com incorporação de RMSC3</li> </ul>	1

Figura 15 – Evolução da densidade aparente em função da temperatura de

	sinterização32
Figura 16 –	Evolução da porosidade aparente em função da temperatura de sinterização33
Figura 17 –	Evolução da resistência à compressão diametral em função da temperatura de sinterização34
Figura 18 –	<ul> <li>(a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 5% de RMSC sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes</li></ul>
Figura 19 –	<ul> <li>(a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 15% de RMSC sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes</li></ul>
Figura 20 –	<ul> <li>(a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 30% de RMSC sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes37</li> </ul>
Figura 21 –	DRX com adição de 5% de RMSC38
Figura 22 –	DRX com adição de 15% de RMSC39
Figura 23 –	DRX com adição de 30% de RMSC39

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química média das escórias de alto forno básicas e ácidas produzidas no Brasil	20
Tabela 2 – Formulações das cerâmicas com adição de EAF (% em peso)	27
Tabela 3 – Formulações das cerâmicas com adição de RMSC (% em peso)	27
Tabela 4 – Composição química da EAF	34
Tabela 5 – Composição química da RMSC	35

# LISTA DE SIGLAS

- RMSC Rejeito do Minério Sulfetado de Cobre
- MEV Microscópio Eletrônico de Varredura
- EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva
- DRX Difratogramas de raios-X

### 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a região Sudeste do Pará sofreu uma grande expansão da infra-estrutura das cidades, isto decorrente da intensificação das atividades mineradora e industrial. A presença de indústrias, principalmente siderúrgicas na região, impulsionou sobremaneira o desenvolvimento, com a criação de empregos e a geração de demandas de diversos tipos de produtos e serviços especializados. Contudo, a geração de rejeitos decorrentes dessas atividades é uma realidade que deve ser cuidadosamente discutida.

Devido à grande preocupação com os impactos ambientais causados pelo aumento de resíduos sólidos gerados pelas indústrias, tem-se procurado cada vez mais soluções que visam à minimização do impacto da geração destes resíduos. Uma solução viável é a incorporação desses rejeitos em materiais cerâmicos que é uma prática ambientalmente correta e que resulta, em alguns casos, na melhoria do processamento e na qualidade da cerâmica, além de minimizar custos com matérias-primas.

Assim estudos têm sido desenvolvidos com intuito de utilizar os rejeitos industriais como matérias primas para fabricação de diversos materiais. Ao longo do trabalho vemos os materiais empregados e suas determinadas características, pois é essencial para a viabilidade do processo um estudo prévio das características dos resíduos utilizados, tais como: composição química/mineralógica, propriedades físicas e mecânicas e outras que conduzam à seleção das possíveis aplicações, além do conhecimento de sua eventual nocividade (tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana) após sua incorporação ao produto final e durante o seu manuseio.

Os resíduos utilizados neste trabalho foram à escória siderúrgica e rejeito do minério sulfetado de cobre, empregados na fabricação de cerâmica semirefratária por processo de sinterização.

#### 2. OBJETIVOS

#### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi analisar a influência da utilização de diversos teores de escória de alto forno e rejeito do minério sulfetado de cobre, incorporados em cerâmicas semi-refratárias, através da avaliação das propriedades físico-mecânicas e microestruturais.

## 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Têm-se como objetivos específicos deste estudo:

- Verificar as diferenças nas propriedades das massas cerâmicas semirefratárias, com diferentes teores de escórias de alto forno e rejeito do minério sulfetado de cobre (5, 15 e 30%), através de ensaios físicos e mecânicos.
- Avaliar a microestrutura das cerâmicas produzidas, com adição de rejeitos.
- Contribuir para a minimização dos impactos ao meio ambiente, pela produção de grande quantidade de resíduos industriais gerados.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. ESTADO DA ARTE

O meio ambiente tem sido uma questão discutida e estudada em vários países, levando assim os setores produtivos a discutirem a maneira mais viável de aproveitar racionalmente seus subprodutos e resíduos industriais.

A degradação causada ao meio ambiente é presente em todas as etapas de produção, desde a extração de matérias primas até o seu processamento final. Entretanto, a grande preocupação é a destinação dos resíduos sólidos gerados pelas indústrias. Muitos residuos podem ser transformados em subprodutos ou em matérias-primas para outras linhas de produção. Assim, uma alternativa para a minimização da geração de resíduos industriais é a reciclagem destes através da incorporação em massas cerâmicas.

