CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E PROCESSOS

GÉSSICA ARIADNE GONÇALVES SILVA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DO CARBETO DE ALUMÍNIO VISANDO A RECICLAGEM DO RESÍDUO REFRATÁRIO DE MAGNÉSIA CARBONO (MgO-C)

BELO HORIZONTE
2024

GÉSSICA ARIADNE GONÇALVES SILVA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DO CARBETO DE ALUMÍNIO VISANDO A RECICLAGEM DO RESÍDUO REFRATÁRIO DE MAGNÉSIA CARBONO (MGO-C)

Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientadora: Profª Drª Angela de Mello Ferreira
Coorientador: Profº Drº Paulo Renato Perdigão de Paiva
Colaborador: Sigueru Oscar Matsuda

BELO HORIZONTE
2024

Silva, Géssica Ariadne Gonçalves.
S586s Síntese, caracterização e estudo da decomposição do carbeto de alumínio visando a reciclagem do resíduo refratário de magnésia carbono (MgO-C) / Géssica Ariadne Gonçalves Silva. – 2024.
97 f. : il.
Orientadora: Ângela de Mello Ferreira.
Coorientador: Paulo Renato Perdigão de Paiva.
Colaborador: Sigueru Oscar Matsuda.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2024.
Bibliografia.
1. Materiais refratários. 2. Óxido de magnésio. 3. Reciclagem. 4. Decomposição (Química). 5. Carbonetos - Síntese. I. Ferreira, Ângela de Mello. II. Paiva, Paulo Renato Perdigão de. III. Matsuda, Sigueru Oscar. IV. Título.
CDD: 669.82

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

GÉSSICA ARIADNE GONÇALVES SILVA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DO CARBETO DE ALUMÍNIO VISANDO A RECICLAGEM DO RESÍDUO REFRATÁRIO DE MAGNÉSIA CARBONO (MgO-C)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 11 de julho de 2024.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Prof.ª Drª. Ângela De Mello Ferreira (Orientadora)

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva (Coorientador)

Profª. Drª. Luzia Sergina de França Neta

Prof. Dr. Flávio Santos Freitas

Drª. Clenice Moreira Galinari

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me concedido saúde, força, determinação e oportunidade de realizar esse mestrado. Sem Ele, com certeza, eu não teria chegado até aqui.

À minha família, por entenderem a minha ausência em muitos momentos. À minha mãe, Rosilene Gonçalves, e ao meu pai, Geraldo Aparecido Silva, pelo apoio e compreensão durante essa etapa. À minha irmã Raiane Estéfane, pelo amor, companhia e incentivo.

À minha amiga Ana Flávia Braga Caetano, por ser escuta em muitos momentos difíceis e por sempre me incentivar a seguir em frente.

À Profª. Drª. Angela de Mello Ferreira, pela orientação e, especialmente, pela paciência, colaboração e incentivo. Ao Profº. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva, pela coorientação e disposição em sempre ajudar. Sem vocês dois, esse momento não seria possível.

Aos funcionários do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET MG, em especial ao Jorge, pelo auxílio durante a realização das análises, pela parceria, pelo apoio e pela amizade.

Ao Laboratório de Análises Químicas da Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UFMG), em especial a Profª Maria Sylvia Silva Dantas, pelas sugestões e auxílio na realização das análises e interpretação dos resultados da Espectroscopia Raman.

À FAPEMIG pela bolsa de iniciação científica cedida para realização do trabalho. Agradecimento especial para a Fernanda e Rafael.

Aos meus gestores e todos os colegas da RHI Magnesita que contribuíram ao longo dessa jornada.

Ao Sigueru Oscar, pelo apoio desde a ideia do projeto até a execução.

Às amizades construídas ao longo do mestrado, em especial ao André Augusto de Almeida, pela parceria e incentivo.

À Gisele Nunes, minha professora no curso de Técnico em Química no CEFET-MG e atual docente do Programa de Pós-graduação de Tecnologia de Produtos e Processos, pelo incentivo e apoio para realizar o mestrado.

RESUMO

Com o crescimento significativo da estratégia de economia circular, muitas indústrias estão interessadas no desenvolvimento sustentável. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar os resíduos de refratários de MgO-C provenientes de forno elétrico à arco (FEA) e convertedor LD (BOF) da indústria siderúrgica, além de estudar a formação e decomposição do carbeto de alumínio (Al_4C_3) que é um contaminante que se forma durante o uso do refratário e, se presente no produto final, pode ocasionar defeitos (trincas, estouros) nos tijolos. A literatura sobre o Al_4C_3 é bastante escassa, o que torna este tema ainda mais relevante. Neste trabalho, foi realizada a seleção, o preparo e a caracterização das amostras de resíduos refratários de magnésia carbono (MgO-C). Além disso, foram realizadas três sínteses para a obtenção do Al_4C_3 e compreensão das variáveis que interferem na formação deste composto. A caracterização das amostras de resíduos e dos materiais sintetizados foi realizada utilizando técnicas como MEV com EDS acoplado, DRX, espectroscopia Raman e análise de perda ao fogo. Foi realizado um ensaio de decomposição do Al_4C_3 por meio da reação de hidrólise, e a evolução das alterações estruturais do material foi acompanhada pelas alterações nos difratogramas de raios X e na estabilidade térmica (TG). Os resultados da caracterização indicaram a presença de traços de Al_4C_3, que se apresenta sob a forma de partículas com morfologia hexagonal, e do espinélio $MgAl_2O_4$ nas amostras de resíduo. Através das três sínteses realizadas, foi possível concluir que as melhores condições para a formação do Al_4C_3 são em uma atmosfera redutora e a uma temperatura máxima de 1400 ºC. Observou-se também que a presença de MgO e oxigênio no processo de síntese favorecem a formação do espinélio $MgAl_2O_4$ em detrimento do Al_4C_3. Os ensaios de decomposição do Al_4C_3 mostraram que a partir de 18 dias já se observa a formação de hidróxido de alumínio como produto da hidrólise. Os resultados deste trabalho indicam que os resíduos refratários de MgO-C têm grande potencial para serem utilizados como matéria-prima secundária na produção de novos refratários, desde que haja controle e tratamento para a decomposição do Al_4C_3 presente. Acredita-se que o presente estudo pode contribuir para a redução de resíduos sólidos refratários, diminuição dos custos de produção e redução na emissão de CO_2.

Palavras-chave: Resíduo refratário, MgO-C, reciclagem, decomposição do carbeto de alumínio, síntese do carbeto de alumínio.

ABSTRACT

With the significant growth of the circular economy strategy, many industries are interested in sustainable development. In this context, this work aims to characterize the MgO-C refractory waste from electric arc furnaces (EAF) and LD converters (BOF) in the steel industry, in addition to studying the formation and decomposition of aluminum carbide (Al_4C_3), a contaminant that forms during the use of the refractory and, if present in the final product, can cause defects (cracks, bursts) in the bricks. The literature on Al_4C_3 is quite scarce, which makes this topic even more relevant. In this work, the selection, preparation and characterization of samples of magnesia carbon (MgO-C) refractory waste were carried out. In addition, three syntheses were performed to obtain Al_4C_3 and understand the variables that interfere in the formation of this compound. The characterization of the waste samples and the synthesized materials was performed using techniques such as SEM with coupled EDS, XRD, Raman spectroscopy and loss on ignition analysis. A decomposition test of Al_4C_3 was performed by means of the hydrolysis reaction, and the evolution of the structural changes of the material was monitored by changes in the X-ray diffractograms and in the thermal stability (TG). The characterization results indicated the presence of traces of Al_4C_3, which occurs in the form of particles with hexagonal morphology, and of the spinel $MgAl_2O_4$ in the waste samples. Through the three syntheses performed, it was possible to conclude that the best conditions for the formation of Al_4C_3 are in a reducing atmosphere and at a maximum temperature of 1400 ºC. It was also observed that the presence of MgO and oxygen in the synthesis process favor the formation of the spinel $MgAl_2O_4$ to the detriment of Al_4C_3. The Al_4C_3 decomposition tests showed that after 18 days, the formation of aluminum hydroxide is observed as a hydrolysis product. The results of this work indicate that MgO-C refractory residues have great potential to be used as secondary raw material in the production of new refractories, provided that there is control and treatment for the decomposition of the Al_4C_3 present. It is believed that the present study can contribute to the reduction of solid refractory waste, reduction of production costs and reduction of CO_2 emissions.

Keywords: Refractory waste, MgO-C, circular economy, recycling, aluminum carbide, decomposition of aluminum carbide, synthesis of aluminum carbide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático dos projetos refratários em um forno elétrico a arco (FEA) e em um convertedor a oxigênio (BOF/LD).....25
Figura 2 – Diagrama da sequência de etapas para preparar refratários de magnésia carbono.....26
Figura 3 – Fotografia mostrando tijolos refratários de magnésia carbono.....27
Figura 4 – Fluxo de processamento de reciclados de material refratário.....31
Figura 5 – Micrografia obtida por MEV mostrando partículas hexagonais bem cristalizadas e em escala de mícron de Al_4C_3.....34
Figura 6 – Estrutura de cristal de Al_4C_3.....34
Figura 7 – Decomposição de Al_4C_3 em atmosfera úmida 37
Figura 8 – Estrutura cristalina do espinélio MA 39
Figura 9 – Diagrama de fases óxido duplo de magnésio e alumínio, ss indica uma solução sólida 40
Figura 10 – Organização da metodologia experimental.....42
Figura 11 – Amostras de resíduos refratários de MgO-C pulverizadas.....44
Figura 12 – Cadinhos com as amostras pesadas para o ensaio de perda ao fogo 45
Figura 13 – Tratamento térmico utilizado na síntese 1: Gráfico Temperatura x Tempo de aquecimento 48
Figura 14 – Tratamento térmico utilizado na síntese 2 e 3: Gráfico Temperatura x Tempo de aquecimento 49
Figura 15 – Montagem do ensaio de decomposição do carbeto de alumínio....51
Figura 16 – (a) Difratogramas das 3 amostras de resíduo (A1, A2 e A3) e o refratário novo (A0); (b) Difratogramas ampliados. 56
Figura 17 – Difratograma do refratário novo (A0).....57
Figura 18 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de refratário novo (a - A0) e das amostras dos resíduos refratários de MgO-C (b - A1, c- A2 e d- A3).....60
Figura 19 – Difratograma do material obtido na síntese 1.....62
Figura 20 – Micrografia do espinélio MA obtido na síntese 1 65
Figura 21 - Difratograma do material obtido na síntese 2.....67
Figura 22 - Micrografias obtidas da síntese.....69

Figura 23 – Difratograma do material obtido na síntese 3.....71
Figura 24 - Micrografias obtidas para o material obtido na síntese 3 73
Figura 25 – Espectro Raman das partículas de carbeto de alumínio presente no material obtido na síntese 3 74
Figura 26 – Espectro Raman das partículas de Al_2O_3 presente no material resultante da síntese 3.....74
Figura 27 - Espectro Raman das partículas de C presente no material resultante da síntese 3.....75
Figura 28 - Difratogramas compilados dos materiais obtidos das 3 sínteses realizadas.....77
Figura 29 - DRX da decomposição do carbeto de alumínio 78
Figura 30 – Análise Termogravimétrica das amostras da síntese 3 com zero e 69 dias de ensaio de decomposição do carbeto de alumínio. 79

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 1 – Diferentes materiais refratários aplicados por equipamento 23
Tabela 1- Evolução do uso de reciclados e potencial uso de reciclados e potencial redução de CO_2 pela RHI Magnesita na América do Sul 32
Tabela 2 – Relação das amostras de refratário selecionadas para o estudo.....43
Tabela 3 – Cálculo estequiométrico para determinação da quantidade de carbono e alumínio 46
Tabela 4 - Rotas das sínteses 47
Tabela 5 - Análise química semiquantitativa das amostras de resíduo refratário de MgO-C e do refratário novo e resultado da perda ao fogo 52
Tabela 6 – Composição química semiquantitativa de tijolos novos e usados de MgO-C 54
Tabela 7 – Composição química semiquantitativa obtida pelo método RIR.....58
Tabela 8 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na amostra 0 (A0) através do software XPowder 58
Tabela 9 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na amostra 1 (A1) através do software XPowder. 58
Tabela 10 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na amostra 2 (A2) através do software XPowder. 59
Tabela 11 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na amostra 3 (A3) através do software X Powder 59
Tabela 12 – Análise química por fluorescência de raios X por espécie química do material obtido na síntese 1.....61
Tabela 13 – Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na síntese 1- software X 63
Tabela 14 - Análise química por fluorescência de raios X por espécie química do material obtido na síntese 2 66
Tabela 15 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na síntese 2 - software X Powder 67
Tabela 16 – Análise química por fluorescência de raios X por espécie química do material obtido na síntese 2.....70
Tabela 17 – Parâmetros estruturais das fases cristalinas dos materiais obtidos na síntese 3 software X Powder.....71

Tabela 18 - Análise química por fluorescência de raios X por espécie química dos materiais obtidos nas 3 sínteses.....76
Tabela 19 – Composição química quantitativa do X Powder para as 3 sínteses 77

LISTA DE EQUAÇÕES

$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \leftrightarrow 2Al_2O_{3(s)}$ Equação 1.....28

$4Al_{(l,g)} + 3C_{(s)} \leftrightarrow Al_4C_{3(s)}$ Equação 2.....28

$Al_4C_{3(s)} + 2N_{2(g)} \leftrightarrow 4AlN_{(s)} + 3C_{(s)}$ Equação 3.....28

$Al_4C_{3(s)} + 8MgO_{(s)} \leftrightarrow 2Mg_2Al_2O_{4(s)} + 3C_{(s)} + 6Mg_{(g)}$ Equação 4.....28

$2Al_{(l,g)} + 4MgO_{(s)} \leftrightarrow MgAl_2O_{4(s)} + 3Mg_{(g)}$ Equação 5.....28

$Al_4C_{3(s)} + 12H_2O_{(g)} \leftrightarrow 3CH_{4(g)} + 4Al(OH)_{3(s)}$ Equação 6.....29

$3Al_{(s)} + 4C_{(s)} \leftrightarrow Al_4C_{3(s)}$ Equação 7.....35

$Al_4C_{3(s)} + 12H_2O_{(g)} \leftrightarrow 3CH_{4(g)} + 4Al(OH)_{3(s)}$ Equação 8.....36

$4Al_{(s)} + 3C_{(s)} \leftrightarrow Al_4C_{3(s)}$ Equação 9.....46

$2C_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)}$ Equação 10.....63

$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \leftrightarrow 2Al_2O_{3(s)}$ Equação 11.....63

$Al_2O_{3(s)} + MgO_{(s)} \leftrightarrow MgAl_2O_{4(s)}$ Equação 12.....64

$2Al_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} \leftrightarrow Al_4O_4C_{(s)} + 2CO_{(g)}$ Equação 13.....72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al_2O_3	Óxido de alumínio ou coríndon ou alumina
Al_2O_3-C	Alumina carbono
Al_4C_3	Carbeto de alumínio
Al_4O_4C	Carbeto de óxido de alumínio
AlN	Nitreto de alumínio
AMC	Alumina magnésia carbono
AOD	Descarbonetação argônio-oxigênio
A-SiC-C	Alumina carbeto de silício carbono
BOF	Convertedor LD ou forno básico de oxigênio
CNI	Confederação Nacional da Indústria
DRX	Difração de raios X
EC	Economia circular
EDS	Espectrômetro por dispersão de elétrons (EDS)
FEA	Forno elétrico à arco
FRX	Fluorescência de raios X
ICDD	*International Centre of Diffraction Data*
LD	Convertedor LD
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$MgAl_2O_4$	Óxido duplo de alumínio e magnésio
MgO	Óxido de magnésio
MgO-C	Magnésia carbono
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
RH	Desgaseificador a vácuo RH
RIR	Relação de Intensidade de Referência
TG	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16
2. OBJETIVOS 19
2.1 Objetivo geral 19
2.2 Objetivos específicos 19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
3.1 Economia Circular 20
3.2 Materiais Refratários 22
3.2.1 Antioxidantes 27
3.3 Reciclagem dos Materiais Refratários 29
3.4 Carbeto de Alumínio 32
3.4.1 Síntese do Carbeto de Alumínio 35
3.4.1.1 Decomposição do carbeto de alumínio 35
3.4.2 Espinélio de Óxido Duplo de Magnésio e Alumínio 38
4. METODOLOGIA 42
4.1 Parte 1: seleção e caracterização das amostras de resíduo refratário 42
4.1.1 Seleção e Preparo das Amostras 43
4.1.2 Caracterização das amostras 44
4.1.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX) 44
4.1.2.2 Perda ao fogo 44
4.1.2.3 Difração de Raios-X (DRX) 45
4.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS acoplado ... 45
4.2 Parte 2: síntese e estudos de decomposição do carbeto de alumínio 46
4.2.1 Síntese do Carbeto de Alumínio – Al_4C_3 46
4.2.2 Caracterização das amostras da síntese do Carbeto de Alumínio. 49
4.2.2.2 Espectroscopia Raman 50
4.2.2.3 Análise termogravimétrica (TG) 50
4.3 Ensaio de Decomposição do Carbeto de Alumínio 50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
5.1 Resultados da caracterização das amostras de resíduo de refratário de magnésia carbono (MgO-C) 52

5.1.1 Análise química semiquantitativa das amostras 52
5.1.2 Análise de DRX 55
5.1.3 Análise MEV com EDS acoplado 59
5.2 Caracterização dos materiais resultantes das sínteses 60
5.2.1 Resultados de caracterização da síntese 1 61
5.2.2 Resultados de caracterização da síntese 2 65
5.2.3 Resultados de caracterização da síntese 3 70
5.2.4 Comparação das 3 sínteses 75
5.2.5 Decomposição do carbeto de alumínio obtido na síntese 3 77
6. CONCLUSÃO 81
7. PERSPECTIVAS FUTURAS 83
8. REFERÊNCIAS 84

1. INTRODUÇÃO

O termo desenvolvimento sustentável começou a ser utilizado em meados da década de 1980. Baseia-se nas ideias e necessidades de utilização racional dos recursos existentes para permitir que as gerações futuras tenham condições de garantir a sua sobrevivência, o que foi divulgado no Relatório Brundtland em 1987. Nesse período, entraram em vigor algumas legislações ambientais, principalmente relativas ao setor industrial, e surgiram as primeiras organizações especializadas em estudos de impacto ambiental e controle de poluição (Barbieri, 2020).

Apesar da sua importância para a vida humana, a indústria e o ambiente sempre foram controversos porque os meios de produção têm um impacto significativo nos recursos naturais. As empresas estão cada vez mais preocupadas com o meio ambiente, buscando medidas preventivas e gestão de recursos para minimizar o impacto dos seus processos produtivos. A produção mais limpa é cada vez mais importante no planejamento, projeto, operação e gestão de todos os setores industriais (ESTEVES *et al*., 2023).

Com o forte crescimento da estratégia da economia circular, muitas indústrias estão interessadas no desenvolvimento sustentável, com uma gestão voltada para a redução, reutilização e reciclagem de resíduos. De acordo com estudos realizados pela RHI Magnesita em 2021, o Brasil produz cerca de 107 mil toneladas de resíduos refratários anualmente. Desse total, 89 mil toneladas são provenientes da indústria do aço, sendo que Minas Gerais é líder na geração desses resíduos, representando 70% do volume na Região Sudeste (RHI Magnesita, 2021).

A indústria de refratários possui grande relevância para o desenvolvimento econômico e social de um país, visto que oferece grandes oportunidades de emprego direta ou indiretamente, além de ser uma indústria estratégica e necessária para vários mercados, pois os materiais refratários são essenciais para diversas indústrias, como siderurgia, cimento, vidro, petroquímica e energia. Eles são usados em fornos, caldeiras, reatores e outras instalações que operam em altas temperaturas (PALACIO, *et al*., 2020).

Refratários são materiais multicomponentes, polifásicos, policristalinos, estáveis volumetricamente, capazes de resistir a ambientes hostis sob solicitações diversas, tais como altas temperaturas, altas cargas mecânicas, oscilações de temperatura, abrasão, erosão, corrosão e impacto (CALLISTER, 2018).

Como propriedades dos materiais refratários destaca-se: a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem se fundir ou decompor, a capacidade de permanecer redutora quando são expostos a ambientes severos e podem ser utilizados como isolantes térmicos (NEDOCHETKO *et al*., 2019).