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais, pois possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, incorporados às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, pode apresentar vantagens competitivas ao processo produtivo, como a economia de matérias primas e energia, favorecendo a redução de custos. Vários são os resíduos industriais utilizados pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica, energética etc., que independentemente de sua origem, têm utilização cada dia maior como insumos alternativos na indústria cerâmica, devido às suas características e influência sobre as propriedades dos corpos cerâmicos. Os rejeitos podem agir como redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes, dentre outros.

Os rejeitos industriais utilizados neste estudo foram à escória de alto forno e o rejeito do minério sulfetado de cobre, cuja escória de alto forno é um resíduo gerado a partir da produção do ferro gusa e o rejeito do minério sulfetado de cobre é originado da flotação do minério de cobre. A seguir estes materiais serão descritos mais detalhadamente.

## 3.2. ESCÓRIA DE ALTO FORNO

As escórias de alto forno são subprodutos gerados durante a produção do ferro-gusa. Quando o furo de corrida do alto forno é aberto o gusa líquido (fase metálica) escoa primeiro devido à diferença de densidade entre os dois materiais, sendo a escória mais leve e insolúvel no metal, esta sobrenada o ferro gusa ficando na superfície mais alta. Assim o ferro gusa escoa por um canal em direção aos vagonetes e a escória é vazada para um orifício acima do banho metálico, onde será tratada mais adiante. [1] A forma final da escória depende do método de resfriamento e pode ser produzida da seguinte forma:

- ➤ Granulada;
- Resfriada ao ar;
- Peletizada;
- > Espumante.

Estima-se que para uma produção anual de 700 milhões de toneladas de aço, sejam gerados 120 milhões de toneladas de escória de alto-forno [2], e que só no Brasil são 5,7 milhões de toneladas de escória de alto-forno por ano, [3] o que justifica o tratamento das escórias para uma aplicação mais nobre ao invés do descarte.

A composição química e a estrutura física das escórias de alto-forno podem variar de acordo com a eficiência de operação do forno, do teor de minérios utilizados e do método de resfriamento. Uma composição aproximada é mostrada na Tabela 1.

Constituintes	Escórias Básicas	Escórias Ácidas
SiO <sub>2</sub>	30 – 35	38 – 55
CaO	40 – 45	24 – 39
$AI_2O_3$	11 – 18	8 – 19
MgO	2,5 – 9	1,5 – 9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 2	0,4 – 2,5
FeO	0 – 2	0,2 – 1,5
S	0,5 – 1,5	0,03 - 0,2

Tabela 1 – Composição química média das escórias de alto forno básicas e ácidas produzidas no Brasil [4].

A composição química da escória de alto forno é resultado da combinação de vários materiais adicionados para a redução do ferro gusa, como ganga do minério de ferro, das cinzas do coque e do calcário utilizado como fundente, isso explica a presença de sulfetos de cálcio e manganês, e óxidos de ferro e manganês. A escória de alto-forno é constituída principalmente de sílica e alumina, do minério e do carvão/coque, combinados com óxidos de cálcio e de magnésio dos fundentes.

A escória é retirada do alto forno a uma temperatura em torno de 1500°C sendo sua composição química e o processo de resfriamento fatores determinantes na sua capacidade aglomerante. A escória, quando submetida a condições de resfriamento brusco na saída do alto-forno (processo chamado de granulação da escória), apresenta propriedades hidráulicas latentes (escória vítrea); mas, se o processo empregado for o contrário (resfriamento lento), a escória se cristaliza, formando-se um produto sem atividade hidráulica. [5]

#### 3.2.1. Aplicações da Escória de Alto Forno na Indústria Civil e Cimenteira

A construção civil é um setor com grande potencial para utilização de resíduos, pois os materiais alternativos podem viabilizar vantagem ecológica e construções com menor custo.

Há diversas aplicações para a escória de alto forno, pois sua utilização já é bem aceita no mercado, podendo ser aplicada em argamassas, concretos, aterros, pavimentação e como agregado miúdo e graúdo.

A escória granulada é uma opção atrativa à industria cimenteira, pois é aplicada em substituição do clinker para a produção do cimento, obtendo alta qualidade, comparada com o portland convencional, além de um custo mais atrativo. Outra vantagem desta substituição é a redução de emissões de CO<sub>2</sub>, pois para cada tonelada de clinker substituído por escória de alto-forno granulada se obtém uma tonelada menos de emissão de CO<sub>2</sub>. [6]

A Figura 1 apresenta a escória de alto forno granulada, sendo nesta forma empregada na indústria do cimento.



Figura 1 – Escória de alto forno moída.