Os refratários de magnésia carbono (MgO-C) pertencem ao tipo mais significativo de refratários para dispositivos da indústria siderúrgica. Eles protegem termicamente fornos de oxigênio básico (BOFs), panelas de aço e fornos elétricos a arco (FEAs). O desgaste dos refratários MgO-C é causado principalmente pelo ataque da escória metalúrgica, pela oxidação do C pelo oxigênio ou outros compostos oxidantes e pela interação com CO/CO_2, que ocorre em temperaturas de 1600 a 1750 °C (Sado *et al*., 2023).

A indústria siderúrgica mundial utiliza cerca de 53% da quantidade total de refratários produzidos, com os mais usados à base de MgO-C (LUDWIG *et al*., 2021). Os resíduos gerados em maior quantidade são de refratários de magnésia carbono (MgO-C), alumina carbeto de silício carbono (Al-SiC-C) e magnesianos (MgO) (KULBIEDA *et al*, 2016).

Uma estratégia para um processo produtivo mais sustentável é a reciclagem do resíduo de magnésia carbono (MgO-C), de forma que ele seja beneficiado de forma eficiente e que possa ser utilizado como matéria-prima secundária na produção de refratários sem comprometer a qualidade e o desempenho do produto na sua aplicação. Com isso, seria possível reduzir novas extrações e processamento de minérios, diminuindo a emissão de gás carbônico (CO_2) na atmosfera. Ou seja, quanto maior for o volume de materiais reciclados e reaproveitados na produção de refratários, menor será a quantidade de matéria-prima extraída da natureza, o que reduz os impactos da operação. Porém, um problema a ser resolvido que impacta a reciclagem do resíduo de magnésia carbono (MgO-C) é a presença de carbeto de alumínio, que é um composto que se forma durante o uso deste refratário no processo siderúrgico, através da reação do alumínio (antioxidante utilizado na produção de refratário de MgO-C), que a 660 ºC a fina camada de Al_2O_3 formada aprisiona alumínio líquido, que depois de um tempo se rompe, reagindo com o carbono, formando o carbeto de alumínio. A presença de carbeto de alumínio no resíduo de refratário pode causar problemas no produto final se utilizado como matéria prima secundária, ocasionado defeitos nos tijolos como o aparecimento de trincas e estouros, o que não é desejável para o cliente. Assim, torna-se importante identificar este composto, bem

como estudar o processo da sua decomposição para viabilizar o tratamento e a reciclagem dos resíduos de magnésia carbono (MgO-C).

Importante destacar que são raros os trabalhos científicos que envolvem o carbeto de alumínio devido a sua aplicação restrita por razões relacionadas à sua instabilidade química, pois se decompõe por hidrólise. Esta evidência mostra e fortalece a relevância desse trabalho.

Assim, o presente trabalho se propõe a estudar a identificação do carbeto de alumínio através da caracterização de amostras de resíduos de refratários procedentes da indústria siderúrgica, dos equipamentos forno elétrico à arco (FEA) e convertedor LD (BOF), aplicando várias técnicas de caracterização (difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X acoplado, perda ao fogo, fluorescência de raios-X), além de estudar diferentes rotas de síntese para avaliar os fatores que favorecem a formação e a decomposição deste composto.

Além de toda a questão econômica e de sustentabilidade envolvida na reciclagem de refratários de magnésia carbono (MgO-C), esse trabalho contribuirá de forma importante para o conhecimento que envolve metodologias de síntese, caracterização e decomposição do carbeto de alumínio, uma vez que este assunto é muito escasso na literatura.

No que diz respeito à reciclagem de materiais, é importante salientar que a incorporação de resíduos no ciclo produtivo não só representa uma alternativa de produção mais barata, mas também oferece a possibilidade de reciclar e reutilizar estes materiais, que são possibilidades interessantes tanto no âmbito ambiental como no econômico. Neste contexto, a economia circular torna-se importante porque é um sistema econômico baseado num modelo de negócio que substitui materiais “em fim de vida”, através da redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais no processo de produção (KIRCHHERR *et al.* 2017).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar o estudo da síntese e da decomposição do carbeto de alumínio visando a reciclagem de resíduo refratário de magnésia carbono (MgO-C) proveniente da indústria siderúrgica.

2.2 Objetivos específicos

I. Definir critérios para selecionar as amostras do resíduo refratário de magnésia carbono (MgO-C) que serão utilizadas como fonte de estudo neste trabalho;

II. Identificar e quantificar fases mineralógicas presentes no resíduo refratário de magnésia carbono (MgO-C), utilizando técnicas tais como: DRX, MEV, FRX e perda ao fogo, principalmente;

III. Avaliar diferentes rotas de síntese do carbeto de alumínio a fim de compreender as variáveis que interferem na sua formação e as propriedades do material resultante;

IV. Realizar a caracterização dos materiais obtidos nas sínteses, utilizando as técnicas de DRX, MEV com EDS acoplado, FRX, perda ao fogo, TG e Espectroscopia Raman.

V. Realizar o estudo de decomposição do carbeto de alumínio através da reação de hidrólise a fim de compreender as melhores condições para o tratamento dos resíduos contendo este contaminante.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Economia Circular

Economia circular é um modelo sistemático que visa minimizar a entrada de recursos e a geração de resíduos, procurando reduzir as emissões de gases através do controle dos fluxos de energia e materiais (ROSSI *et al*., 2020). Prioriza o uso de energia limpa e renovável, com base em uma abordagem reformulada de processos e modelos, projetados para maximizar a utilização de recursos (DIESTE *et al*., 2019).

Segundo os economistas e ambientalistas David Pearce e R. Kelly Turner (1989), a economia circular consiste em sistemas fechados. Os sistemas abertos podem e devem ser transformados em sistemas circulares quando se considera a relação entre uso de recursos e desperdício, o sistema circular é, portanto, visto como um pré-requisito para a manutenção da sustentabilidade do planeta (GHISELLINI *et al*., 2016). Segundo Kopnina e Blewitt, o modelo de economia circular utiliza o funcionamento dos ecossistemas como um exemplo para os processos industriais, enfatizando a mudança para produtos ecologicamente saudáveis e energias renováveis (KOPNINA *et al*. 2015, p. 21).

Nessa linha de busca por alternativas, em especial, de preservação do planeta, Ellen Patricia MacArthur criou, em 2010 na Inglaterra, a Fundação Ellen MacArthur, que estuda e estimula um anúncio de uma economia denominada de 'economia circular' (EMF, 2015). Por meio da criação desta fundação, a economia circular desponta-se como um modelo que visa a proteção ambiental, a prevenção da poluição e o desenvolvimento sustentável (LI, 2012).

Quando se analisa Brasil, a economia circular se consolida cada vez mais entre as indústrias brasileiras. De acordo com dados de 2019 da Confederação Nacional da Indústria (CNI), 76,5% das indústrias desenvolvem em suas operações alguma prática de economia circular, ampliando a vida útil de produtos e materiais a partir da otimização dos recursos naturais, valendo-se de iniciativas de reuso, reciclagem e logística reversa (RHI Magnesita, 2021).

Na contemporaneidade, a sustentabilidade é considerada uma das principais estratégias de aumento de valor para as empresas industriais (WICHER *et al*, 2019). Além disso, a sustentabilidade é um tema bastante discutido nas últimas décadas e tido como uma alternativa importante à economia neoliberal (SCHRIPPE; RIBEIRO, 2019).

Mazzioni *et al*. (2023) concluiram em seu estudo que o engajamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável é um fator preponderante para melhorar a reputação das empresas. Ao se considerar que a sociedade contemporânea caminha para um capitalismo de *stakeholders*, adotar os ODS nas estratégias organizacionais é uma oportunidade de sinalizar que a empresa se compromete em minimizar impactos ao meio ambiente e adicionar impactos positivos à sociedade.

As empresas, os governos e as pessoas comuns procuram deixar um planeta melhor para as gerações futuras, tratando os recursos com mais respeito para garantir que possam ser utilizados no futuro. Percebe-se que a economia circular é a melhor escolha para substituir o modelo industrial existente - *"take-make-waste"* (LACY; RUTQVIST, 2015).

Esse modelo adotado por indústrias, responsável por gerar resíduos e causar escassez de recursos naturais, devido a um sistema de produção "*take-make-waste*". A economia circular (EC) tem sido uma iniciativa política para estratégias de looping da cadeia de suprimentos para reutilizar, reformar, reciclar, minimizar, eliminar, compartilhar e otimizar o uso de materiais e energia, mantendo a lucratividade da empresa. Modelos de negócios da economia circular são recomendados para alcançar essa competitividade para empresas e suas cadeias de suprimentos (NANDI *et al*., 2020).

Com o forte crescimento da estratégia da economia circular, muitas indústrias estão focadas no desenvolvimento sustentável, com um gerenciamento voltado para a redução, reutilização e reciclagem de resíduos sólidos. E isso, tem sido uma prática e uma preocupação da indústria siderúrgica e a de refratários.

Dentre as indústrias que consomem materiais refratários, a produção de aço é consumidora de 70% dos refratários produzidos no Brasil, com um consumo específico de 10 kg/ton a 13 kg/ton de refratário para as usinas integradas e de 6 kg/ton a 11 kg/ton para as semi-integradas (ISHIDA *et al*., 2018).

A indústria siderúrgica mundial utiliza cerca de 53% da quantidade total de refratários produzidos, sendo que os refratários de MgO-C são um dos mais utilizados. Com base nisso, pode-se concluir que tirando a etapa de remoção de carbono cerca de 2 milhões de toneladas de grafite podem ser salvos anualmente. Seria possível reduzir a emissão anual de CO_2 de cerca de 7,2 milhões de toneladas. Além disso, a reciclagem dos refratários de MgO-C suporta o desenvolvimento sustentável e a

economia circular, uma vez que tanto a magnésia quanto o grafite pertencem a matérias-primas refratárias estratégicas (DENG *et al*., 2020).

Gomes *et al.* (2015) realizaram um estudo de substituição total da fonte de magnésia dos tijolos refratários de MgO-C por resíduos refratários da mesma classe. Como resultados obteve que: as propriedades físicas (densidade de massa aparente, massa específica aparente e porosidade aparente) e mecânicas (resistência à compressão a temperatura ambiente) ficaram inferiores àquelas encontradas em tijolos refratários produzidos a partir da magnésia. O principal motivo da redução no desempenho foi o aumento da porosidade total, causado pela porosidade intrínseca das partículas de MgO-C recicladas e a porosidade criada durante a produção do tijolo em si. Este trabalho mostra que não é possível produzir refratários contendo majoritariamente materiais reciclados com propriedades aceitáveis.

Bragança (2012) realizou estudos sobre as características do resíduo refratário de magnésia carbono (MgO-C) sem realizar a decomposição do carbeto de alumínio e do seu reaproveitamento em reparos de revestimentos, em substituição em parte na massa refratária. Ele mostrou ser possível substituir em até 30% em massa, com uma pequena perda de plasticidade e de resistência à compressão pela reutilização do material. Neste caso, foi utilizado resíduo refratário de magnésia carbono sem ter sido previamente estabilizado (decomposição do carbeto de alumínio), e pode-se notar o efeito negativo nas propriedades do produto causado por este contaminante.

3.2 Materiais Refratários

Cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos; na maioria das vezes, são óxidos, nitretos e carbetos, para os quais as ligações interatômicas são predominantemente iônicas, mas com alguma natureza covalente. O termo cerâmica vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas normalmente por meio de um processo de tratamento térmico, a uma temperatura alta, chamado queima (CALLISTER, 2018).

Uma classe importante de materiais cerâmicos utilizada em larga escala é a dos materiais refratários. As propriedades características desses materiais incluem a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem se fundir ou se decompor, severas solicitações termomecânicas e constantes ataques químicos. Além disso, a habilidade de proporcionar isolamento térmico é, com frequência, uma consideração

importante. Os materiais refratários são comercializados em diversas formas, porém a conformação em tijolos são a forma mais comum. Aplicações típicas incluem revestimentos de fornos para o beneficiamento de metais, fabricação de vidros, tratamentos térmicos metalúrgicos e produção de cimento (CALLISTER, 2018).

Dependendo de cada aplicação, condições de uso e desempenho do material, os materiais refratários podem durar de alguns minutos a vários anos. Portanto, à medida que os materiais refratários encerram seu ciclo de vida, darão origem a geração de resíduos (DE PAULO *et al*., 2022).

Os refratários utilizados na produção de aço e cimento são as maiores fontes de material a ser reciclados, visto que são os maiores consumidores de materiais refratários. A produção de materiais não ferrosos, o setor de energia e a indústria química também geram grandes quantidades de resíduos refratários, dependendo da região. Independentemente da origem do material, a maioria dos equipamentos com revestimento refratário vem de uma combinação de diferentes famílias de materiais refratários com diferentes composições químicas e propriedades físicas. O Quadro 1 apresenta exemplos de combinações por mercado/equipamento de uso de refratários (DE PAULO *et al*, 2022).

Quadro 1 – Diferentes materiais refratários aplicados por equipamento

Mercado	Equipamentos	Classes de reciclados
Siderurgia	Panelas	MgO-C, AMC, MgO queimado, Alumina, Dolomítico
	Forno elétrico	MgO-C, Alumina, MgO queimado
	BOF	MgO-C, MgO queimado
	Lingotamento	Isostáticos
	RH	Magnésia-Cromo
	Alto forno	Alumina, Si Al
	Panela de Gusa	A-SiC-C, AMC, Alumina
	Carro torpedo	A-SiC-C, AMC, Alumina
	AOD	Dolomítico
Cimenteira	Forno Rotativo	MgO-Espinélio, Alumina, SiAl
	Forno Vertical	MgO-Espinélio, Alumina, SiAl
Fundição	Fundição de Ferrosos	Dolomítico, Alumina

Fonte: Adaptado de DE PAULO (2022)

Os produtos refratários podem ser classificados principalmente quanto à sua composição química predominante, à acidez/basicidade e à sua forma. Em relação à composição química podem ser aluminosos (Al_2O_3), sílico-aluminosos (SiO_2-Al_2O_3),

alumina-carbono (Al_2O_3-C), magnesianos (MgO), magnésia-carbono (MgO-C), dolomíticos (CaO-MgO), entre outros. A acidez/basicidade diz respeito ao pH do produto formado na reação do óxido mineral com a água. Quanto ao processamento para obtenção dos produtos, classificam-se como conformados, como os tijolos, e não conformados, também chamados de monolíticos representados pelos concretos e massas, incluindo produtos pré-moldados (MOURÃO *et al*., 2011). De acordo com a World *Refractories Association* (WRA), em 2018 a produção total mundial de refratários foi de 24,5 milhões de toneladas, sendo 13,9 milhões de produtos conformados e 10,6 milhões de monolíticos.

Minerais específicos são extraídos da natureza e, posteriormente, passam por processos de beneficiamento como a cominuição e por tratamentos térmicos para dar origem às principais matérias-primas utilizadas na produção de refratários: os óxidos minerais, como magnésia (MgO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO), zircônia (ZrO_3) e óxido de cromo (Cr_2O_3), além do carbono (C) e boro (B). Matérias-primas sintéticas, aquelas produzidas com maior grau de pureza, e as secundárias, provenientes da reciclagem do desmonte de refratários de equipamentos, também são utilizadas.

As diferentes condições do equilíbrio físico-químico entre essas substâncias formam diversas fases minerais que auxiliam, com a distribuição granulométrica apropriada e em conjunto com aditivos e ligantes em menores concentrações, na fabricação e na resistência de diferentes solicitações químicas, térmicas e mecânicas. Assim, é de extrema importância compreender a dinâmica de reações químicas dos refratários durante sua fabricação e uso, para que seja possível reduzir o desgaste durante o processo ao qual são destinados (ROUSTCHKA *et al*., 2012).

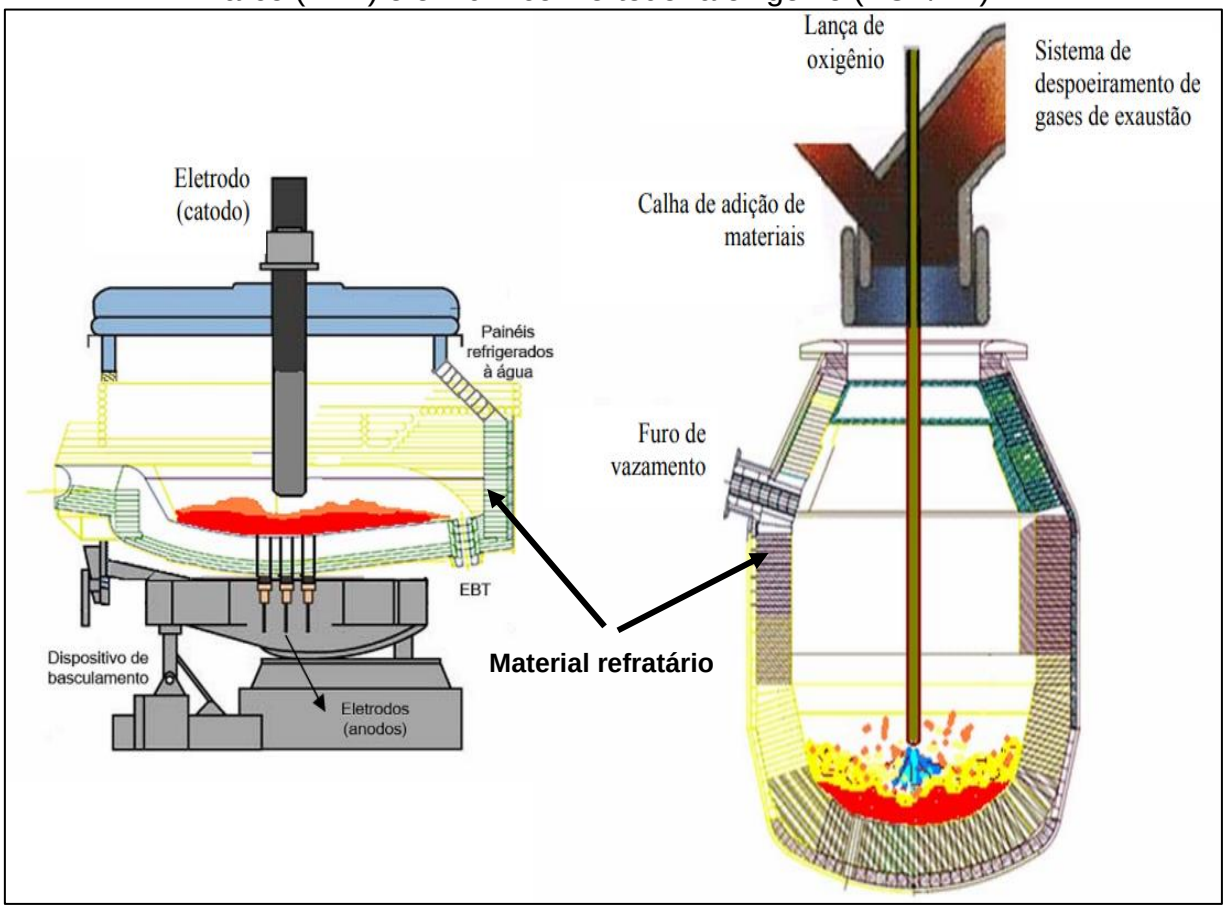
Os refratários ricos em periclásio ou óxido de magnésio (MgO) são chamados de refratários básicos; eles também podem conter compostos de cálcio, crômio e ferro. Os refratários básicos são especialmente resistentes ao ataque por escória de alta concentração de MgO e CaO e são amplamente utilizados em alguns fornos de produção e refino de aço (CALLISTER, 2018).

Já os tijolos MgO-C revestem a área de trabalho, aquela que entra em contato direto com o aço, nas paredes laterais do FEA ou BOF (Figura 1). As características mais importantes dos sistemas refratários de MgO-C são provenientes de um conjunto de propriedades, uma vez que estes refratários são constituídos por uma fonte de magnésia (eletrofundida e/ou sinterizada) e fontes de carbono (grafite, negro de fumo,

resina ou piche), podendo as formulações conter ou não a adição de antioxidantes, tais como: alumínio, silício, ligas de magnésio, compostos de boro etc, que são misturados mecanicamente (AUAD, 2018).

Em usinas siderúrgicas integradas têm-se o forno básico de oxigênio (BOF) ou convertedor LD, que é onde ocorre a conversão de ferro gusa em aço líquido. Já em usinas siderúrgicas semi-integradas tem-se o forno elétrico (FEA), que é onde ocorre a fusão da sucata de aço e/ou ferro-gusa para produzir aço líquido. Em ambas as rotas, o aço refinado é enviado para o lingotamento para a produção de tarugos, lingotes etc (ANDRADE, 2022). Têm-se uma heterogeneidade de refratários de MgO-C entre as zonas do FEA ou do BOF que são representados na Figura 1 em cores diferentes, isso significa composições diferentes e consequentemente, variações entre percentual de MgO, C e Al utilizados na fabricação desses refratários dependendo da zona de aplicação.

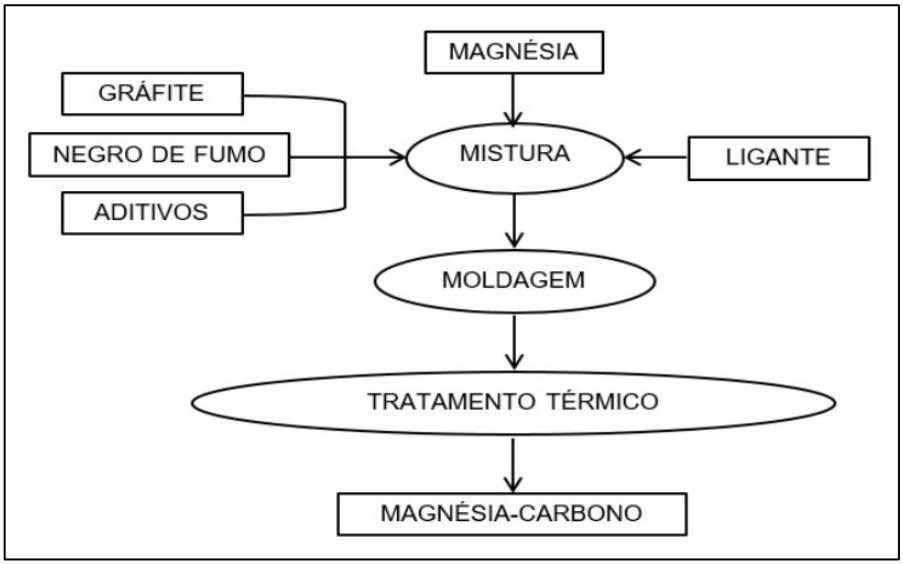
Figura 1 – Diagrama esquemático dos projetos refratários em um forno elétrico a arco (FEA) e em um convertedor a oxigênio (BOF/LD)



Fonte: AUAD (2018).

A Figura 2 apresenta um fluxograma do processo produtivo para obtenção de um tijolo refratário de magnésia carbono. As matérias-primas utilizadas para a produção de um tijolo refratário de MgO-C são a magnésia, fonte de carbono (grafite, negro e aditivos), ligante (resina, por exemplo) e antioxidante (pó de alumínio, por exemplo). Essas matérias primas passam por uma etapa de mistura, logo após tem-se a etapa de prensagem para conformação do produto e, em sequência esse tijolo passa pela etapa de tratamento térmico.

Figura 2 – Diagrama da sequência de etapas para preparar refratários de magnésia carbono



Fonte: MODOLO (2017).

A utilização dos refratários MgO-C é comum em fornos elétricos, fornos básicos de oxigênio e nas panelas de aço, onde o contato com o metal fundido e a escória é inevitável. Os tijolos de MgO-C apresentam as características de um tijolo básico, mas além disso a presença de carbono (10% a 35%) reduz a ruptura e o gradiente térmico, devido a sua alta condutividade térmica, e previne a infiltração da escória em consequência da sua baixa molhabilidade (NEDOCHETKO *et al.,* 2019).

A Figura 3 apresenta uma fotografia de tijolos refratários de magnésia carbono.

Figura 3 – Fotografia mostrando tijolos refratários de magnésia carbono

Fonte: MACHADO (2020).

3.2.1 Antioxidantes

Os materiais refratários contendo carbono, como é o caso do MgO-C, são amplamente utilizados em indústrias siderúrgicas em virtude de suas excelentes propriedades. A presença do carbono nos refratários contribui para o aumento da resistência ao choque térmico, da energia de fratura e da resistência ao ataque por escória. Contudo, apresenta a desvantagem relacionada a alta susceptibilidade à oxidação (LUZ *et al.,* 2007).

Fontes de carbono na forma de sólidos (grafite, negro de fumo) ou como ligante (piche e resina polimérica) são utilizadas (LEITE *et al*.,2014). Como o carbono apresenta muita facilidade de sofrer oxidação na presença de oxigênio, por isso faz-se necessário a adição de antioxidantes, uma vez que esses materiais reagem preferencialmente ao carbono, diminuindo sua taxa de oxidação (NEDOCHETKO *et al.*, 2019).

Os antioxidantes mais utilizados em refratários são pós-metálicos (Al, Mg, Si ou ligas metálicas), carbetos (SiC, B_4C), boretos (ZrB_2, CaB_2) ou uma combinação destes. A seleção do antioxidante varia de acordo com o material da matriz do refratário. Por exemplo, pós-metálicos de Mg e Al são frequentemente adicionados a refratários de MgO-C. Os pós de Al, Mg, Si e suas ligas são muito utilizados como antioxidantes devido ao seu baixo custo e sua proteção efetiva (LUZ *et al.,* 2007).

Especificamente, o alumínio é o antioxidante mais utilizado na indústria de refratários, sendo que o percentual deste elemento nos materiais refratários está na

faixa de 3 a 5%. Segundo Luz e Pandolfelli (2007), existe uma explicação da atuação dos antioxidantes apresentando as possíveis reações em refratários MgO-C que utilizam o alumínio como antioxidante, conforme será mostrado a seguir.

O Al metálico oxida-se rapidamente depois do processo de preparação do refratário, em que inicialmente uma camada de Al_2O_3 é formada no material (Equação 1) (LUZ *et al.,* 2007).

$$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \leftrightarrow 2Al_2O_{3(s)} \qquad \text{Equação 1}$$

Durante o uso do refratário na siderurgia, na temperatura de fusão do Al (660 ºC), uma fina camada de Al_2O_3 pode aprisionar o Al líquido por um tempo, até esta se romper, havendo a liberação do Al fundido. O Al liberado reagirá com o carbono para formar Al_4C_3 (Equação 2), que posteriormente poderá se combinar com o nitrogênio da atmosfera formando o composto AlN (Equação 3) (LUZ *et al.*, 2007).

$$4Al_{(l,g)} + 3C_{(s)} \leftrightarrow Al_4C_{3(s)} \qquad \text{Equação 2}$$

$$Al_4C_{3(s)} + 2N_{2(g)} \leftrightarrow 4AlN_{(s)} + 3C_{(s)} \qquad \text{Equação 3}$$

O carbeto de alumínio auxilia na reação entre magnésia e o carbono, por uma difusão inicial do alumínio nos dois compostos, melhorando a resistência mecânica do material. (LEITE *et al*., 2014).

Entre 800 e 1000 ºC, a fase Al_4C_3 poderá reagir com o próprio MgO do refratário levando a formação da fase espinélio e de Mg(g) (Equação 4). Já a 1300ºC também é possível a reação do Al metálico ainda presente no material com o MgO, que também provoca a liberação de Mg(g) (Equação 5). Estas reações são prejudiciais às propriedades do refratário, pois a saída do Mg gasoso causa um aumento na porosidade aparente e, assim, reduz a resistência mecânica e a resistência ao ataque por escória.

$$Al_4C_{3(s)} + 8MgO_{(s)} \leftrightarrow 2Mg_2Al_2O_{4(s)} + 3C_{(s)} + 6Mg_{(g)} \qquad \text{Equação 4}$$

$$2Al_{(l,g)} + 4MgO_{(s)} \leftrightarrow MgAl_2O_{4(s)} + 3Mg_{(g)} \qquad \text{Equação 5}$$

O principal problema do uso isolado de Al metálico é a formação de carbeto (Al_4C_3) que pode ser facilmente hidratada a temperatura ambiente, levando a formação de $Al(OH)_3$ (Equação 6), que provoca expansão volumétrica e o possível aparecimento de trincas no material (LEITE *et al*., 2014).

$$Al_4C_{3(s)} + 12H_2O_{(g)} \leftrightarrow 3CH_{4(g)} + 4Al(OH)_{3(s)} \qquad \text{Equação 6}$$

A decomposição de tijolos por meio da hidratação do $Al_4C_{3(s)}$ está associada principalmente à quantidade deste composto e ao tempo de exposição ao ar. Quanto maior a quantidade de Al adicionada ao refratário, maior será a probabilidade ao aparecimento de trincas e mais rápido ocorrerá a desintegração da peça. Embora a hidratação da peça não seja prevista para condições como as encontradas com o refratário em operação, essa reação pode ocorrer em baixas temperaturas, representando um problema potencial para equipamentos com operação intermitente, tais como panela de aço e forno elétrico. Durante os reparos intermediários do revestimento que acontecem nos equipamentos, acredita-se que o próprio ambiente industrial possa contribuir para o fenômeno de hidratação do $Al_4C_{3(s)}$ (LEITE, *et al.,* 2014).

3.3 Reciclagem dos Materiais Refratários

O presidente da RHI Magnesita para América do Sul, Wagner Sampaio, diz em uma entrevista para a revista Brasil Mineral que “A reciclagem é o *drive* na redução da emissão de CO_2, que é parte fundamental da nossa estratégia de sustentabilidade com *stakeholders*, mercado e sociedade” (Brasil Mineral, 2023). Ou seja, a reciclagem é essencial para a redução de emissão de CO_2, além de que colabora para um bom relacionamento com todos os *stakeholders*: comunidade, meio ambiente, clientes, fornecedores etc.

Em uma notícia do Brasil Mineral (2024), a Head de Reciclagem da RHI Magnesita para a América do Sul, Fernanda Silveira, explica:

> Hoje oferecemos aos nossos clientes um portfólio de refratários com pegada de carbono reduzida, o que inclui uso de reciclados, e com o mesmo desempenho que o refratário original. O modelo de negócio de economia circular, que permite coletarmos os resíduos dos desmontes de refratários dos nossos clientes, tem contribuído para uma indústria mais sustentável. (SILVEIRA, 2024)

Os refratários substituídos e captados por meio de uma parceria colaborativa entre RHI Magnesita e clientes passam por etapas de seleção, limpeza, estabilização e britagem. A RHI Magnesita coletou aproximadamente 30 mil toneladas de resíduos de refratários no Brasil em 2023, destinando-os para o reaproveitamento. O volume representa em torno de 47 mil toneladas de gás carbônico (CO_2) que deixaram de ser emitidos no meio ambiente. Com isto, a empresa atingiu um percentual de 11,3% de sua produção na América do Sul utilizando materiais reciclados, em relação ao consumo total de matérias-primas (Recycling Rate). A RHI Magnesita fortaleceu a economia circular, que conta com a colaboração de indústrias parceiras no fornecimento dos resíduos para a reciclagem (Brasil Mineral, 2024).

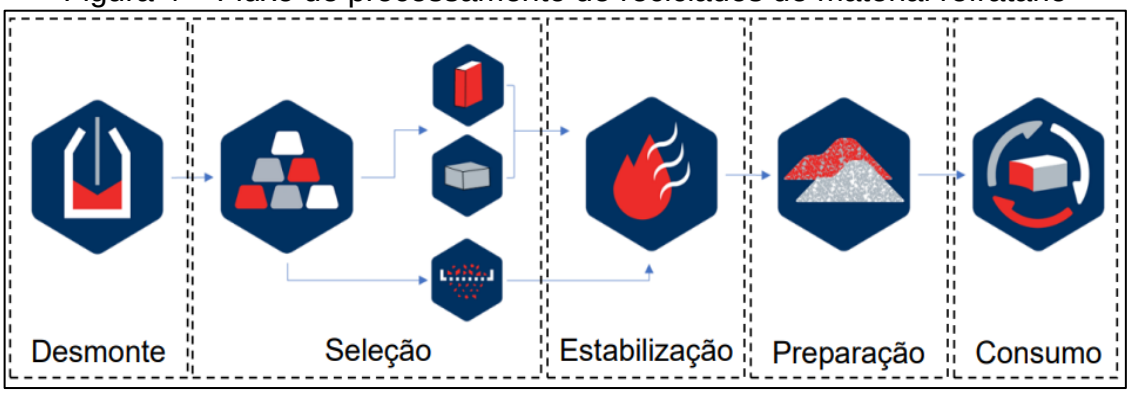
Em Minas Gerais, a RHI Magnesita mantém uma unidade dedicada à reciclagem de refratários, no município de Coronel Fabriciano, na Região do Vale do Aço (Brasil Mineral, 2024).

Moraes *et al*. (2022) apresentaram em seu trabalho que a reciclagem de materiais refratários oferece vantagens como redução da dependência das principais matérias-primas importadas, redução de custos, redução de volumes destinados a aterros sanitários e vantagem competitiva ao oferecer aos clientes soluções para os produtos e resíduos gerados. No entanto, o potencial de redução da pegada de carbono dos produtos é um dos maiores ganhos existentes, visto que o gasto seria apenas com o transporte e o processamento, obtendo uma redução de emissões de gases que pode superar 90% da matéria-prima original.

De acordo com De Paulo *et al.* (2022), a captação de resíduos refratários no mercado pode surgir de acordos e contratos estabelecidos na venda original do material refratário, de leilões existentes, aquisição direta ou indireta a depender de como o consumidor trata o resíduo. E a utilização de reciclados nos produtos refratários depende da qualidade e estabilidade de seu processamento, bem como do percentual que as matérias primas primárias podem ser substituídas.

De Paulo *et al.* (2022) ilustra o fluxo de processamento de reciclados na Figura 4. A primeira etapa é o desmonte do revestimento refratário no usuário, segunda a separação em classes de materiais, terceira a estabilização de contaminantes e fases mineralógicas indesejadas e, por fim, o preparo para utilização em produtos refratários.

Figura 4 – Fluxo de processamento de reciclados de material refratário



Fonte: MORAES (2022).

A estabilização de fases indesejadas nos reciclados consiste em sua transformação química e mineralógica ou na sua remoção do material (como é por exemplo a decomposição do carbeto de alumínio no resíduo refratário de MgO-C). Exemplos clássicos desse processo é a remoção de sais alcalinos de reciclados de cimenteira, remoção de partículas metálicas em reciclados da indústria de aço e estabilização de tijolos de magnésia carbono que inicialmente utilizaram antioxidantes em sua composição.

No caso de tijolos com antioxidantes, exemplo do resíduo refratário de magnésia carbono em estudo neste trabalho, o desafio é mecanizar o processo para uma maior produtividade, reduzir tempo de processamento e área demandada para o processo. Os métodos atuais consistem em lavagem de pilhas de resíduo refratário de magnésia carbono que podem demorar meses para estarem prontas para o uso. Além disso, é necessário um controle do material para evitar a utilização de partículas hidratadas, que normalmente demandam uma etapa de secagem em temperatura que supera 300°C, elevando consideravelmente o custo do processo (DE PAULO *et al*, 2022).

Como já mencionado anteriormente, a utilização de materiais reciclados reduz a emissão de CO_2. A Tabela 1 apresenta a evolução da utilização de materiais reciclados para RHI Magnesita na América do Sul e o valor aproximado de redução de emissões de CO_2 neste período.

Tabela 1 - Evolução do uso de reciclados e potencial uso de reciclados e redução de CO_2 pela RHI Magnesita na América do Sul

Ano	Utilização de reciclados (ton)	Redução de CO_2 estimada (ton)
2019	6700	10674
2020	6800	10888
2021	8400	13497
2022	9700	15550

Fonte: Adaptado DE PAULO *et al.* (2022).

3.4 Carbeto de Alumínio

A formação do carbeto de alumínio (Al_4C_3) nos tijolos refratários, muitas vezes é uma consequência indesejada de outros processos, como já mencionado no item 3.2.1. (KENNEDY *et al*., 2015).

A formação de Al_4C_3 ocorre em tijolos de MgO-C contendo alumínio (Al) como antioxidante em temperaturas acima do ponto de fusão do Al. Sua hidrolisação leva à fratura, mudanças de forma e desintegração, limitando a estabilidade de armazenamento do material refratário (NIEDERMAYER *et al*., 2022). Se o resíduo refratário de magnésia carbono for utilizado sem realizar a estabilização, ou seja, a decomposição do carbeto de alumínio (Al_4C_3), pode ocorrer trincas nos tijolos novos fabricados a partir da mistura de matéria-prima nova e secundária, pois a formação de $Al(OH)_3$ (Equação 6) provoca expansão volumétrica.

Os carbetos são uma classe de compostos químicos binários, que contêm átomos de carbono ligados a átomos de outros elementos, como metais ou não metais. Esses compostos podem ser classificados em carbetos metálicos e carbetos não metálicos, dependendo dos elementos aos quais o carbono está ligado. A classificação desses carbetos normalmente é realizada em relação à estrutura, se sofrem ou não hidrólise, ou de acordo com tendências gerais de suas propriedades físico-químicas (MACHADO, 2021).

Os carbetos metálicos são compostos nos quais o carbono está ligado a um ou mais átomos de metal. Esses carbetos podem ter uma ampla variedade de estruturas, que dependem tanto do tipo de metal quanto da disposição dos átomos na estrutura cristalina. Os carbetos metálicos são frequentemente utilizados em aplicações industriais, como materiais cerâmicos, catalisadores, dispositivos eletrônicos e revestimentos resistentes ao desgaste (MACHADO, 2021).

Já os não metálicos são compostos em que o carbono está ligado a elementos não metálicos, como nitrogênio, silício, boro, entre outros. Esses carbetos não

metálicos podem apresentar uma variedade de propriedades, dependendo dos elementos ligados ao carbono e da estrutura do composto. Por exemplo, o carbeto de silício (SiC) é um composto não metálico amplamente utilizado, conhecido por sua alta dureza, resistência à corrosão e alta temperatura de fusão. É usado em aplicações como abrasivos, dispositivos eletrônicos de alta potência e revestimentos protetores (MACHADO, 2021).

O carbeto de alumínio (Al_4C_3) é um composto com alta dureza, ponto de fusão elevado (2200 °C) e densidade de 2,36 g/cm³. Ele pode ser formado pela reação do alumínio metálico (Al) com carbono (C) a altas temperaturas. Suas propriedades incluem estabilidade térmica em altas temperaturas, insolubilidade em ácidos, porém reage com bases fortes. É um material conhecido por sua alta dureza e propriedades abrasivas, tornando-o útil em aplicações industriais, como abrasivos e revestimentos. (MORAN *et al*, 2017).

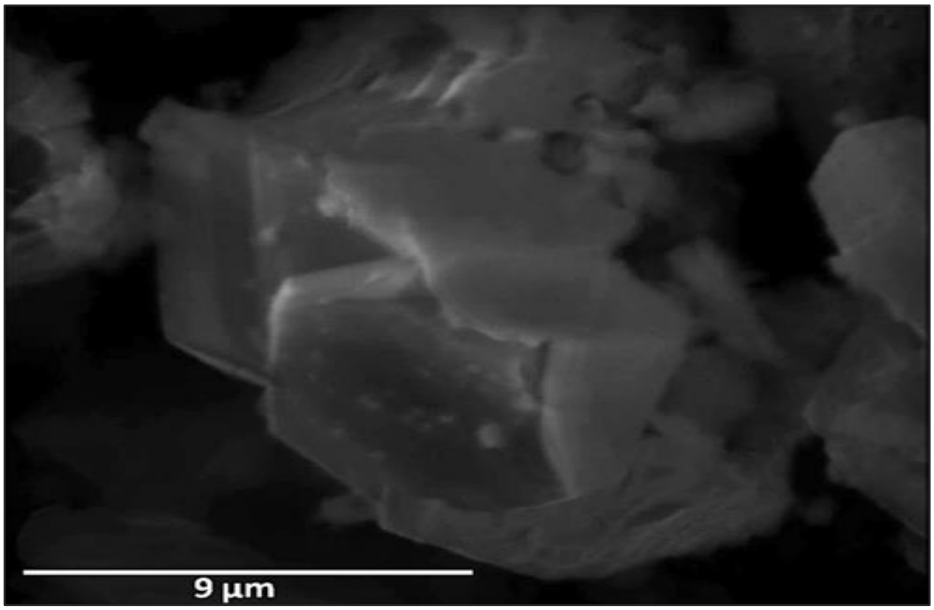
No entanto, o carbeto de alumínio é conhecido por ser altamente reativo com água. Quando entra em contato com a água, pode reagir violentamente, liberando gás metano (CH_4) e produzindo hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$. Essa reação é exotérmica, ou seja, libera calor, o que pode levar a ignição ou incêndio em algumas situações.