## 3.3. REJEITO DO MINÉRIO SULFETADO DE COBRE

A primeira etapa do processamento do minério de cobre sulfetado é a britagem, onde após o minério ser lavrado este é transportado a um britador primário, sendo em seguida descarregado em uma pilha intermediária que alimenta a rebritagem. O produto destes é classificado em peneiras vibratórias, sendo o passante (peneira 1,59 cm) que corresponde a 95% estocado em um silo que em seguida alimenta o circuito de moagem. O moinho trabalha em circuito fechado com dois hidrociclones Krebs, cuja fração fina com 70% abaixo de 106 µm constitui a alimentação do circuito de flotação, que é constituído pelas seguintes etapas: *rougher, scavenger do rougher, cleaner, recleaner* e *scavenger do cleaner.* O concentrado *rougher* da flotação vai para a etapa *cleaner*, enquanto o rejeito segue à etapa *scavenger do rougher.* O concentrado *scavenger* retorna à alimentação do rougher, enquanto o rejeito *scavenger* é descartado como rejeito final do processo. O concentrado da etapa *scavenger do cleaner* alimenta as duas células *recleaner*, enquanto o rejeito é conduzido à etapa *scavenger do cleaner*, onde o concentrado retorna à alimentação da etapa *cleaner* e o rejeito à alimentação do primeiro estágio da etapa *rougher.* O concentrado final de cobre é obtido na etapa *recleaner*, enquanto o rejeito dessa retorna à etapa *cleaner.* [7] *As etapas do processo podem ser vistas na* Figura 2.



Figura 2 – Fluxograma do circuito de beneficiamento do minério de cobre.

## 3.3.1. Aplicações do Rejeito do Minério Sulfetado de Cobre

O rejeito da flotação de concentrado de cobre tem sido estudado para ser aproveitado em diversas áreas, das quais pode-se citar: [8]

- > Cerâmica estrutural, pisos e revestimentos, aglomerados e outros afins;
- Incorporação do rejeito na composição de produtos à base de cimento;
- Pavimentação de vias urbanas, rodovias e ferrovias;

- Carga de polímeros para utensílios, artesanato, pisos de borracha;
- Extração de componentes do rejeito.

Dentre as aplicações citadas acima a mais empregada é extração de componentes, pois o rejeito de flotação de concentrado de cobre tem em sua composição minérios que podem ser extraídos para aplicações comerciais. Os principais minérios são a magnetita, o feldspato, a hematita, a biotita, o anfibólio e a sílica. A magnetita e o feldspato são os minerais de maior valor econômico. A magnetita, devido às propriedades magnéticas, encontra larga aplicação na indústria eletro-eletrônica, dentre outras. O feldspato é muito utilizado como fundente em produtos cerâmicos, vidros e vitrificados (louças sanitárias, louças de cozinha, porcelanas para aplicações elétricas), pois aumenta a resistência mecânica e a durabilidade dos produtos. [8]

## 3.4. CERÂMICA ARGILOSA

#### 3.4.1. Definição

O termo cerâmica vem da palavra grega *keramikos*, que significa "material queimado", indicando que as desejáveis propriedades destes materiais são normalmente encontradas através de um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima. [9]

Materiais cerâmicos são compostos formados por elementos metálicos e não-metálicos: eles são muito frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. A larga faixa de materiais que situam-se dentro desta classificação inclui cerâmicas que são compostas de minerais de argilas, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras, mas muito frágeis. [10]

### 3.4.2. Propriedades dos materiais cerâmicos

Em geral, os materiais cerâmicos apresentam as seguintes características:

- > Alta Refratariedade;
- Alta ou baixa Condutividade térmica e elétrica, como o diamante que é o material que apresenta a mais alta condutividade térmica já conhecida; [11]
- Alta Resistência ao choque térmico;
- > Resistência ao ataque de produtos químicos;
- > Resistência à tração e a compressão;
- > Transparência;
- > Dureza e consequentemente fragilidade.

As propriedades dos materiais cerâmicos dependem da quantidade e do arranjo de três fases: cristalina, vítrea e porosa.

## 3.4.3. Cerâmicas Refratárias

Os materiais refratários se caracterizam por apresentarem a capacidade de suportar altas temperaturas sem fusão ou decomposição. Algumas propriedades devem ser ressaltadas, como:

- Resistência à corrosão e erosão a altas temperaturas, por sólidos, líquidos, fumaças e gases, ou seja, permanecem inertes quando expostos à ambientes severos;
- Refratariedade;
- Resistência ao choque térmico;
- Resistência à compressão;
- Expansão térmica;

- > Alta resistência à abrasão, a erosão mecânica e a impacto de sólidos;
- > Alta ou baixa condutividade térmica e elétrica.