Importante destacar que são muito raros os trabalhos científicos que envolvem o carbeto de alumínio devido a sua aplicação muito restrita e devido à sua instabilidade química, pois se decompõem devido a reação de hidrólise como apresentado no item 3.2.1.

Devido a essa reatividade com a umidade, o carbeto de alumínio não é considerado estável quimicamente em condições normais de umidade e temperatura ambiente. Para manuseá-lo com segurança, precauções devem ser tomadas para evitar o contato com água ou umidade. Portanto, em ambientes úmidos, é recomendável armazenar e manusear o carbeto de alumínio com muito cuidado. A estabilidade do carbeto de alumínio está relacionada principalmente à sua reatividade com água e não tanto a fatores termodinâmicos que determinariam a sua formação (NIEDERMAYER *et al*., 2022).

A Figura 5 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de um carbeto de alumínio sintetizado, onde observa-se que este composto se apresenta como cristais hexagonais na escala de mícron (KENNEDY *et al*., 2015).

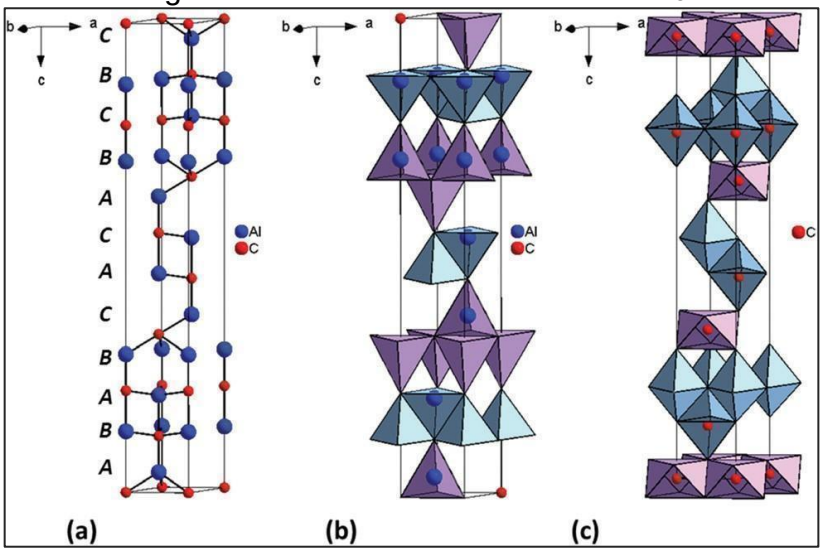
Figura 5 – Micrografia obtida por MEV mostrando partículas hexagonais bem cristalizadas e em escala de mícron de Al_4C_3



Fonte: KENNEDY *et al*. (2015).

O composto pode ser considerado uma estrutura estreita de átomos de alumínio com um átomo de carbono intersticial, conforme apresentado na Figura 6. Sendo que (a) é uma representação de bola e vara mostrando títulos Al-C; (b) é uma representação poliédrica mostrando as camadas de tetraedro centrada e (c) é uma representação poliédrica mostrando camadas duplas de bipirâmides trigonais centradas em C e camadas simples de octaedros centrados em C. Este material apresenta sistema cristalino romboédrico (KENNEDY *et al*., 2015).

Figura 6 – Estrutura de cristal de Al_4C_3



Fonte: KENNEDY *et al*. (2015)

3.4.1 Síntese do Carbeto de Alumínio

Kennedy *et al*. (2015) realizaram a síntese do carbeto de alumínio por micro-ondas na temperatura de 1500 °C por 12 horas. Segundo estes autores pode-se obter este composto reagindo quantidades estequiométricas de alumínio e grafite no intervalo de temperatura de 1250 – 1500 °C sob um fluxo de argônio ou pela combinação de alumina e grafite sob semelhantes condições em 1900 °C.

Existem diferentes métodos, mas um dos mais comuns é a reação entre alumínio em pó e grafite, que é uma forma cristalina de carbono.

A equação química para a reação de síntese é a seguinte:

$$4Al_{(s)} + 3C_{(s)} \leftrightarrow Al_4C_{3(s)} \qquad \text{Equação 7}$$

Outra forma de se realizar o processo de síntese é por meio da utilização de outro carbeto, como por exemplo o carbeto de silício, uma vez que os átomos de alumínio ocupam preferencialmente sítios de silício (Si) na rede cristalina se submetidos a altas doses de alumínio na temperatura de 500 ºC. A tendência deste composto formado pela atuação dos sítios trocadores é de se decompor em carbeto de alumínio e silício em que se pode observar a expansão do volume do material (HEERA *et al.*, 2000).

Li *et al.*, (2011) conseguiram, em seu trabalho, obter o carbeto de alumínio através da redução carbotérmica de alumina em argônio, hélio e atmosferas de hidrogênio a 1.500 – 1700°C. A formação do carbeto de alumínio em hidrogênio e hélio estava completa em 180 min a 1600°C e, em 60 min a 1700°C. A taxa de redução da alumina aumentou com o aumento da temperatura e foi significativamente mais rápida no hélio e no hidrogênio do que no argônio. As matérias primas utilizadas no estudo foram pó de alumina (Al_2O_3) de 99,7% de pureza e tamanho <10 μm, e grafite sintético com tamanho de partícula <20 μm. A mistura de redução foi preparada misturando matérias-primas com razão molar C/Al_2O_3 de 6. Um método de mistura úmida foi usado para obter uma mistura uniforme. Após a secagem, o pó foi prensado estaticamente em pelotas cilíndricas.

3.4.1.1 Decomposição do carbeto de alumínio

Para a retirada do carbeto de alumínio do resíduo de refratário é necessário realizar o processo de estabilização. Este processo possui desafios a serem

estudados, tais como a mecanização de processos com investimento viável para aumentar a produtividade de beneficiamento do resíduo refratário de magnésia carbono, e a redução do tempo da reação de decomposição desse carbeto de alumínio (MORAES, 2022).

Uma das formas de decomposição do carbeto de alumínio é via hidrólise. Na reação de hidrólise do carbeto de alumínio tem-se a formação de hidróxido de alumínio e metano, conforme mostrado na equação 8 (NÝBLOVÁ *et al.*, 2018).

$$Al_4C_{3(s)} + 12H_2O_{(g)} \leftrightarrow 3CH_{4(g)} + 4Al(OH)_{3(s)} \qquad \text{Equação 8}$$

A reação pode ocorrer em ambiente anaeróbio para a captação e dosagem do gás metano (Lu *et al.*, 2018).

Segundo Lu, *et.al*., 2018, após cinco dias de imersão do carbeto de alumínio em água, pequenas rachaduras começam a ocorrer, sendo isso o indicativo do início da formação do hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$, e da decomposição do carbeto de alumínio. Estes autores afirmaram que as grandes rachaduras são desenvolvidas com o aumento do tempo no intervalo entre 80 e 115 dias.

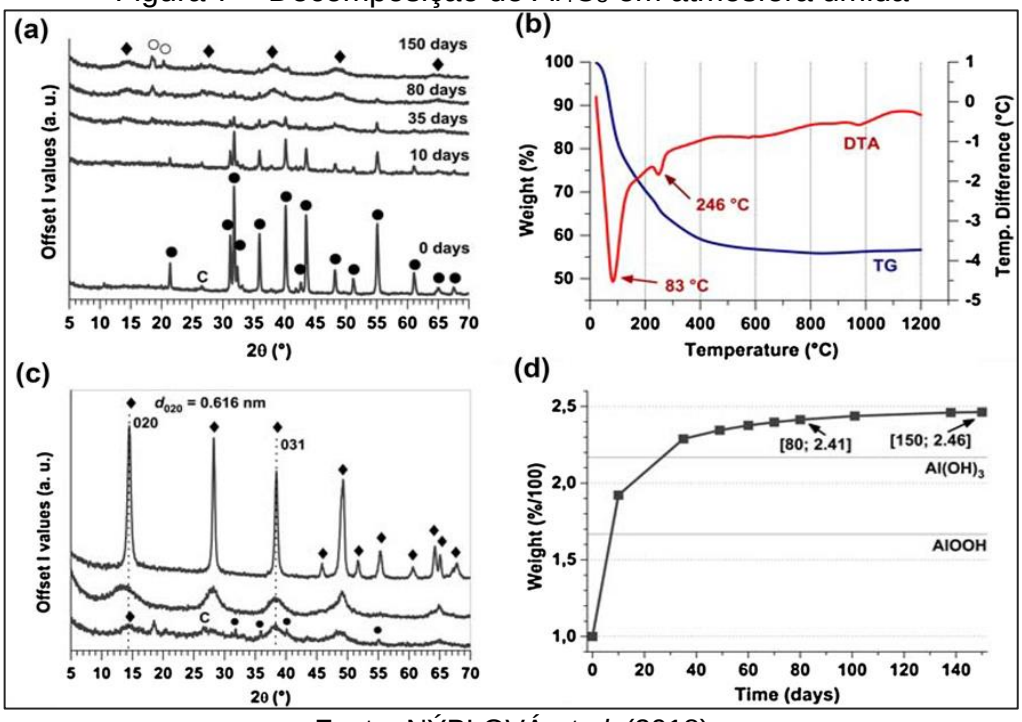
Na literatura, há relatos de problemas nos materiais devido à instabilidade do carbeto de alumínio. Yufei e colaboradores (2018) estudaram um compósito de matriz de alumínio reforçado com partículas de diamante (diamante/Al) para aplicação como dissipador térmico devido à sua condutividade térmica superior e leveza. No entanto, o compósito diamante/Al apresentou um problema de hidrólise do carbeto de alumínio (Al_4C_3) em suas aplicações.

Segundo estes autores, o carbeto de alumínio (Al_4C_3) é um componente crítico em materiais constituídos de diamante/alumínio, formando-se na interface entre as partículas de diamante e a matriz de alumínio durante a infiltração de alumínio líquido nas partículas. No entanto, como já mencionado, em ambientes úmidos o Al_4C_3 é suscetível à hidrólise, decompondo-se em hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) e metano (CH_4). Esse processo pode causar a decomposição das propriedades mecânicas e térmicas do material compósito, com a expansão do material e aparecimento de trincas (YUFEI *et al.*, 2018).

No estudo de Nýblová e colaboradores (2018), a decomposição do Al_4C_3 foi investigada expondo amostras de pó de carbeto de alumínio à umidade atmosférica em temperatura ambiente por 150 dias. O processo de decomposição foi

acompanhado utilizando-se análise de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, análise térmica e espectroscopia de raios X por dispersão de energia das amostras submetidas à decomposição por diferentes intervalos de tempo. Inicialmente, com 10 dias, a decomposição resultou em uma rede amorfa de Al-O-OH, que gradualmente se cristalizou como boemita de baixa cristalinidade (c-AlOOH), e, posteriormente, parcialmente, como $Al(OH)_3$. A Figura 7 resume os resultados deste trabalho.

Figura 7 – Decomposição de Al_4C_3 em atmosfera úmida



Fonte: NÝBLOVÁ *et al.* (2018)

Na Figura 7(a), pode-se observar os difratogramas (DRX) com as reflexões características dos compostos formados durante a reação de hidrólise do carbeto de alumínio em função do tempo. Com zero dias, os picos referentes ao carbeto de alumínio são intensos e bem definidos, com 10 dias a razão sinal/ruído diminui, com 35 dias diminui mais ainda, mas a reação se finda com 150 dias. Observa-se, portanto, a decomposição do carbeto e a formação da fase hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$).

Na Figura 7(b), as técnicas de DTA/TG confirmaram que com 80 dias o teor de $Al(OH)_3$ estava em cerca de 20% em peso. O pico endotérmico em torno de 83 ºC implica a retirada da água absorvida pela amostra ao longo dos dias. O pico endotérmico centrado próxima a 246º C indica a desidratação da água estrutural. A curva DTA indica a existência de moléculas de água que estão fortemente ligadas,

que são removidas junto com a desidroxilação de $Al(OH)_3$ em temperaturas semelhantes. Por volta de 850 ºC, a perda de massa atingiu 44,1%.

Na Figura 7(c), pode-se verificar a diferença dos difratogramas de raios X do Al_4C_3 com 80 dias de decomposição (curva de baixo) com o de AlOOH preparado em laboratório (curva do meio) e bem cristalino (curva de cima).

Na Figura 7(d), pode-se observar o aumento da massa com o passar do tempo da hidrólise, isso ocorre devido a formação do hidróxido de alumínio que possui uma massa molar superior ao do carbeto de alumínio. Com a estabilização da massa aos 150 dias o carbeto foi totalmente decomposto, gerando a fase hidróxido de alumínio.

O trabalho realizado por Nýblová, *et al*. (2018) apresenta uma contribuição importante para o entendimento da cinética de decomposição do carbeto de alumínio em condições de umidade controlada. Este trabalho é um dos raros encontrados na literatura que abordam este tema e contribuiu muito para a organização da metodologia deste trabalho de dissertação.

3.4.2 Espinélio de Óxido Duplo de Magnésio e Alumínio

Alguns compostos de magnésio e alumínio podem ser formados nos materiais refratários durante seu uso ou nos processos de síntese dependendo da temperatura e presença de uma atmosfera oxidante, como o óxido duplo de magnésio e alumínio ($MgAl_2O_4$) que apresenta a estrutura de um espinélio.

O espinélio é um mineral do grupo dos óxidos, que possui uma estrutura cristalina cúbica formada por 2 cátions. Sua fórmula química geral é XY_2O_4, onde X representa um cátion metálico divalente que geralmente ocupa um sítio tetraédrico e Y representa um cátion metálico trivalente, que geralmente ocupa um sítio octaédrico. Industrialmente, destacam-se nesta categoria os aluminatos (por exemplo, $MgAl_2O_4$), ferritas (por exemplo, $MgFe_2O_4$) e cromitas (por exemplo, $MgCr_2O_4$).

O espinélio de aluminato de magnésio (MA) é composto por óxidos de alumínio (Al_2O_3) e óxido de magnésio (MgO) e sua fórmula química é $MgAl_2O_4$. O MA é um componente importante dos materiais refratários de magnésia, onde o magnésio é o cátion bivalente e o alumínio é o cátion trivalente. A composição estequiométrica teórica do espinélio MA é 71,68% Al_2O_3 e 28,32% MgO em peso (OLIVEIRA, 2022).

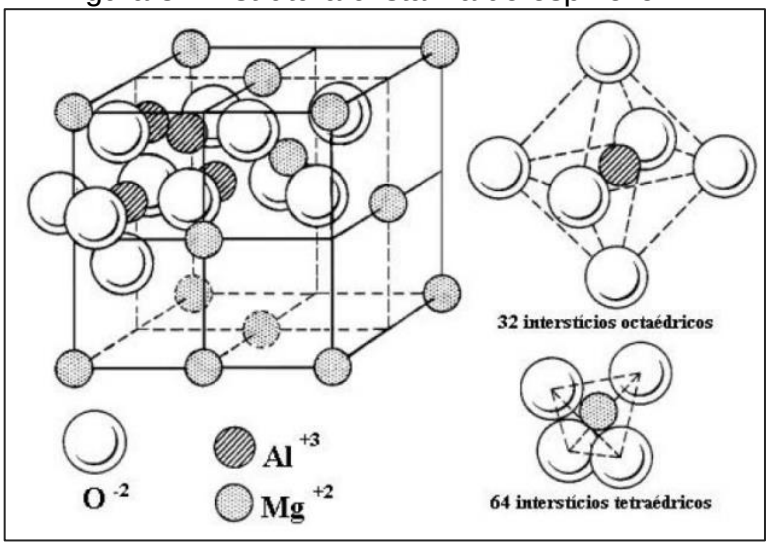
O espinélio é conhecido por sua dureza e brilho, e pode ocorrer em várias cores diferentes. É classificado como uma variedade de coríndon, que é um óxido de alumínio. É frequentemente usado como gema em joias devido à sua beleza e cores

variadas. Também é utilizado em cerâmicas, refratários e em algumas aplicações industriais devido à sua alta resistência à temperatura e dureza.

Existem diversos tipos de espinélio com base nas diferentes combinações de elementos químicos presentes. O espinélio de magnésio ($MgAl_2O_4$) é o mais comum e ocorre frequentemente em cristais pequenos. Ele apresenta propriedades relevantes tais como alto ponto de fusão (2135°C), alta resistência ao ataque químico, elevada resistência mecânica, alta resistência ao choque térmico e baixa expansão térmica (OLIVEIRA, 2022).

Devido à complexa estrutura cristalina do espinélio, o parâmetro de rede (a) é grande e é relatado que a = 8,08 Å. Além disso, a estrutura atômica mostra que o número máximo de sítios tetraédricos e octaédricos são 64 e 32, respectivamente, como representado na Figura 8. O preenchimento de cátions Mg^{2+} e Al^{3+} no cátion O^{-2} faz com que a estrutura da rede O^{-2} se expanda para longe de sua posição ideal da rede, o que significa que o espinélio pode existir em diferentes proporções estequiométricas (VITOR *et al*., 2016).

Figura 8 – Estrutura cristalina do espinélio MA

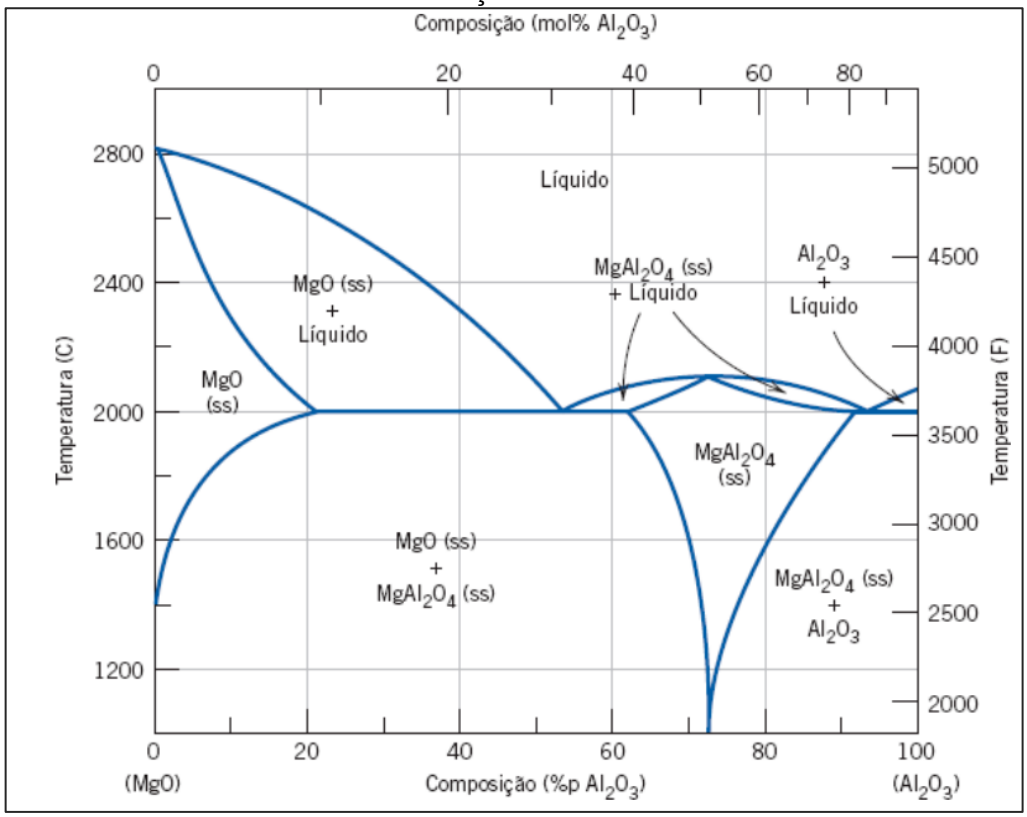


Fonte: VITOR *et al*. (2016)

Na Figura 9 é apresentado o diagrama de fases para o sistema óxido duplo de magnésio e alumínio. Observa-se a presença de fases intermediárias, chamado espinélio. Embora o espinélio seja um composto único [composição 50% mol Al_2O_3 – 50% mol MgO (72%p Al_2O_3 – 28%p MgO)], ele é representado no diagrama de fases como um campo monofásico, onde existe uma faixa em que ele é estável e é um composto não estequiométrico. Além disso, a solubilidade de Al_2O_3 em MgO é limitada

abaixo de cerca de 1400°C como mostrado no lado esquerdo do gráfico, principalmente devido às diferentes cargas e raios dos íons Mg^{2+} e Al^{3+}. Pela mesma razão, o MgO é virtualmente insolúvel em Al_2O_3, como evidenciado pela falta de solução sólida terminal no lado direito do diagrama de fases. Dois eutéticos também foram encontrados, um de cada lado do campo de fase do espinélio, com espinélio estequiométrico fundindo congruentemente a aproximadamente 2100°C (Callister, 2018).

Figura 9 – Diagrama de fases óxido duplo de magnésio e alumínio, ss indica uma solução sólida



Fonte: CALLISTER (2018)

A monofase do espinélio MA rica em alumina pode ser indicado pela notação $MgO.nAl_2O_3$, onde n pode ser em torno de 7,3 (JING, 2000). Espinélio rico em MgO (n < 1) teoricamente pode ser alcançado em altas temperaturas (>1600°C), porém os grãos de espinélio rico em MgO geralmente contêm periclásio e estão localizados no campo da fase binária $MgO\text{-}MgAl_2O_4$ (ZHANG e LEE, 2004).

No espinélio rico em alumina, os íons Al^{3+} substituem os íons Mg^{2+} nos sítios tetraédricos, com a compensação de carga acontecendo nos sítios octaédricos para

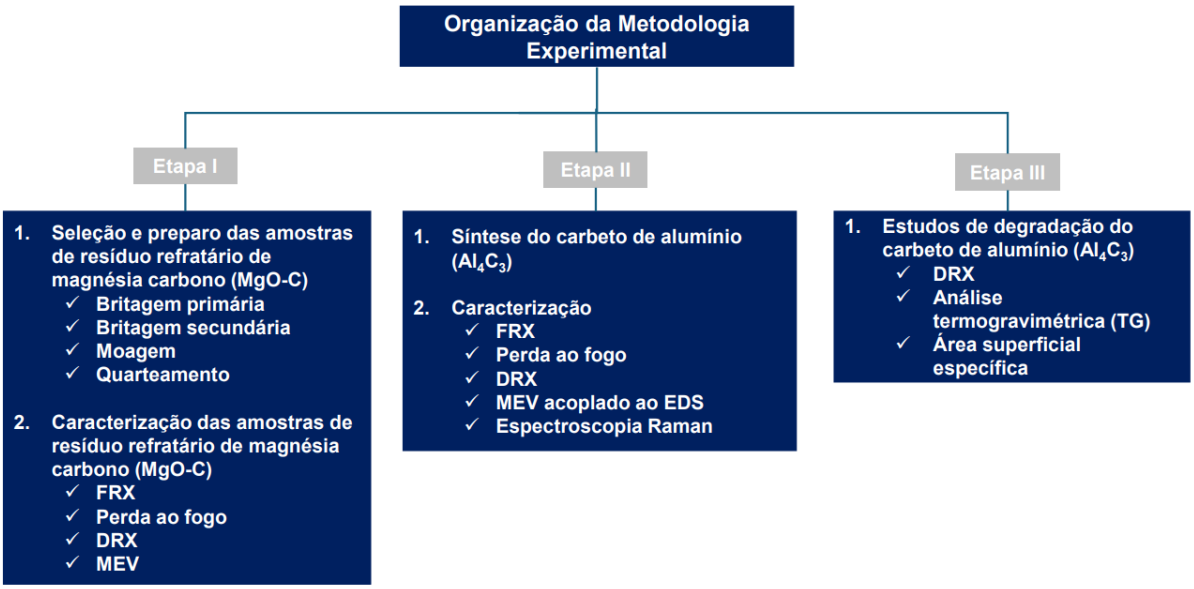
alocar o excesso de alumina na estrutura cristalina. Devido ao raio iônico do Al^{3+} (0,050 nm), que é menor do que o do Mg^{2+} (0,065 nm), o excesso de Al^{3+} resulta na formação de vacâncias catiônicas e isso leva a formação e uma estrutura MA com deficiência de cátions e um menor volume da célula unitária.

As vacâncias catiônicas formadas no espinélio rico em alumina podem alocar uma variedade de cátions diferentes na estrutura do espinélio, como os íons presentes na escória (Fe^{2+} e Mn^{2+}). Por outro lado, em espinélio rico em MgO, ocorre uma expansão na célula unitária devido à formação de vacâncias nos sítios de oxigênio, o que resulta em uma estrutura com deficiência de ânions. Essas estequiometrias afetam a sinterabilidade e propriedades físicas, como resistência mecânica, e propriedades químicas, como resistência à corrosão de escória (ZHANG e LEE, 2004).

4. METODOLOGIA

Conforme apresentado na Figura 10, a metodologia adotada neste trabalho foi dividida em três etapas, a fim de facilitar a compreensão. A etapa I consistiu na seleção, preparo e caracterização das amostras de resíduo refratário de magnésia carbono. A etapa II consistiu na síntese e caracterização do carbeto de alumínio e a etapa III compreendeu o ensaio de decomposição do carbeto de alumínio.

Figura 10 – Organização da metodologia experimental



Fonte: Autoria própria

4.1 Etapa 1: seleção e caracterização das amostras de resíduo refratário

Para o desenvolvimento do trabalho, primeiramente, as amostras de resíduo refratário de magnésia carbono (MgO-C) foram selecionadas, cominuídas e separadas em alíquotas para análises posteriores.

As amostras foram caracterizadas a fim de se determinar a composição química e mineralógica delas, bem como morfologia e tamanho das partículas. O objetivo desta primeira etapa foi avaliar o tipo de impureza presente nas amostras de resíduo e seu impacto em uma possível reutilização deste material na produção de novos refratários.

4.1.1 Seleção e Preparo das Amostras

As amostras de resíduos refratários de magnésia carbono selecionadas foram aquelas provindas dos processos da indústria siderúrgica, oriundos do forno de conversão a oxigênio (BOF) e do forno elétrico à arco (FEA). Essa escolha foi feita pelo fato desses equipamentos serem os maiores consumidores de tijolos magnésia carbono, além de não utilizarem tipos de refratários aluminosos, o que poderia dificultar o beneficiamento. Assim, foram selecionadas amostras provenientes de fornos básicos de oxigênio (BOF) e fornos de arco elétrico (FEA), de 3 fornecedores distintos, além de ter a amostra de refratário novo para fins de comparação. O forno de arco elétrico atinge temperaturas de até 1800 ºC (KHODABANDEH *et al*., 2017). Os fornos básicos de oxigênio (BOF) trabalham em temperaturas de 1650 a 1700 ºC (JAHAN, 2020).

A Tabela 2 apresenta os códigos das amostras e a fonte de cada uma delas:

Tabela 2 – Relação das amostras de refratário selecionadas para o estudo

Amostras	Fonte
Amostra 0 (A0)	Tijolo refratário novo
Amostra 1 (A1)	Resíduo refratário provindo do BOF
Amostra 2 (A2)	Resíduo refratário provindo do FEA
Amostra 3 (A3)	Resíduo refratário provindo do BOF

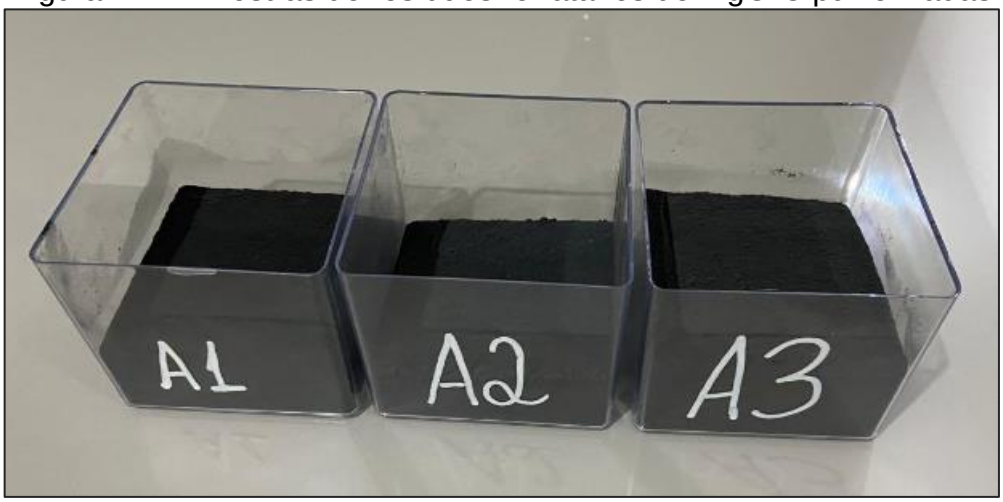
Fonte: Autoria própria

As amostras selecionadas foram submetidas a uma britagem primária, utilizando o britador da marca Brastorno para fornecer um material com fração granulométrica menor que 10,00 mm. Em seguida, foi realizada a britagem secundária utilizando-se um britador também da marca Brastorno para obtenção de um material com fração granulométrica menor que 5 mm.

Após o processo de britagem, as amostras passaram pelo moinho de bolas da marca Brastorno para obter granulometria menor do que 2 µm. As amostras foram quarteadas em uma mesa de quarteamento, onde cada amostra foi espalhada em uma camada uniforme e, em seguida, dividida em duas partes iguais. Uma das partes foi removida e as outras duas foram novamente espalhadas e divididas em duas

partes iguais. Esse processo foi repetido até que se fossem obtidos quatro quartos iguais. A Figura 11 apresenta as amostras de resíduos refratários de MgO-C já pulverizadas.

Figura 11 – Amostras de resíduos refratários de MgO-C pulverizadas



Fonte: Autoria própria

4.1.2 Caracterização das amostras

Essas amostras foram separadas em pequenas porções para realização da caracterização por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS acoplado, e espectroscopia Raman, para avaliar as propriedades físicas e químicas das amostras do resíduo refratário e da amostra de refratário novo.

4.1.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A determinação da composição química semiquantitativa das amostras foi realizada por FRX no equipamento Shimadzu EDX-720 instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. As medidas diretas foram realizadas no pó, utilizando porta amostras tipo copo e foram conduzidas sob vácuo e os resultados de FRX foram expressos em termos de óxidos.

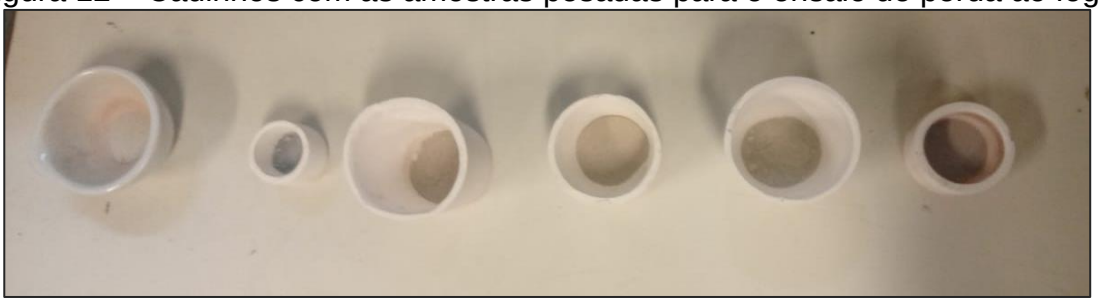
4.1.2.2 Perda ao fogo

A perda ao fogo foi realizada em um forno elétrico resistivo para sinterização GRION, com uma taxa de 5°C/min até 1000°C, após o aquecimento as amostras foram deixadas no interior para resfriarem até a temperatura ambiente. As amostras foram pesadas antes e após o aquecimento, para determinar a perda de massa. O

forno utilizado está instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

A Figura 12 apresenta as amostras já pesadas e depositadas dentro dos cadinhos para a realização do ensaio de perda ao fogo.

Figura 12 – Cadinhos com as amostras pesadas para o ensaio de perda ao fogo



Fonte: Autoria própria

4.1.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difratometria de Raios X (DRX) foi utilizada para caracterização mineralógica das fases minerais presentes nas amostras de resíduo e refratário novo. As análises de DRX foram realizados utilizando-se o método do pó, no equipamento *Shimadzu 7000* nas seguintes condições de operação: radiação Cu Kα (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,02° em 2θ por passo, varredura com tempo fixo de 0,6 segundos por passo e varredura de 5° a 80° em 2θ. O equipamento utilizado encontra-se instalado no Laboratório de Caracterização, no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

As interpretações dos difratogramas foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (*International Centre of Diffraction Data* – ICDD, 2003) e a identificação das fases foi efetuada utilizando o software *XPowder*. Para a plotagem dos gráficos foi utilizado o software *Origin*.

4.1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS acoplado

Para avaliação da morfologia das partículas foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura, marca *SHIMADZU*, modelo SSX-550 *SUPERSCAN*, acoplado com a Espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS). O EDS foi utilizado para realizar uma análise química elementar pontual. Para isso, as amostras foram fixadas em uma fita de carbono e, posteriormente, metalizadas com ouro.

4.2 Parte 2: síntese e estudos de decomposição do carbeto de alumínio

Pelo fato da quantidade de carbeto de alumínio ser muito baixa nas amostras de resíduo, optou-se por sintetizar este composto a fim de se ter uma quantidade de material suficiente para a realização de estudos de decomposição. Além disso, procurou-se avaliar a influência de alguns parâmetros de síntese na formação do carbeto. O esquema mostrado na Figura 10 mostra a metodologia adotada na parte 2 deste estudo.

4.2.1 Síntese do Carbeto de Alumínio – Al_4C_3

A Equação 9 mostra a formação do carbeto de alumínio.

$$4Al_{(s)} + 3C_{(s)} \leftrightarrow Al_4C_{3(s)} \qquad \text{Equação 9}$$

Para o planejamento da síntese do carbeto de alumínio, realizou-se o cálculo estequiométrico a fim de determinar a quantidade de alumínio e de carbono necessária para a reação, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Cálculo estequiométrico para determinação da quantidade de carbono e alumínio

Cálculo estequiométrico		
Elemento Químico	Al	C
Estequiometria	4	3
Massa molar (g/mol)	26,982	12,011
Massa molar total (g/mol)	107,930	36,033
% mássica de cada elemento	75%	25%

Fonte: Autoria própria

A Tabela 4 resume as principais informações das rotas utilizadas e serão detalhadas mais adiante. A síntese 1 foi realizada em atmosfera oxidante e com um tempo de permanência maior no forno a fim de simular as condições de uso na siderurgia.

Tabela 4 - Rotas das sínteses

Síntese	Reagentes	Temperatura (ºC)	Tempo (horas)	Atmosfera
Síntese 1	Premix (50% de MgO + 50% de Al) e grafite	1736	118	Oxidante
Síntese 2	Premix (50% de MgO + 50% de Al) e negro de fumo	1400	22	Redutora
Síntese 3	Premix (75% de Al + 25% de Al_2O_3) e negro de fumo	1400	22	Redutora

Fonte: Autoria própria

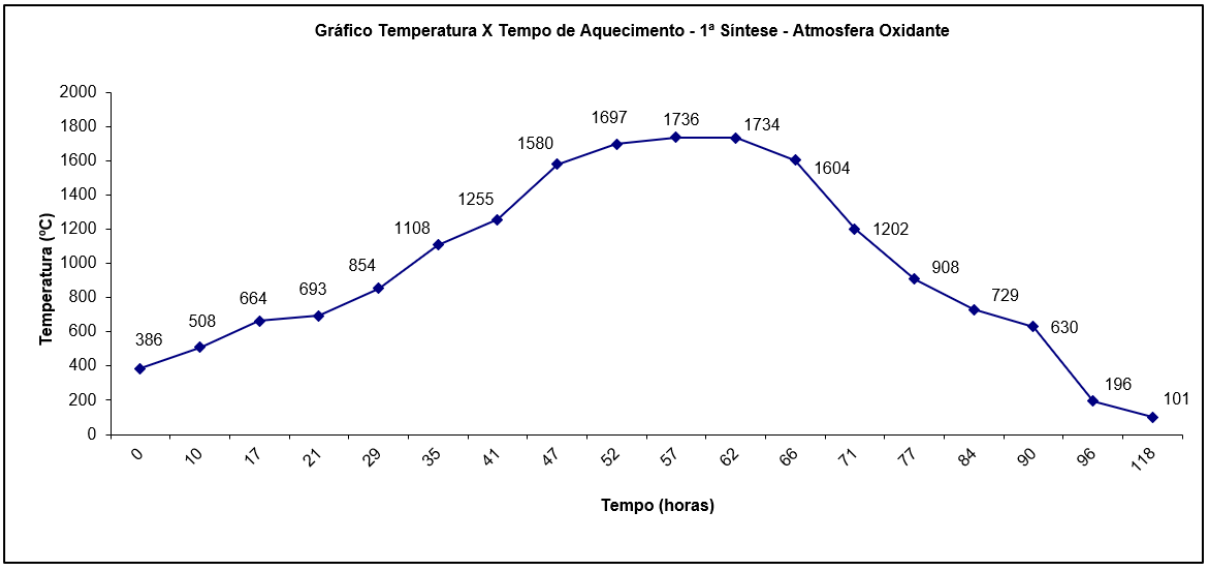
O alumínio metálico em pó é um material controlado pelo exército e sua aquisição é controlada, pois é necessária a licença expedida pelo exército. Por esse motivo, optou-se por utilizar o alumínio em pó inertizado, isto significa que ele teve a adição de outra matéria-prima, no caso sínter (óxido de magnésio), assim foi utilizado um premix composto por 50% de alumínio e 50% de óxido de magnésio. Este premix é o mesmo utilizado pela indústria de refratários.

Para as sínteses onde o Premix (50% de MgO + 50% de Al) foi empregado, utilizou-se o dobro de premix para garantir que a quantidade de alumínio fosse suficiente para a realização da síntese, conforme o cálculo estequiométrico.

Síntese 1 - Síntese em atmosfera oxidante:

As matérias-primas, apresentadas na Tabela 5, foram pesadas em uma balança analítica e colocadas em um cadinho produzido com um material refratário. A síntese 1 foi realizada nas seguintes condições: em um forno de fábrica que o tempo de permanência é de 5 dias e que sua temperatura máxima é de 1736 ºC, próxima a temperatura de um FEA ou BOF. Foi realizada a mistura e homogeneização das matérias-primas na proporção indicada na Tabela 4, em seguida, a amostra foi colocada em cadinho de refratário e no forno, em condições similares a uma produção industrial de refratários. A curva praticada no tratamento térmico é apresentada na Figura 13, onde a temperatura máxima atingida foi de 1736 ºC. Após sair do forno, o material passou por resfriamento ao ar livre.