Dentre todas as propriedades apresentadas vale ressaltar que os fatores que afetam a condutividade térmica de um material refratário são a composição mineral, a quantidade de material amorfo (vidro e líquido) como ele se comporta, a porosidade e a temperatura, sendo que a condutividade térmica diminui com o aumento da porosidade. A alta condutividade térmica é essencial para refratários utilizados em construções que requerem eficiente transferência de calor, como em retortas, muflas, paredes internas do alto forno, etc. [12]

As cerâmicas refratárias podem ser classificadas quanto à matéria-prima ou componente químico, principal em: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulítico, magnesianocromítico, cromítico-magnesiano, carbeto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros.

## 4. MATERIAIS E METODOLOGIA

Para este projeto foram utilizados os seguintes materiais e métodos descritos abaixo.

## 4.1. MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas utilizadas neste trabalho serão listadas a seguir.

- Argila caulinítica A;
- Argila caulinítica B;
- $\succ$  Caulim;
- Rejeito do minério sulfetado de cobre;

Escória de siderurgia.

As formulações desenvolvidas neste trabalho são descritas nas tabelas 2 e 3, onde a Tabela 1 é referente às formulações utilizando EAF e a Tabela 2 com RMSC.

Tabela 2 – Formulações das cerâmicas com adição de EAF (% em peso).

Material	А	В	С
Argila A	30	30	30
Argila B	30	30	30
Caulim in natura	35	25	10
EAF	5	15	30

Tabela 3 – Formulações das cerâmicas com adição de RMSC (% em peso).

Material	D	Е	F
Argila A	30	30	30
Argila B	30	30	30
Caulim in natura	35	25	10
RMSC	5	15	30

## 4.2. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram adotados alguns critérios para a identificação da composição de cada amostra. A lista a seguir mostra as nomenclaturas utilizadas neste trabalho.

- > EAF Composição com a incorporação da escória de alto forno;
- RMSC Composição com a incorporação do rejeito do minério sulfetado de cobre;
- A as amostras com esta indicação representam a massa cerâmica, com 5% de EAF na massa. Foram confeccionados 20 corpos-de-prova para a queima em quatro temperaturas (950 °C, 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C) e em três patamares sendo o primeiro a 200°C durante 15

minutos, o segundo foi a 300°C durante 0,5 hora e o terceiro de 2 horas nas temperaturas finais de sinterização.

- B massa cerâmica com 15% de EAF. Assim como a composição A, foram confeccionados 20 corpos-de-prova, que foram sinterizados da mesma maneira nas mesmas temperaturas e tempos já descritos anteriormente;
- C cerâmica com 30% de EAF. Assim como a composição A, foram confeccionados 20 corpos-de-prova, que foram sinterizados da mesma maneira nas mesmas temperaturas e tempos já descritos anteriormente;
- D massa cerâmica, com 5% de RMSC incorporado na massa. Foram confeccionadas 20 amostras para a sinterização em três temperaturas (1050 °C, 1150 °C e 1250 °C) sendo realizados patamares como descritos nas amostras com EAF.
- E cerâmica com 15% de RMSC. Assim como a composição D, foram confeccionados 20 corpos-de-prova, que foram sinterizados da mesma maneira nas mesmas temperaturas e tempos já descritos anteriormente;
- F massa cerâmica com 30% de RMSC. Assim como a composição D, foram confeccionados 20 corpos-de-prova, que foram sinterizados da mesma maneira nas mesmas temperaturas e tempos já descritos anteriormente.

## 4.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As matérias primas foram selecionadas e então misturadas em um moinho de bolas por 60 minutos, em seguida foram desaglomeradas através de uma peneira de 100 mesh. Após serem pesadas na quantidade certa para a produção dos corpos de prova, foram então prensadas em uma prensa hidráulica-Marcon – Modelo MPH15 com capacidade de 15 Toneladas. Todas as amostras estudas neste trabalho foram fabricadas em moldes cilíndricos de aço, com 20 mm diâmetro, à uma pressão de 47 MPa .

Todas as amostras foram então sinterizadas em forno tipo mufla em temperaturas de 950º a 1250 ºC, com incremento de 50ºC. Foram estabelecidos três patamares durante o processo de queima: o primeiro patamar foi a 200°C durante 15 minutos, o segundo foi a 300ºC durante 0,5 hora e o terceiro de 2 horas nas temperaturas finais de sinterização.

## 4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Todos os corpos de prova foram submetidos a ensaios de compressão diametral seguindo os mesmos procedimentos de execução, os quais explicitados a seguir.