Figura 13 – Tratamento térmico utilizado na síntese 1: Gráfico Temperatura x Tempo de aquecimento



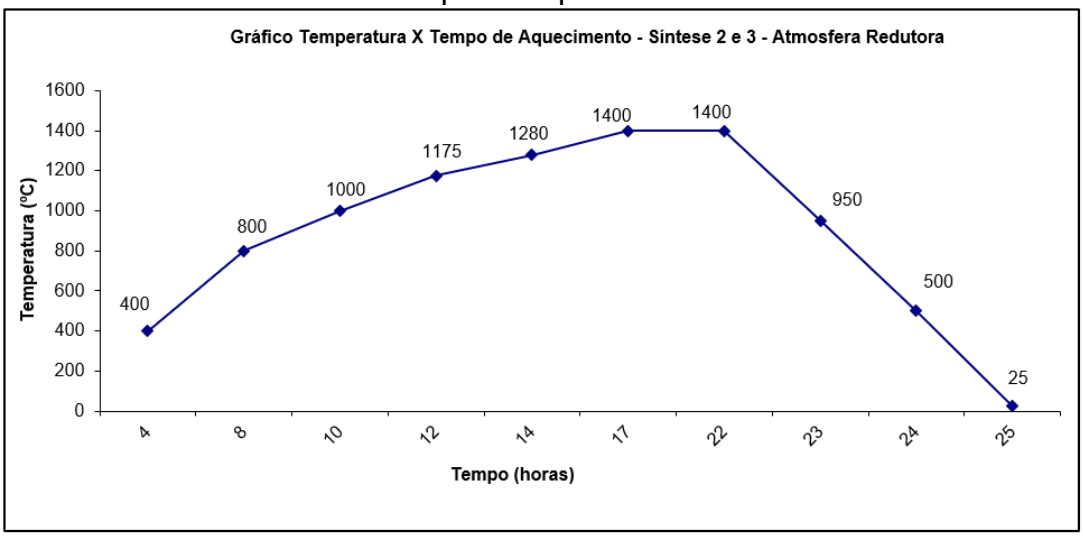
Fonte: Autoria própria

Síntese 2: Síntese em atmosfera redutora utilizando uma mistura de MgO/Al/C

A fim de verificar a influência da atmosfera redutora na composição do material, foi realizada a segunda síntese. Neste caso, foi produzida uma pastilha com as mesmas matérias primas utilizadas na 1ª síntese: 75% de fonte de alumínio, que era composta por 50% de pó de alumínio e 50% de óxido de magnésio (lembrando que o óxido de magnésio já é uma matéria prima utilizada na produção de tijolos refratários de magnésia carbono) e 25% de fonte de carbono, e para dar liga e conseguir moldar a pastilha adicionou-se resina. Em seguida, a pastilha foi submetida a uma secagem a 180ºC por 5 horas para retirar parte da umidade presente na amostra.

E por fim, a amostra foi submetida a uma queima em um forno elétrico, onde seguiu-se a seguinte rampa de aquecimento: 4 horas para 400 ºC, 4 horas para 800 ºC, 2 horas para 1000 ºC, 2 horas para 1175 ºC, 2 horas para 1280 ºC, 3 horas para 1400 ºC e permaneceu no patamar de 1400ºC por 5 horas em atmosfera redutora. A curva é lenta para garantir que o forno esteja totalmente aquecido até a temperatura adequada, totalizando 22 horas de processo de queima. Foi utilizado coque de petróleo para garantir a atmosfera redutora, porque o oxigênio presente foi consumido pelo carbono do coque petróleo, formando CO_2, pelo fato do coque de petróleo se oxidar facilmente. Após o tratamento térmico, esperou-se o resfriamento do forno, que acontece de forma lenta, e a amostra foi mantida no mesmo até chegar à temperatura ambiente. Esse processo dura aproximadamente 3 horas. A Figura 14 apresenta a curva de tratamento térmico praticada para as sínteses 2 e 3.

Figura 14 – Tratamento térmico utilizado na síntese 2 e 3: Gráfico Temperatura x Tempo de aquecimento



Fonte: Autoria própria

Síntese 3: Síntese em atmosfera redutora utilizando uma mistura de Al/Al_2O_3/C

Na intenção de formar um percentual maior de carbeto de alumínio, utilizou-se outro tipo de premix, que é constituído por 75% de pó de alumínio e 25% de alumina (Al_2O_3) e negro de fumo. Para dar liga e conseguir moldar a amostra adicionou-se resina. Neste caso, utilizou-se o mesmo forno e rampas de temperatura utilizadas na síntese 2. Pesou-se em uma balança analítica 37,63 gramas de premix (fonte de alumínio), 12,57 gramas de negro de fumo (fonte de carbono) e 20,20 gramas de resina e misturou-se com o auxílio de uma espátula.

4.2.2 Caracterização das amostras da síntese do Carbeto de Alumínio – Al_4C_3

Para as técnicas de caracterização FRX, perda ao fogo e MEV acoplado com EDS seguiu-se a mesma metodologia utilizada para a caracterização das amostras de resíduo refratário de magnésia carbono. Já as outras técnicas estão detalhadas abaixo.

4.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As condições de caracterização das análises de DRX das amostras da síntese do carbeto de alumínio foram realizados utilizando-se o método do pó, no equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: radiação Cu Kα (40 KV/ 30 mA), velocidade do goniômetro 0,02° em 2θ por passo, varredura contínua

com tempo de contagem de 5 segundos por passo e varredura de 5° a 80° em 2θ. O equipamento utilizado encontra-se instalado no Laboratório de Caracterização, no departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

4.2.2.2 Espectroscopia Raman

A identificação das fases cristalinas foi realizada através da espectroscopia Raman, em um equipamento *Jobin Yvon/Horiba* modelo LabRam HR 800 53 equipado com laser de hélio (633nm, 20mW) e com acoplamento de microscópio óptico *Olympus BX41*, na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.2.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada na amostra da terceira síntese antes e após o ensaio de decomposição. Foi utilizado o analisador térmico DTG–60H da Shimadzu. Aproximadamente 5 mg de cada amostra foi submetida a um aquecimento até 1100°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar em 60 mL/ min.

4.3 Ensaio de Decomposição do Carbeto de Alumínio

Como já mencionado na literatura, uma das formas de realizar a decomposição do carbeto de alumínio é via hidrólise, que é a reação com água gerando o hidróxido de alumínio e gás metano. Para este ensaio, foram pesadas 23,6369 gramas da amostra da síntese 3 em uma placa de Petri que foi colocada em um dessecador contendo água no fundo, para que acontecesse a reação de hidrólise, conforme segue Figura 15.

Figura 15 – Montagem do ensaio de decomposição do carbeto de alumínio

Fonte: Autoria própria

Segundo a literatura, a avaliação da decomposição do carbeto de alumínio pode ser realizada através da quantificação do gás metano liberado na reação de hidrólise e, também, através de análises de propriedades físicas e químicas, uma vez que ocorre mudança de fase mineralógica durante o processo de hidrólise. Dessa maneira, a evolução do ensaio de decomposição foi monitorada pelas alterações do difratograma de raios X que vai indicar a mudança das fases mineralógicas presentes e pela microscopia eletrônica de varredura que indicará as alterações da morfologia das partículas. A técnica de análise térmica (TG) foi utilizada para mostrar a estabilidade do material em uma ampla faixa de temperatura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da caracterização das amostras de resíduo de refratário de magnésia carbono (MgO-C)

5.1.1 Análise química semiquantitativa das amostras

A Tabela 5 apresenta a composição química na forma de óxidos das 3 amostras de resíduos refratários de magnésia carbono (MgO-C), A1, A2 e A3, apresentadas na Tabela 2, e da amostra do refratário novo (A0) obtidas por Fluorescência de Raios X. Importante destacar que a técnica de FRX não quantifica o carbono e trata-se de uma análise semiquantitativa. Por esse motivo, fez-se a perda ao fogo das amostras para quantificação do carbono presente nas mesmas, já que na perda ao fogo o carbono reage com o oxigênio, gerando CO ou CO_2.

Tabela 5 - Análise química semiquantitativa das amostras de resíduo refratário de MgO-C e do refratário novo e resultado da perda ao fogo

	Composição química (% em massa)			
Óxidos	Amostra 0 (A0)	Amostra 1 (A1)	Amostra 2 (A2)	Amostra 3 (A3)
MgO	76,50%	56,60%	58,40%	55,90%
Al_2O_3	6,40%	15,40%	13,40%	15,30%
CaO	3,40%	4,70%	4,80%	5,30%
SiO_2	0,00%	0,90%	4,30%	4,60%
Fe_2O_3	1,60%	1,40%	1,30%	1,40%
SO_3	0,50%	1,00%	0,80%	0,70%
MnO	0,20%	0,20%	0,20%	0,30%
Outros	0,50%	0,10%	0,60%	0,50%
Perda ao fogo (%)	10,90%	19,77%	16,18%	16,06%

Fonte: Autoria própria

Os resultados para a amostra de refratário novo (A0) estão coerentes com o esperado, pois o refratário de magnésia carbono é composto basicamente de óxido de magnésio (aproximadamente 80%), de uma fonte de carbono (variando de 10% a 35%) e fonte de alumínio (aproximadamente 5%), conforme já mencionado na revisão bibliográfica. Os demais compostos encontrados podem ser de impurezas provindas das matérias primas e do processo produtivo.

Analisando os dados da Tabela 5, pode-se concluir que tanto para a amostra de refratário novo, bem como para as amostras de resíduo analisadas, os óxidos majoritários são: MgO, Al_2O_3 e CaO e há pouca diferença na composição das amostras de resíduo analisadas. Porém, comparando os resultados obtidos das

amostras de resíduo refratário com a amostra de refratário novo, o percentual de óxido de magnésio reduz e o de óxido de alumínio aumenta. Em relação a redução do percentual de MgO do refratário novo para as amostras de resíduo pode ser explicado pela decomposição dos refratários de MgO-C que ocorre principalmente pela oxidação do grafite, onde o grafite é oxidado por componentes redutíveis da escória ou pelo oxigênio na atmosfera (Wang *et al*. (2019)). Como houve aumento da concentração das impurezas, logo, o percentual de MgO diminuiu para o fechamento do balanço em 100%.

Observa-se também o aumento do óxido de alumínio (Al_2O_3) que pode ser proveniente da escória líquida do FEA ou do BOF que penetrou no revestimento refratário. Matos (2023) afirma em seu trabalho, que a presença da Al_2O_3 nas escórias de BOF podem ser de origem de escória de altos-fornos devido a ineficiência da raspagem após dessulfuração, ou até mesmo de impurezas da sucata. Já o presente no FEA, pode ser da oxidação do Al na sucata ou na desoxidação do aço que faz parte do processo metalúrgico no qual o alumínio é adicionado ao aço durante a fabricação para remover o oxigênio presente no metal líquido, conforme apresentado no trabalho de Dos Anjos (2010). Mas a presença do Al_2O_3 já era esperada, pois a fim de se reduzir a oxidação dos tijolos refratários de MgO-C e manter a função do carbono o maior tempo possível na estrutura, antioxidantes são inseridos, no caso dos materiais em estudo, o alumínio metálico (Al), o que justifica a presença de óxido de alumínio (MACHADO, 2020).

A presença dos óxidos de cálcio e óxido de ferro pode ser atribuída a contaminação por escória e minério de ferro, respectivamente, uma vez que estes resíduos são oriundos de aciarias. E, também, por alguma contaminação das matérias primas utilizadas na produção do refratário, já que são de uso industrial.

Já o óxido de silício pode estar relacionado ao fato de que o material estava depositado em pátio aberto sobre solo arenoso, o que favorece a presença desse constituinte (Machado, 2020). Como pode-se observar nos resultados encontrados, não há presença de óxido de silício na amostra de refratário novo, corroborando essa hipótese.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos no trabalho de Machado (2020). Neste trabalho, a amostra A é composta pelas peças quebradas de refratário de magnésia carbono durante o processo produtivo de refratários, ou seja, pode-se comparar com o refratário novo que analisamos. A amostra B se refere ao tijolo

refratário de magnésia carbono depois da sua utilização em aciarias, após a remoção dos fornos, ou seja, pode-se comparar com as amostras de resíduo refratário de magnésia carbono em estudo neste trabalho.

Tabela 6 – Composição química semiquantitativa de tijolos novos e usados de MgO-C

	Composição química (% em massa)	
Óxidos	Amostra A	Amostra B
MgO	70,2%	58,5%
Al_2O_3	8,6%	4,7%
CaO	1,1%	7,4%
SiO_2	1,7%	4,1%
Fe_2O_3	0,8%	5,5%
SO_3	-	0,2%
TiO_2	0,0%	0,1%
Mn_3O_4	-	0,6%
Na_2O	0,3%	0,1%
K_2O	0,0%	0,1%
Cr_2O_3	-	0,2%
ZnO	-	0,3%
Outros	2,4%	2,7%
Perda ao fogo (%)	14,70%	15,60%

Fonte: Adaptado de Machado (2020)

O percentual de MgO encontrado no estudo de Machado (2020) para o resíduo refratário de MgO-C foi de 58,47%, valor este muito próximo dos valores apresentados na Tabela 5. Já para o refratário novo (A0) o percentual de MgO encontrado foi um pouco maior que o do trabalho de Machado (2020) (Amostra A), mas dentro da faixa esperada.

As amostras de resíduo do presente estudo em comparação a esse estudo de Machado (2020), apresentou teores de óxido de alumínio superiores, e as hipóteses já foram mencionadas anteriormente. Importante dizer também que, nos equipamentos BOF e FEA há vários tipos de tijolos de MgO-C com composições diferentes, com percentual de MgO diferente, o que pode justificar essa diferença entre as amostras analisadas.

5.1.2 Análise de DRX

A Figura 16(a) apresenta os difratogramas das 3 amostras de resíduo refratário (A1, A2 e A3) e, também de um tijolo refratário novo de MgO-C (A0) para fins de comparação. Além disso, para melhorar a visualização dos picos de carbeto de alumínio, fez-se uma ampliação da base dos difratogramas.

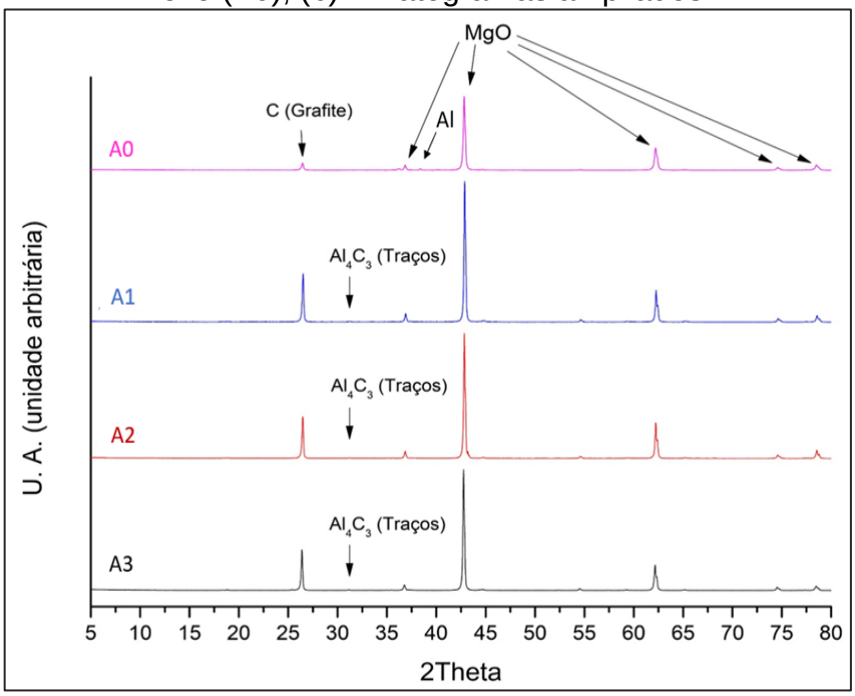
Na Figura 16(a), observa-se que as amostras de resíduo refratário e o tijolo refratário novo de magnésia carbono (MgO-C) exibem as reflexões típicas das principais fases cristalinas periclásio (MgO, card 040829) e grafite (C, card 120212). A presença dessas fases é consistente, pois este tipo de refratário é composto predominantemente por óxido de magnésio, aproximadamente 80% em massa, com teor de carbono variando de 10 a 35% em peso, conforme mencionado anteriormente na revisão bibliográfica.

O pico mais intenso é observado em torno de 2θ = 42,8° correspondente ao plano (200) do periclásio. Além deste, há outros picos de menor intensidade que são característicos desta mesma fase mineral e que estão presentes em todas as amostras. Os demais picos ocorrem em 2θ igual a 36,66°, 62,18°, 74,49°, e 78,41°, correspondendo aos planos cristalinos (111), (220), (311) e (222), respectivamente. Estes resultados são consistentes com os estudos realizados por Balaba (2021).

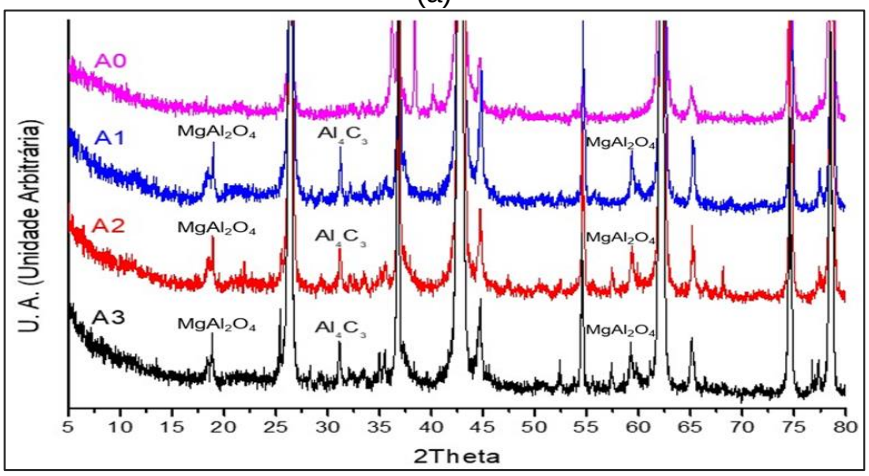
A análise da ampliação dos difratogramas (Figura 16(b)) foi crucial para uma interpretação mais precisa dos picos de menor intensidade. A ampliação do difratograma facilitou a identificação do pico de carbeto de alumínio (Al_4C_3, card 350799) nas três amostras de resíduo refratário de magnésia carbono (pico em 2θ = 31°), e ausente na amostra de refratário novo. A presença de Al_4C_3 é apoiada pelos estudos de KENNEDY *et al*., 2015. Além disso, esse resultado sugere que a fase Al_4C_3 se forma apenas após o uso do refratário nos fornos de conversão a oxigênio (BOF) e elétrico a arco (FEA). A formação dessa fase é de grande relevância neste estudo devido ao seu impacto na reciclagem do refratário após o uso, sendo essencial identificá-la nos difratogramas.

A Figura 16(b) mostra também pequenos picos indicando traços das fases que contêm alumínio metálico (card 011176) e espinélio de óxido de magnésio e alumínio (card 751797). A identificação destes compostos é dificultada pela baixa concentração, pois o alumínio é adicionado em percentagens inferiores a 5% no refratário de magnésia carbono.

Figura 16 – (a) Difratogramas das 3 amostras de resíduo (A1, A2 e A3) e o refratário novo (A0); (b) Difratogramas ampliados.



(a)

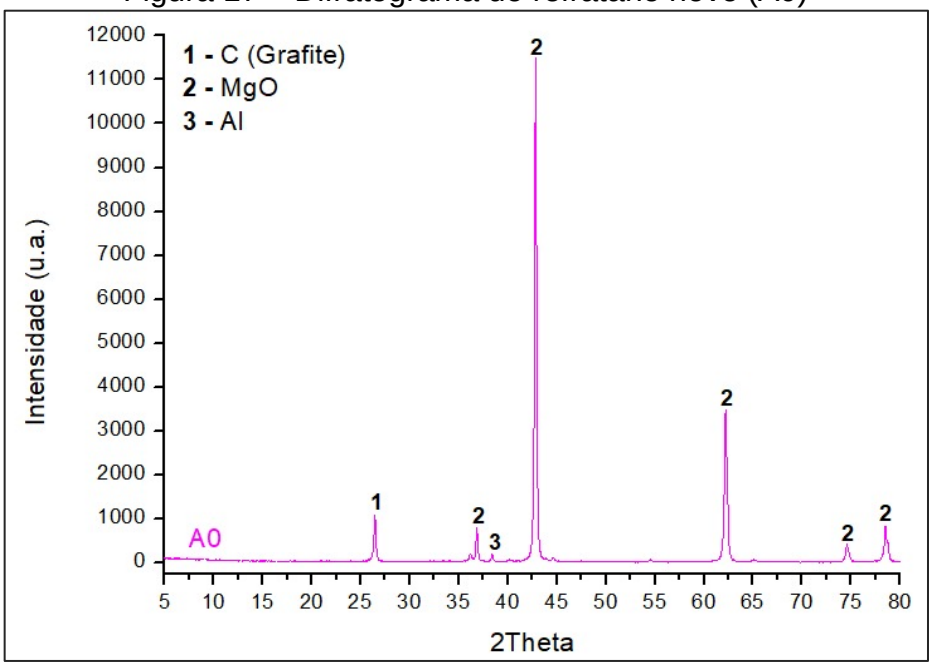


(b)

Fonte: Autoria própria

Para uma observação mais detalhada das reflexões características do alumínio na amostra de refratário novo, o difratograma individual desta amostra é apresentado na Figura 17. Nele, é possível observar um pequeno pico de alumínio metálico na posição de 2θ igual a 38,4°, resultado que está em concordância com os estudos conduzidos por Oliveira Silva *et al*. (2021).

Figura 17 – Difratograma do refratário novo (A0)



Fonte: Autoria própria

A identificação de fases cristalinas presentes em concentrações inferiores a 5% pode ser desafiadora pela técnica de DRX, como afirmado por Antoniassi *et al*. (2015). Portanto, a identificação de carbeto de alumínio, assim como de fases que possam conter alumínio, por meio de DRX, torna-se complexa devido à baixa concentração desses constituintes na amostra. Para confirmar essa identificação, foram utilizadas também imagens de MEV, as quais serão apresentadas nos próximos itens.

Com base nos dados de DRX, foi realizada uma análise quantitativa das fases presentes utilizando o método RIR (Método de Relação de Intensidade de Referência) (CHUNG, 1974; CONNOLLY, 2012; SNYDER, 1992). Os resultados desta análise estão detalhados na Tabela 7. Verifica-se que o periclásio (MgO) é a fase predominante, o que corrobora os resultados da FRX (Tabela 6), onde o óxido de magnésio foi identificado como o constituinte principal.

Observa-se também uma discrepância nos valores das quantidades de periclásio e grafite entre o refratário novo (A0) e as amostras de resíduos (A1, A2 e A3). Este fato provavelmente ocorre devido às reações que acontecem entre o refratário e a escória nos processos de forno de conversão a oxigênio (BOF) e forno elétrico à arco (FEA). Os resultados de carbeto de alumínio e alumínio estão dentro do esperado, dado que o percentual de alumínio utilizado na produção de tijolos refratários de MgO-C é de até 5%.

Tabela 7 – Composição química semiquantitativa obtida pelo método RIR

Composto químico	Composição química (%)			
	A0	A1	A2	A3
Periclásio (MgO)	80%	52%	54%	52%
Grafite (C)	16%	41%	39%	42%
Carbeto de alumínio (Al_4C_3)	-	2%	2%	2%
Alumínio (Al)	3%	-	-	-
Espinélio ($MgAl_2O_4$)	-	4%	5%	4%
Parte amorfa	1%	1%	1%	1%

Fonte: Autoria própria

As Tabelas 8, 9, 10 e 11 e 11 apresentam os dados dos parâmetros de rede e o sistema cristalino das amostras A0, A1, A2 e A3, conforme o card determinado para cada uma. Observa-se que não há diferença no sistema cristalino entre as amostras de resíduo refratário de magnésia carbono (A1, A2 e A3). No entanto, pode ocorrer uma pequena variação nos parâmetros de rede do periclásio, como evidenciado pela amostra A1 (a = b = c = 4,2110), em comparação com A2 e A3 (a = b = c = 4,2160). Essa variação é normal devido a ajustes instrumentais, parâmetros da estrutura cristalina, perfil das reflexões, intensidade global e outros fatores (Cullity and Stock, 2014). É importante ressaltar que essa pequena variação não influencia na análise dos resultados.

Tabela 8 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na amostra 0 (A0) através do software XPowder

Fase cristalina	Parâmetros de rede			Sistema cristalino
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Periclásio (MgO)	4,2160	4,2160	4,2160	Cúbico
Grafite (C)	2,4640	2,4640	6,7360	Hexagonal
Alumínio (Al)	4,0406	4,0406	4,0406	Cúbico

Fonte: Autoria própria

Tabela 9 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na amostra 1 (A1) através do software XPowder.

Fase cristalina	Parâmetros de rede			Sistema cristalino
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Periclásio (MgO)	4,2110	4,2110	4,2110	Cúbico
Grafite (C)	2,4640	2,4640	6,7360	Hexagonal
Carbeto de alumínio (Al_4C_3)	3,3388	3,3388	24,996	Trigonal

Fonte: Autoria própria

Tabela 10 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na amostra 2 (A2) através do software XPowder.

Fase cristalina	Parâmetros de rede			Sistema cristalino
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Periclásio (MgO)	4,2160	4,2160	4,2160	Cúbico
Grafite (C)	2,4640	2,4640	6,7360	Hexagonal
Carbeto de alumínio (Al_4C_3)	3,3388	3,3388	24,996	Trigonal

Fonte: Autoria própria

Tabela 11 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na amostra 3 (A3) através do software X Powder.

Fase cristalina	Parâmetros de rede			Sistema cristalino
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Periclásio (MgO)	4,2160	4,2160	4,2160	Cúbico
Grafite (C)	2,4700	2,4700	6,8000	Hexagonal
Carbeto de alumínio (Al_4C_3)	3,3388	3,3388	24,996	Trigonal

Fonte: Autoria própria

5.1.3 Análise MEV com EDS acoplado

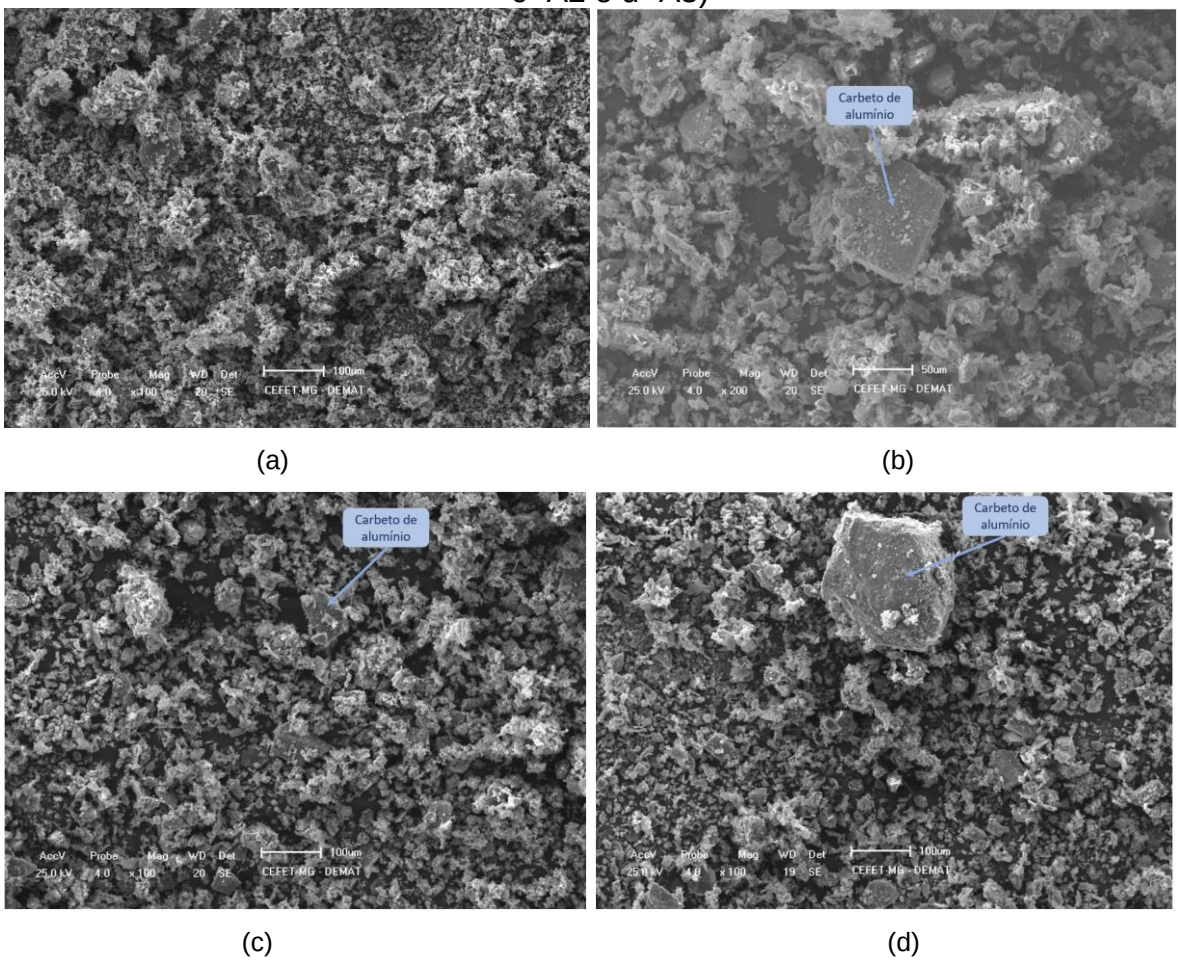
As Figuras 18 (b), (c) e (d) mostram micrografias obtidas por MEV das amostras de resíduo refratário de magnésia carbono (MgO-C). É possível observar a presença de várias partículas e aglomerados de partículas de tamanhos bem menores que 50 micrômetros, e, também, partícula com morfologia hexagonal de tamanho que varia de 50 a 150 micrômetros. Esta partícula que se destaca pelo maior tamanho e morfologia diferenciada entre as partículas de menor tamanho trata-se, possivelmente, do carbeto de alumínio (Al_4C_3) presente em todas as amostras de resíduo refratário de magnésia carbono analisadas. Trata-se de uma partícula consideravelmente grande dentro da matriz com vários cristais menores (óxido de magnésio e grafite).

Já na Figura 18 (a), da amostra de refratário novo não se observam partículas com morfologia hexagonal. O que sugere que o carbeto de alumínio é formado após sua utilização nos fornos de aciaria.

Kennedy *et al.* (2015) no trabalho ***"Síntese rápida e eficiente em termos de energia do carbeto de alumínio em camadas"*** apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de carbeto de alumínio sintetizado na forma de cristais hexagonais, muito semelhantes ao observado na Figura 18. Nota-se na

imagem da Figura 18, grande quantidade de partículas menores na superfície do cristal de carbeto. As amostras A1, A2 e A3 apresentam padrão morfológico muito semelhantes.

Figura 18 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de refratário novo (a - A0) e das amostras dos resíduos refratários de MgO-C (b - A1, c- A2 e d- A3)



Fonte: Autoria própria

Como pode-se observar pelas imagens, esse cristal formado não está com a superfície totalmente limpa, dificultando a análise de composição do cristal por EDS. Observa-se também um material predominante nas amostras, formadas por pequenas partículas, que provavelmente correspondem ao óxido de magnésio (MgO), os quais se encontram em maiores concentrações na amostra.

5.2 Caracterização dos materiais resultantes das sínteses

Foram realizadas três sínteses com diferentes composições de reagentes e tratamentos térmicos visando a obtenção do carbeto de alumínio. O resumo das

matérias-primas e parâmetros de síntese utilizados estão apresentados na Tabela 5, na Metodologia.

Os resultados da caracterização dos materiais obtidos serão apresentados a seguir.

5.2.1 Resultados de caracterização da síntese 1

A síntese 1 foi realizada a partir das matérias-primas carbono (grafite), óxido de magnésio (MgO) e alumínio (Al), que são os mesmos materiais utilizados na produção do tijolo refratário de magnésia carbono. Esta síntese ocorreu num forno com perfil de temperatura variando de 101 ºC a 1736 ºC durante o período de 118 horas na presença de ar atmosférico, portanto atmosfera oxidante.

O resultado da medida realizada no material obtido na síntese 1 por espectroscopia de fluorescência de raios-X e por perda ao fogo são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise química por fluorescência de raios X por espécie química do material obtido na síntese 1

Óxidos	Composição química (% em massa)
Al_2O_3	70,80%
MgO	22,50%
CaO	2,10%
SiO_2	2,00%
Fe_2O_3	1,60%
Outros	0,90%
Perda ao fogo (%)	0,13%

Fonte: Autoria própria

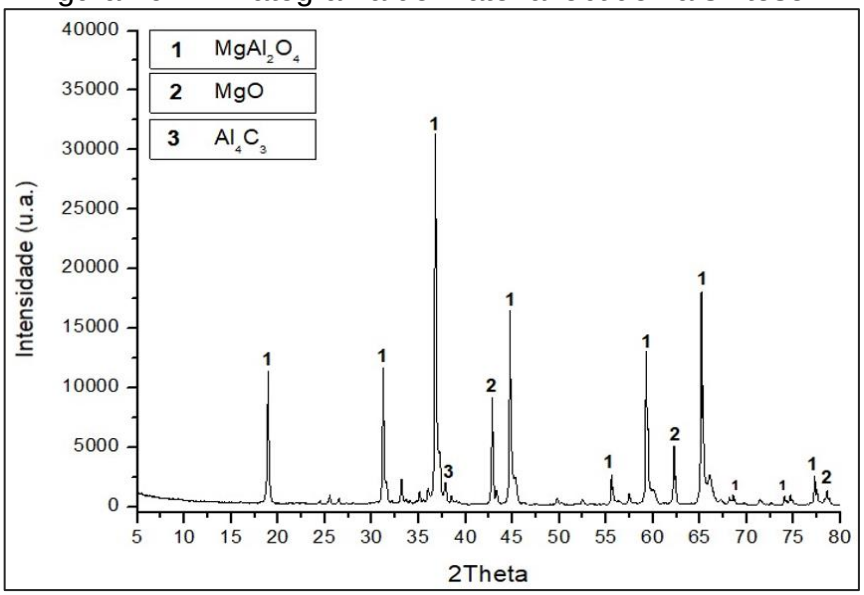
A síntese 1 apresentou majoritariamente óxido de alumínio (70,8%) e óxido de magnésio (22,5%), totalizando 93,3%. Esse resultado já era esperado, visto que as matérias primas utilizadas nessa síntese: premix (mistura de 50% de MgO + 50% de pó de alumínio) e grafita (fonte de carbono) foram as mesmas utilizadas na produção do refratário. Neste caso, foi utilizada uma quantidade maior de alumínio metálico que a quantidade usual para a produção de refratário (~5%), pois se pretendia avaliar a formação do carbeto de alumínio. Os outros 6,7% pode ser que sejam impurezas das matérias primas utilizadas, visto que foram as mesmas que são utilizadas na fabricação industrial de um material refratário e não apresentam elevada pureza. Já a

perda ao fogo, que corresponde ao percentual de carbono presente na amostra, está bem próxima de zero, isso se justifica visto que a síntese 1 foi realizada em atmosfera oxidante, ou seja, o carbono reage com o oxigênio e se transforma em monóxido de carbono ou dióxido de carbono. Importante ressaltar que as condições dessa síntese foram similares à condição de uso do refratário nas aciarias, temperatura aproximada de 1700 ºC e na presença de oxigênio, assim, pretendia-se avaliar a formação do carbeto nestas condições.

A presença dos demais compostos que se encontram em pequenas quantidades podem ser atribuídas a impurezas nas matérias primas utilizadas nas sínteses.

A Figura 19 apresenta o difratograma obtido para a amostra da síntese 1, onde é possível comprovar a formação da fase cristalina espinélio MA ($MgAl_2O_4$) através dos picos bem definidos. Também se observou a presença da fase cristalina periclásio (MgO), que é um composto base da matéria-prima utilizada e um pequeno pico do carbeto atribuído ao alumínio (Al_4C_3).

Figura 19 – Difratograma do material obtido na síntese 1



Fonte: Autoria própria

A fase espinélio MA ($MgAl_2O_4$) foi identificado no X Powder pelo card de número 862258, de sistema cristalino cúbico e parâmetro de rede a=b=c=8,0887 Å. Para a fase periclásio (MgO), foi identificado o card 040829 de sistema cristalino cúbico e parâmetro de rede a=b=c=4,213 Å. E para a fase carbeto de alumínio (Al_4C_3) foi o card

350799 de sistema cristalino trigonal e parâmetro de rede a=b=3,3388 nm e c=24,996 Å. A Tabela 13 mostra os parâmetros de rede das fases cristalinas obtidas na síntese 1.

Tabela 13 – Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na síntese 1-software X

Fase cristalina	**Parâmetros de rede**			**Sistema cristalino**
	a (Å)	**b (Å)**	**c (Å)**	
Espinélio MA	8,0887	8,0887	8,0887	Cúbico
Periclásio	4,2130	4,2130	4,2130	Cúbico
Carbeto de alumínio	3,3388	3,3388	24,996	Trigonal

Fonte: Autoria própria

Oliveira (2022) desenvolveu um trabalho relacionado à síntese do espinélio MA sintetizado via sol-gel e calcinado a 1000 ºC e as reflexões características da Difração de Raios X obtidas por esta autora coincidem com os resultados obtidos neste trabalho para o material resultante da síntese 1.

O carbono na presença de oxigênio gasoso (O_2) sofre oxidação direta a partir de 400ºC até 1200ºC, transformando-se em monóxido de carbono (CO), conforme mostra a Equação (LUZ *et al.*, 2007)

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)} \qquad \text{Equação 10}$$

Já o alumínio metálico na presença de oxigênio forma óxido de alumínio (Al_2O_3), conforme segue na Equação 11 (LUZ *et al.*, 2007).

$$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \leftrightarrow 2Al_2O_{3(s)} \qquad \text{Equação 11}$$

Considerando-se que grande parte do carbono presente na síntese reagiu com o oxigênio, pois a síntese 1 aconteceu em atmosfera oxidante, permaneceu ao final, o óxido de alumínio e o óxido de magnésio. A seguir, a Equação 12 apresenta a reação desses 2 componentes, que formam um óxido duplo de alumínio e magnésio, com estrutura de espinélio ($MgAl_2O_4$) (LUZ *et al.*, 2007).

$$Al_2O_{3(s)} + MgO_{(s)} \leftrightarrow MgAl_2O_{4(s)} \qquad \text{Equação 12}$$

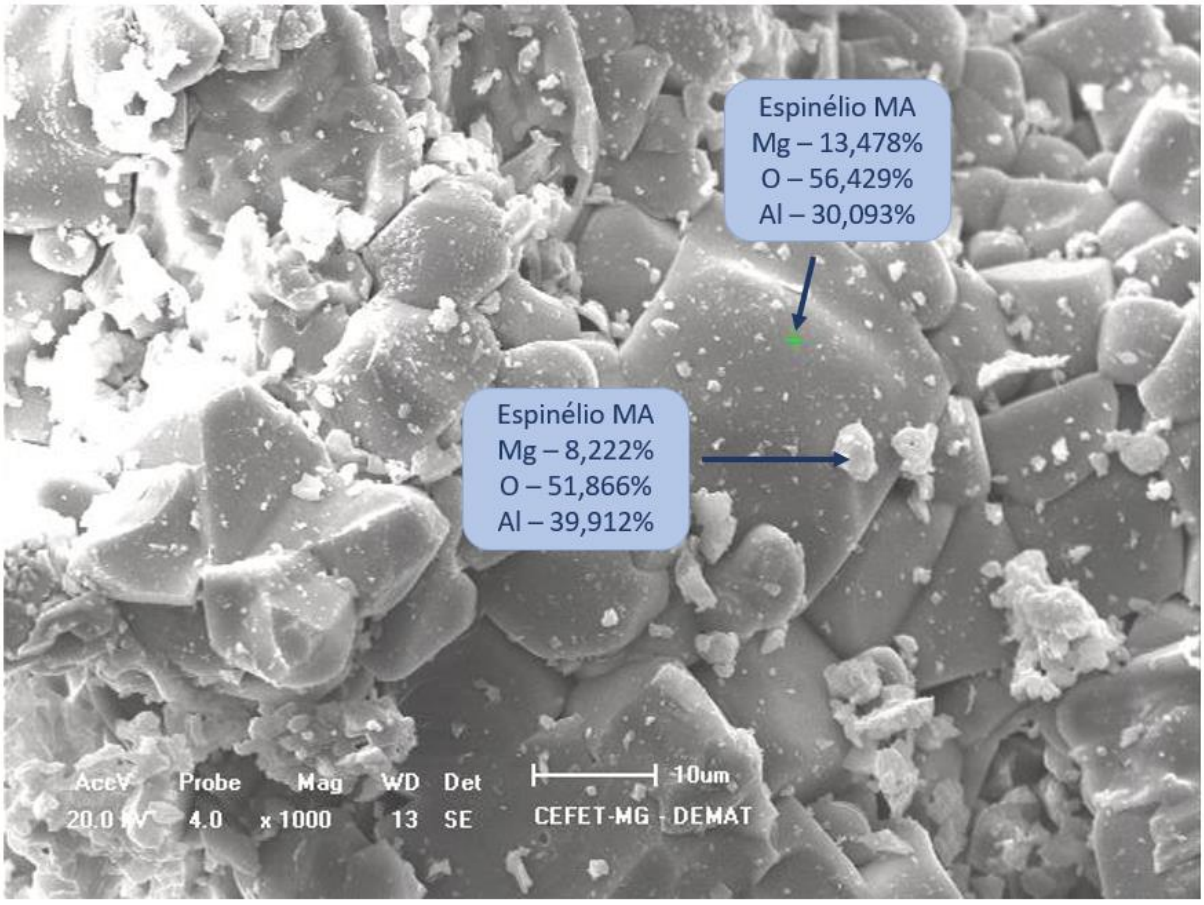
A reação acima pode ser prevista analisando-se o diagrama de fase MgO/ Al_2O_3 na Figura 9. Neste diagrama de fase, é possível observar a grande região de estabilidade da coexistência das fases MgO e $MgAl_2O_3$ até a temperatura de 2000 ºC. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que o carbeto de alumínio não se forma em percentuais elevados em atmosfera oxidante. Assim, torna-se imprescindível o controle da atmosfera do forno para que o carbeto seja formado, além da composição da matéria-prima, pois a presença do MgO favorece a formação do espinélio ($MgAl_2O_3$) em detrimento do carbeto de alumínio. Estes resultados explicam o motivo do carbeto de alumínio se formar em baixas concentrações durante a utilização do refratário de magnésia carbono no FEA ou no BOF na siderurgia, uma vez que o refratário permanece em contato com o oxigênio em elevadas temperaturas, que são condições não favoráveis para a sua formação.