### 4.4.1. Caracterização Física

#### 4.4.1.1. Determinação da densidade aparente (DA)

A densidade aparente "DA" é obtida a partir da razão entre a massa do corpo-de-prova seco e seu volume ou ainda a razão entre a massa seca e a diferença entre a massa saturada e a massa do corpo-de-prova imerso em água Foi calculada a partir da Equação 4.1.

$$MEA(\frac{g}{cm^2}) = \frac{m_s}{m_u - m_i}$$
(4.1)

#### 4.4.1.2. Determinação da retração linear após-queima (RQ)

Para a determinação de retração linear dos corpos-de-prova após queima utilizou-se a equação (4.2), onde RL indica a retração linear do corpo-de-prova, em percentual, Lo é o valor do comprimento do corpo-de-prova antes da queima e Lf é o comprimento do corpo-de-prova após o processo de queima.

$$RLQ(\%) = \frac{L_0 - L_f}{L_0}.100$$
(4.2)

4.4.1.3. Determinação da absorção de água (AA)

A absorção de água foi determinada pelo princípio de Arquimedes. Os corpos-de-prova foram pesados após o processo queima em uma balança analítica. Em seguida, os corpos-de-prova foram submersos em um recipiente com água durante um tempo de 24h, sendo retirado após esse tempo e removido o excesso de água da superfície com um pano umedecido, para que este não absorva água dos corpos de prova. Imediatamente após esse procedimento, o material é novamente pesado para se obter massa saturada. O valor de absorção de água é obtido por meio da equação (4.3), onde AA é a absorção de água, em porcentagem, mu é a massa do corpo-de-prova saturado em água e ms é a massa do corpo-de-prova seco.

$$AA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \tag{4.3}$$

#### 4.4.1.4. Determinação da porosidade aparente (PA)

Para a determinação da porosidade aparente das amostras, além de obtermos o valor da massa do corpo-de-prova saturado, é obtido também o valor da massa do corpo-de-prova imerso em água. O valor da porosidade aparente é obtido por meio da equação (4.4), onde PA é o valor da porosidade aparente, em percentual, mu é a massa do corpo-de-prova saturado em água, m<sub>s</sub> é a massa do corpo-de-prova seco e mi é a massa do corpo-de-prova imerso.

$$PA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i}$$
(4.4)

#### 4.4.2. Caracterização Mecânica

4.4.2.1. Determinação da Resistência à compressão diametral

A resistência à compressão foi calculada pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot D^2} \tag{4.5}$$

Onde  $\sigma$  é a resistência à compressão diametral (MPa), F é a carga máxima obtida no ensaio (kN) e D é o diâmetro do corpo de prova (mm). Para a realização deste ensaio, uma amostra cilíndrica foi colocada com o eixo horizontal entre os pratos do equipamento, sendo em seguida aplicada força até a sua ruptura por tração indireta (ruptura por fendilhamento), de acordo com o esquema da Figura 3.



Figura 3 – Esquema do ensaio de compressão diametral com fissura vertical. [13]

Os ensaios de resistência à compressão diametral foram realizados com auxilio de uma máquina universal de ensaios (EMIC DL 10000).

### 4.4.3. Caracterização Microestrutural

4.4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização do MEV foram extraídos pequenos fragmentos das amostras. Para garantir uma boa qualidade das imagens, as amostras foram previamente secas em estufa a 100°C, por 24 h, lixadas, polidas e posteriormente, recobertas com um filme fino de ouro e observadas em microscópio LEO modelo 1450 VP, no modo de elétrons retro espalhados.

#### 4.4.4. Caracterização Mineralógica

4.4.4.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de EDS foi realizada juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, pois o microscópio eletrônico possui um equipamento de micro análise acoplado permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes foram obtidas pela captação dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com as amostras.

### 4.4.4.2. Caracterização Mineralógica por DRX

Após a queima das composições foi feito uma analise qualitativa por difração de raios-x, em difratômetro Siemens utilizando radiação Cu-Kα, com intervalo angular de 10 a 90°, passo de 0,05°/min. A difração de raios X permite identificar as diferentes fases cristalizadas presentes em quantidade significativa

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. RESULTADOS PRELIMINARES

## 5.1.1. Análise Química EAF

A análise química consiste em determinar a composição de uma matériaprima, fornecendo os percentuais de óxidos presentes. Estes resultados foram realizados através de espectroscopia de florescência de raios-x e cedidos pela Empresa SINOBRAS S.A.

Este ensaio foi realizado com o objetivo de caracterizar os materiais no estado natural. A Tabela 4 mostra a composição química da escória de alto forno.

Composição	%
SiO <sub>2</sub>	33,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9
CaO	44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
FeO	0,4
MgO	6,2
K <sub>2</sub> O	0,7
Na <sub>2</sub> O	0,1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9
$SO_3$	0,03
S	0,06

Tabela 4 – Composição química da EAF.

De acordo co este resultado, pode-se notar que a EAF contém CaO e SiO<sub>2</sub> como os principais constituintes e é rica também  $AI_2O_3$ .

## 5.1.2. Análise Química RMSC

A análise química do RMSC foi cedida pela Empresa VALE. Este ensaio foi realizado com o objetivo de caracterizar os materiais no estado natural. A Tabela 5 mostra a composição química da escória de alto forno.

Tabela 5 – Composição mineralógica da RMSC.

Composição	%
SiO <sub>2</sub>	22,92
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> .CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	23,90
(Fe, Mg, Al) <sub>6</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	3,73
K(Fe, Mg) <sub>3</sub> .AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (F,OH) <sub>2</sub>	5,63
FeO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,97
CuFeS <sub>2</sub>	0,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,98
Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>4</sub> (Al,Fe)Si <sub>7</sub> AlO <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	20,20
CaCO <sub>3</sub> ,Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> ,Mg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,86
Ca <sub>2</sub> (AI,Fe) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	8,59

# 5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA COM ADIÇÃO DE ESCÓRIA

## 5.2.1. Caracterização Físico-mecânica

Abaixo são apresentados os gráficos que demonstram a diferença na variação das propriedades físico-mecânicas das amostras sinterizadas em função da temperatura.



Figura 4 – Curva de gresificação das amostras com incorporação de EAF.

A absorção de água é mostrada na curva de gresificação na Figura 4, na qual se pode claramente que conforme o aumento da temperatura e teor de escória adicionada ocorre a redução no teor de água absorvida pela peça cerâmica. Tal propriedade é importante, pois reflete na durabilidade da peça, ou seja, quanto menos água infiltrar na amostra mais durável e mais resistente essa será. Porém neste caso, apesar da formulação C ter apresentado o menor valor de absorção de água, chegando quase à zero, temperatura de 1250°C, não foi a que apresentou o maior valor de resistência mecânica, devido ao alto teor de escória adicionada, o que melhorou a densificação da peça cerâmica, contudo formando uma grande quantidade de fase vítrea nos contornos de grão.



Figura 5 – Evolução da densidade aparente em função da temperatura de sinterização.

Na Figura 5 observa-se a relação entre a densidade aparente e a temperatura de queima, cujo ocorre um aumento para todas as amostras, exceto para a formulação C com 30% de escória, que a partir da temperatura de 1150°C a densidade cai bruscamente. A razão para o aumento no valor da densidade é atribuída ao processo de densificação por difusão no estado sólido e formação de fase líquida, que tende a preencher os poros, tornando assim a cerâmica mais densa. Todavia, a formação de grande quantidade de fase líquida naquela em temperaturas elevadas provavelmente ocorreu devido ao elevado teor de escória adicionado, o que causou um inchamento na peça cerâmica, causado pela expansão de gases no interior dos poros. Entre as três formulações desenvolvidas, a que demonstrou maior valor de densidade aparente foi a amostra A, a 1250°C.



Figura 6 – Evolução da porosidade aparente em função da temperatura de sinterização.

A porosidade aparente pode ser observada no gráfico da Figura 6, no qual para todas as amostras observou-se que houve uma queda significativa nos valores da porosidade, com maior destaque para a formulação C com maior teor de escória adicionado. A razão para este comportamento é semelhante à discussão sobre a absorção de água.



Figura 7 – Evolução da resistência à compressão diametral em função da temperatura de sinterização.

Na Figura 7 pôde-se avaliar a evolução dos valores da resistência à compressão diametral calculados para as amostras, onde se observa que a formação da fase vítrea em excesso também provocou a diminuição da resistência mecânica. Este comportamento está relacionado ao fato de que, quanto maior o teor de fase vítrea nos contornos de grão da matriz, menor será a resistência mecânica do material [14]. Porém as amostras da Formulação A, na qual foi adicionado menor teor de escória, apresentaram os melhores resultados.

#### 5.2.2. Caracterização microestrutural

5.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Nota-se que com o aumento da temperatura e da quantidade de resíduo ocorreu o aumento na quantidade de poros, a explicação para este fenômeno pode estar no fato desses poros observados nas superfícies das amostras não estarem interconectados com a porosidade interna. O efeito do aumento de volume em temperaturas elevadas, em amostras com alto teor de escória foi evidenciado nas micrografias das Figuras 8, 9 e 10. Neste caso, ocorreu um aumento do volume dos poros devido à fusão e expansão da escória contida na matriz, e por conseqüência o inchamento da peça. Teores elevados de escória acentuaram este efeito, e uma esperada diminuição na densidade do corpo sinterizado foi confirmada. Portanto, este resultado ratifica o que foi obtido nos testes físicos e mostra a inviabilidade da aplicação de elevados teores desse rejeito, em composições cerâmicas que sejam sinterizadas em temperaturas acima de 1200<sup>o</sup>C. Nas figuras a seguir é possível visualizar a evolução do aumento de poros.



Figura 8 – (a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 5% de EAF sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes.



Figura 9 – (a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 15% de EAF sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes.



Figura 10 – (a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 30% de EAF sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes.

## 5.2.3. Caracterização mineralógica

5.2.3.1. Caracterização mineralógica por DRX

Nas figuras abaixo são apresentados difratogramas de raios-X contendo os principais picos referentes às fases presentes nas amostras sinterizadas, com diferentes teores de EAF.



Figura 11 – DRX com adição de 5% de EAF.



Figura 12 – DRX com adição de 15% de EAF.



Figura 13 – DRX com adição de 30% de EAF.

# 5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA COM ADIÇÃO DO REJEITO DO MINÉRIO SULFETADO DE COBRE

### 5.3.1. Caracterização Físico-mecânica

Abaixo são apresentados graficamente a diferença na variação das propriedades físico-mecânica das amostras sinterizadas em função da temperatura.



Figura 14 – Curva de gresificação das amostras com incorporação de RMSC.

A queima de um material tende a reduzir o material orgânico da amostra e com isso também suas dimensões, assim observou-se na Figura 14 a influência da temperatura nas dimensões finais de uma peça. Conforme a temperatura de sinterização aumentou, a absorção de água diminui devido à densificação da peça, o que significa que a peça absorve menos água; e a retração linear de queima aumentou, provando que a peça perde tamanho durante a queima. Esse comportamento foi comum para todas as formulação e temperaturas estudadas, exceto para as amostras com incorporação de 30% de RMSC sinterizadas a temperaturas superiores a 1250°C, que ocorreu o contrario, em que as amostras aumentaram suas dimensões devido ao inchamento da peça, assim como

aconteceu para as amostras com adições de EAF. A curva de gresificação mostra que a temperatura ideal de queima, ou seja, o ponto em que as curvas se cruzam, varia no intervalo de 1150°C e 1175°C, para as formulações estudadas.



Figura 15 – Evolução da densidade aparente em função da temperatura de sinterização.

Assim como nos resultados de densidade para as composições utilizando EAF, na Figura 15 é possível observar que ocorreu o mesmo comportamento nas peças cerâmicas produzidas com adição do rejeito do minério sulfetado de cobre (RMSC), ou seja, para as formulações com menor quantidade de rejeito a densidade aumentou até 1250°C. Porém, nas amostras da Formulação F, com adição em 30% de RMSC, observou-se uma queda nestes valores de densidade aparente, provavelmente devido à quantidade de rejeito adicionado.



Figura 16 – Evolução da porosidade aparente em função da temperatura de sinterização.

Comportamento similar ao que foi observado nas amostras contendo EAF, os valores da porosidade aparente para amostras com RMSC apresentaram uma forte redução, chegando próximo a zero, como é mostrado no gráfico da Figura 16. Porém ocorre um pequeno aumento da porosidade aparente a temperatura de 1250°C para adições de 30%.



Figura 17 – Evolução da resistência à compressão diametral em função da temperatura de sinterização.

Na Figura 17 é mostrado um comportamento similar ao das amostras com incorporação de EAF, onde a formação da fase vítrea influenciou negativamente na resistência mecânica das amostras. Isto torna-se evidente para amostras com 30% de RMSC. Entretanto, as amostras com 5% e 15% de RMSC apresentaram ótimos resultados de resistência mecânica a temperaturas de 1250°C.

#### 5.3.2. Caracterização Microestrutural

5.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Abaixo são apresentadas as microestruturas das composições com adição de 5, 15 e 30% de RMSC, sinterizadas a 1250°C. Observa-se que a temperatura de 1250°C é a de máxima densificação, onde nota-se um aumento na proporção de poros fechados e um incremento no tamanho destes, chegando a intercomunicarem-se. Além da formação de poros arredondados, tais características podem ocasionar a diminuição na resistência mecânica devido à formação da fase vítrea. As imagens de MEV nos mostram claramente a presença de feldspato, que apresentam-se de cor esbranquiçada.

Para a temperatura de 1250°C, através do espectro de EDS, é possível observar que, nas regiões marcadas, são detectados altos teores de quartzo (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,) além de uma pequena quantidade de minerais alteráveis, como feldspatos (Ca e K) e biotita (Mg).



Figura 18 – (a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 5% de RMSC sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes.



Figura 19 – (a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 15% de RMSC sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes.



Figura 20 – (a) Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra adição de 30% de RMSC sinterizado a 1250°C (b) espectro de EDS que corresponde à região marcada na amostra (a) e a tabela com seus respectivos componentes.

## 5.3.3. Caracterização Mineralógica

5.3.3.1. Caracterização mineralógica por DRX

Nas figuras abaixo são apresentados difratogramas de raios-X contendo os principais picos referentes às fases presentes nas amostras sinterizadas, com diferentes teores de RMSC. Nota-se a presença de picos de quartzo, caulinita, hematita, feldspatos (K e Ca).



Figura 21 – DRX com adição de 5% de RMSC.



Figura 22 – DRX com adição de 15% de RMSC.



Figura 23 – DRX com adição de 30% de RMSC.

## 6. CONCLUSÕES

- Para ambos os rejeitos estudados, teores incorporados acima de 30 % e sinterizados a temperaturas superiores a 1200 °C são inviáveis para a utilização em cerâmicas argilosa. Isto ocorre devido ao fato de ambos os rejeitos fundirem e expandirem em elevadas temperaturas.
- 2. Para os teores adicionados de 5% e 15 %, tanto as amostras com RMSC como naquelas com EAF apresentaram bons resultados em termos de porosidade, densidade, absorção de água, retração linear de queima e resistência à compressão para as temperaturas estudadas, mostrando-se assim a viabilidade de serem utilizados na fabricação de cerâmicas semi-refratárias.
- 3. Avaliando-se os dados da caracterização física e microestrutural dos materiais estudados, torna-se claro que ocorre a redução de poros com o aumento da temperatura, até que se atinja a máxima densificação (1200°C). A partir desta, caso haja ainda um aumento da temperatura, a pressão dos gases oclusos nos poros é superior à tensão superficial da fase liquida, o que faz com que os poros aumentem de tamanho, adquirindo forma esférica, produzindo inchamento das peças (fase de expansão) [15].

## 7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo das transformações térmicas que ocorrem na sinterização de cerâmicas argilosas com adição de escória e rejeito de minério de cobre;
- Avaliação da resistência ao desgaste de cerâmicas semi-refratárias com rejeitos;
- > Estudo da expansibilidade da escória em formulações cerâmicas.

# 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CEMENT AUSTRALIA Group Technical Note **The manufacture of blast furnace slag.** 

[2] MASUERO, A. B. et al. **Utilização de escórias de aciaria e de cobre como adições para concreto**. In: Internacional Congress of Concrete Technology, 447-460,1998, Buenos Aires.

[3] INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA – IBS. Anuário estatístico da indústria siderúrgica brasileira – 1998. Rio de Janeiro, 1999. 100 p.

[4] BATTAGIN; ESPER,1988 e adaptado de SOARES,1982].

[5] GEYER, R. M. T. et al. Caracterização de escórias de aciaria para utilização como adição ao cimento portland. In: Congresso Brasileiro de Concreto, IBRACON, Fortaleza, 2000.]

[6] Disponível em: <u>http://www.danieli-corus.com/en/iron-granulation.php. Acesso em</u> <u>17/05/2010</u>.

[7] SAMPAIO, J. A.; CARVALHO, E. A.; ANDRADE, D. G. **Comunicação Técnica** elaborada para o Livro Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 2002.

[8] CESAR, G. A. et al. Estudo para aproveitamento do rejeito de flotação da mina do sossego - São Carlos, Outubro de 2006.

[9] OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. B. Guia técnico ambiental da indústria de cerâmica branca e de revestimento

[10] CALLISTER, Willian. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 6<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

[11] Carter, C. B.; Norton M. G. Ceramic Materials - Science and Enginnering, 2007.

[12] Harbison-Walker Refractories Company. **Handbook of Refractory Practice**, 2005.

[13] Thomaz, E. C. S.. Ensaio de Compressão Diametral, ou ensaio de compressão indireta criada pelo Prof. Fernando Luiz Lobo Carneiro. Notas de aula.

[14] KANG, S-J. L. Sintering: densification, grain growth and microstructure, Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

[15] ROSSO, J.; CUNHA, E. S.; ROJAS-RAMIRES, R. A. **Características Técnicas e Polimento de Porcellanatos,** Cerâmica Industrial, 2005.