A análise semiquantitativa do método RIR disponível no software X powder indicou que as fases minerais presentes na síntese 1 estão na seguinte proporção: espinélio MA (73,5%), periclásio (16,8%), carbeto de alumínio (6,1%) e amorfos (3,6%). Há indicação de que parte do periclásio reagiu com o óxido de alumínio, formando o espinélio MA. A Figura 20 apresenta a imagem obtida para o material da síntese 1. Observa-se partículas de formatos regulares com bordas arredondadas, de tamanhos variados, algumas chegando a possuir 20 micrômetros, aproximadamente. Observa-se também a presença de pequenas partículas (<1 μm) aderidas à superfície das maiores e o coalescimento das partículas, que é característico do processo de sinterização do espinélio MA (Vitor *et al*. (2016)). Foi realizada a análise química pontual via EDS, e o resultado também é mostrado na Figura 20.

É possível observar uma variação da composição dependendo da partícula. Esta variação da composição é uma evidência da formação de compostos intermediários. Vitor *et al*. (2016) estudaram a influência da temperatura no fechamento dos poros do espinélio MA e concluíram que em etapas mais avançadas de sinterização se intensifica o fechamento dos poros, principalmente nas temperaturas de 1500 ºC e 1650 ºC. Também observaram que com o aumento da temperatura também ocorre o aumento do tamanho dos cristalitos, o que se pode

observar na micrografia da Figura 20 obtida nessa primeira síntese que foi realizada com a temperatura máxima de 1736 ºC.

Figura 20 – Micrografia do espinélio MA obtido na síntese 1



Fonte: Autoria própria

Não foi possível identificar o periclásio (MgO) e o carbeto de alumínio (Al_4C_3) nas micrografias obtidas por MEV acoplado ao EDS, pois como estas fases estão presentes em menor quantidade, os respectivos cristais poderiam estar na parte interna dos aglomerados do espinélio.

5.2.2 Resultados de caracterização da síntese 2

O resultado da análise química por fluorescência de raios X realizada no material obtido na síntese 2 por espectroscopia de fluorescência de raios-X e por perda ao fogo são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise química por fluorescência de raios X por espécie química do material obtido na síntese 2

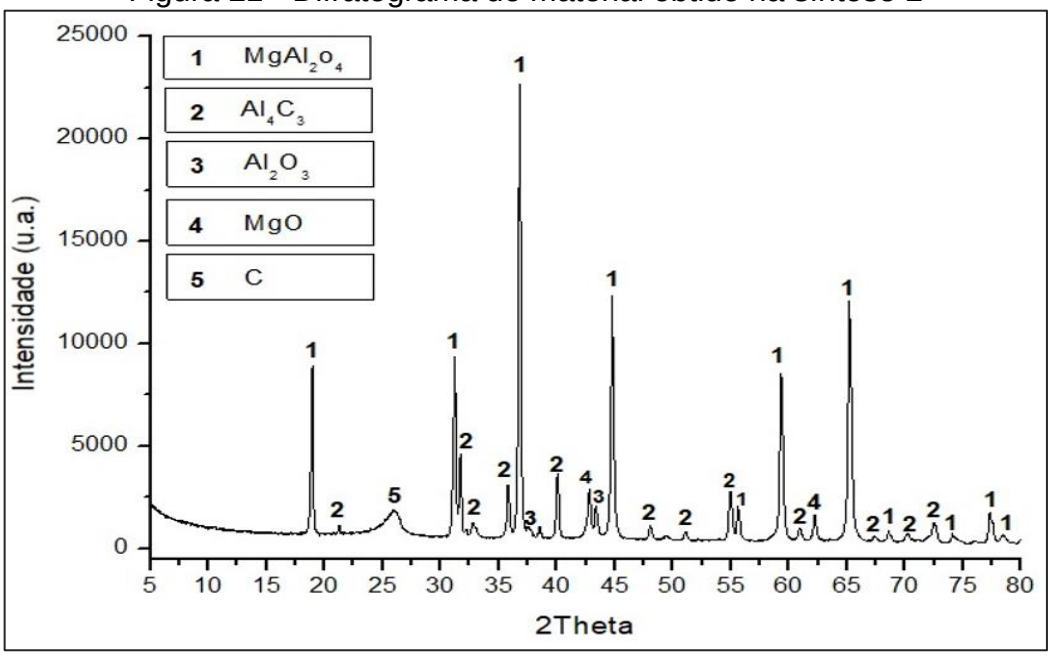
Óxidos	Composição química (% em massa)
Al_2O_3	70,80%
MgO	5,80%
CaO	0,40%
SiO_2	0,30%
Fe_2O_3	0,60%
Outros	0,70%
Perda ao fogo (%)	21,46%

Fonte: Autoria própria

A síntese 2 apresentou majoritariamente óxido de alumínio (70,8%) assim como na síntese 1, e carbono (21,46%) diferentemente da síntese 1, totalizando 92,26%. Importante dizer que manteve-se o premix (mistura de 50% de MgO + 50% de pó de alumínio) utilizado na síntese 1, porém alterou-se a fonte de carbono que na síntese 1 que era grafite para negro de fumo, por ser mais fino e por apresentar maior superfície de contato. Além disso, a síntese 2 foi realizada em atmosfera redutora para evitar a reação do carbono com o oxigênio e propiciar a reação do carbono com o alumínio.

Na Figura 21, é apresentado o difratograma da síntese 2, onde identificou-se as seguintes fases: espinélio MA ($MgAl_2O_4$), carbeto de alumínio (Al_4C_3), coríndon (Al_2O_3), periclásio (MgO) e carbono (C). A reflexão característica do carbono aparece como uma banda alargada, típica deste tipo de material.

Figura 21 - Difratograma do material obtido na síntese 2



Fonte: A própria autora

A identificação das fases do difratograma apresentado na Figura 21 foi identificada utilizando-se o software X powder e, também, comparando com os dados da literatura. O card para a fase espinélio de óxido de alumínio e magnésio (Al_2MgO_4) identificado foi o 751797 de sistema cristalino cúbico e parâmetro de rede a=b=c=8,0948 nm. Para a fase carbeto de alumínio (Al_4C_3), foi o card 350799 de sistema cristalino trigonal e parâmetro de rede a=b=3,3388 nm e c=24,996. A Tabela 15 apresenta os parâmetros de rede das fases cristalinas identificadas para o material obtido na síntese 2.

Tabela 15 - Parâmetros estruturais das fases cristalinas obtidas na síntese 2 - software X Powder

Fase cristalina	**Parâmetros de rede**			**Sistema cristalino**
	a (Å)	**b (Å)**	**c (Å)**	
Espinélio MA	8,0948	8,0948	8,0948	Cúbico
Carbeto de alumínio	3,3388	3,3388	24,9960	Trigonal
Coríndon alumina	4,7580	4,7580	12,9910	Trigonal
Periclásio	4,2130	4,2130	4,2130	Cúbico

Fonte: Autoria própria

Na síntese 2, houve a formação do carbeto de alumínio, o que pode ser atribuída à baixa concentração de oxigênio na atmosfera do forno, onde foi utilizado coque de petróleo que consome o oxigênio presente no ambiente formando CO_2. Mas, a formação das fases espinélio e coríndon sugerem a presença de oxigênio no forno e, que a atmosfera não era totalmente redutora. Assim, pode-se concluir que o coque de petróleo não eliminou 100% do oxigênio ali presente. Sendo assim, parte desse oxigênio pode ter reagido com as matérias primas ali presentes, ocasionando as reações já apresentadas na discussão da síntese 1, porém em menor proporção comparada à síntese 1. Apesar de não ser a fase majoritária, foi possível obter o composto de interesse, o carbeto de alumínio.

Para a confirmação das fases espinélio e coríndon, foi realizada a comparação com o trabalho de Oliveira (2022), que apresenta em seu trabalho um padrão de difração de raios X do espinélio MA com a formação de uma fase secundária coríndon alumina. No trabalho de Oliveira (2022) utilizou-se o método sol-gel, como precursores o nitrato de alumínio nonahidratado ($Al_2(NO_3)_3.9H_2O$), o nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)2.6H_2O$) e o ácido cítrico ($C_6H_8O_7.H_2O$), os quais são dissolvidos em 20 ml de água deionizada, na relação (em peso) de 2:1:3 (Al:Mg:Cit) e foi sinterizado a 1600 ºC. É possível comparar o que foi formado na síntese 2, tanto o pico de coríndon (Al_2O_3), bem como os picos do espinélio MA.

Em anexo, apresenta-se as fichas cristalográficas desses compostos formados através do banco de dados PDF 02 (International Centre of Diffraction Data – ICDD, 2003).

A análise semiquantitativa do método RIR, disponível no software X Powder, indicou que as fases minerais presentes no material obtido na síntese 2 estão na seguinte proporção em massa: espinélio de óxido de alumínio e magnésio (61,1%), carbeto de alumínio (19,2%), periclásio (5,1%), carbono (3,4%), coríndon alumina (1,1%) e amorfos (10,1%).

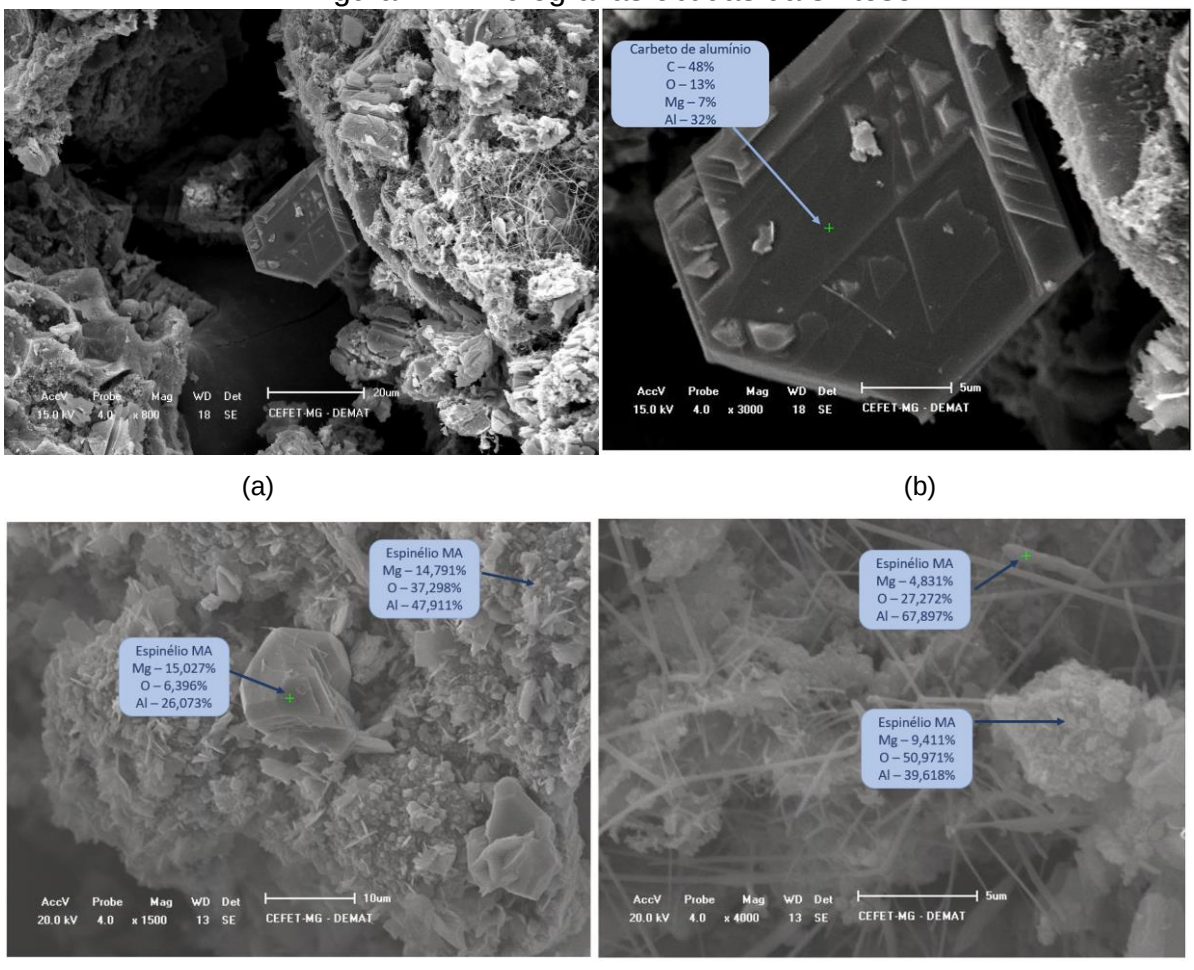
O resultado obtido, apesar de não ser o esperado, que é a formação majoritária de carbeto de alumínio, direcionou para a sequência do estudo mostrando que a formação do carbeto de alumínio acontece preferencialmente na ausência de oxigênio. Somado a isso, a presença do periclásio favorece a formação do espinélio de óxido de alumínio e magnésio.

A Figura 22 apresenta micrografias obtidas por MEV referente à síntese 2.

Na Figura 22 (a) e (b) é possível observar um cristal de bordas bem definidas com morfologia sugestiva de carbeto de alumínio. Os resultados de EDS apresentam a composição desta partícula formada principalmente por Al e C, apresentando também percentual menor de Mg e oxigênio que podem ser devido à contaminação da superfície por pequenos cristais de periclásio (MgO).

Pode-se observar uma variação da composição dos cristais dependendo da região analisada, evidenciando, assim, a formação de espinélio com diferentes proporções entre os elementos que o compõem ou compostos intermediários. Já na Figura 22 (d) observa-se a presença de um material com morfologia completamente diferente, de aspecto fibroso, composto pelos elementos Al, Mg e O. Importante destacar que todos os materiais apresentados nas micrografias 22 (b), 22 (c) e 22 (d) estavam presentes na mesma amostra em diferentes regiões da mesma.

Figura 22 - Micrografias obtidas da síntese



(a) (b)

(c) (d)

Fonte: Autoria própria

A fim de maximizar a formação de carbeto de alumínio, que é a fase de interesse, foi realizada uma terceira síntese, desta vez utilizou-se um premix contendo uma mistura de 75% de pó de alumínio e 25% de alumina, sem o MgO para se evitar a formação de espinélio. Os resultados são apresentados a seguir.

5.2.3 Resultados de caracterização da síntese 3

O resultado da análise química por fluorescência de raios X realizada no material obtido na síntese 3 por espectroscopia de fluorescência de raios-X e por perda ao fogo são apresentados na Tabela 16.

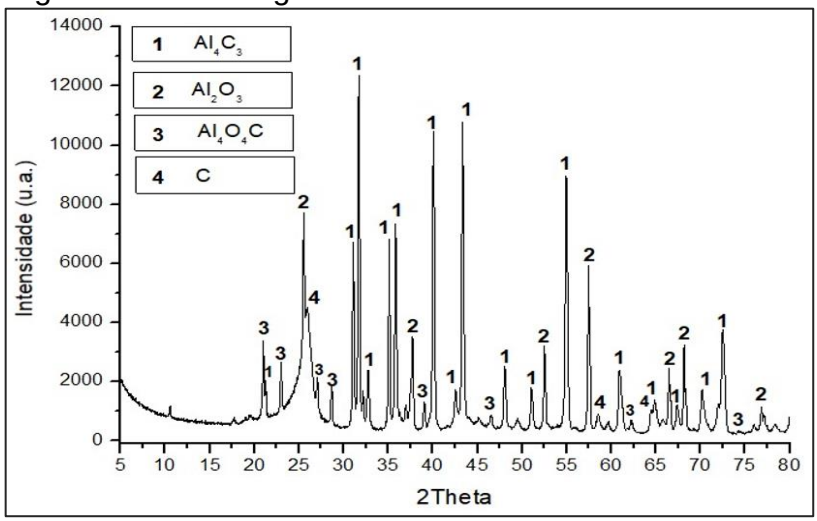
Tabela 16 – Análise química por fluorescência de raios X por espécie química do material obtido na síntese 2

Óxidos	Composição química (% em massa)
Al_2O_3	81,70%
SiO_2	0,10%
Fe_2O_3	0,50%
Outros	1,60%
Perda ao fogo (%)	16,02%

Fonte: Autoria própria

Analisando os resultados obtidos para a síntese 3, observa-se que o material obtido é composto majoritariamente por óxido de alumínio (81,7%) e carbono (16,02%). Esses dados obtidos estão coerentes com o esperado, pois as matérias primas utilizadas nesse processo foram: premix (mistura de 75% de pó de alumínio + 25% de alumina) e o tratamento térmico foi em atmosfera redutora para impedir ou minimizar a reação entre carbono e o oxigênio. Modificou-se o tipo de premix utilizado, pois com o premix utilizado na síntese 1 e 2 continha MgO que propiciava a formação do espinélio. Assim, com essa alteração esperava-se a formação do carbeto de alumínio. Na Figura 23, é apresentado o difratograma da síntese 3, onde observa-se as seguintes fases: carbeto de alumínio (Al_4C_3), coríndon (Al_2O_3), carbeto de óxido de alumínio (Al_4O_4C) e carbono (C). As reflexões características do carbono aparecem como duas bandas alargadas, típicas deste tipo de material.

Figura 23 – Difratograma do material obtido na síntese 3



Fonte: Autoria própria

Através do software Xpowder, foi possível identificar a fase cristalina do carbeto de alumínio (Al_4C_3) (Card 350799) de sistema cristalino trigonal e parâmetro de rede a=b=3,3388 nm e c=24,996. Foram identificadas também as fases coríndon alumina (Al_2O_3) (card 050712) de sistema cristalino trigonal e parâmetro de rede a=b=4,758 nm e c=12,991 nm e, o carbeto de óxido de alumínio (Al_4O_4C) (card 481583) de sistema cristalino ortorrômbico e parâmetro de rede a=8,5367 nm, b=9,0988 nm e c=5,746 nm. A Tabela 17 resume e mostra os parâmetros de rede das fases cristalinas dos materiais obtidos na síntese 3.

Tabela 17 – Parâmetros estruturais das fases cristalinas dos materiais obtidos na síntese 3 software X Powder

Fase cristalina	**Parâmetros de rede**			**Sistema cristalino**
	a (Å)	**b (Å)**	**c (Å)**	
Carbeto de alumínio	3,3380	3,3388	24,9960	Trigonal
Coríndon alumina	4,7580	4,7580	12,9910	Trigonal
Carbeto de óxido de alumínio	8,5360	9,0980	5,7460	Ortorrômbico

Fonte: Autoria própria

Os resultados do DRX foram comparados com o padrão de difração de raios X do banco de dados do ICDD do carbeto de alumínio (350799) e do coríndon alumina (100173) que se encontram em anexo.

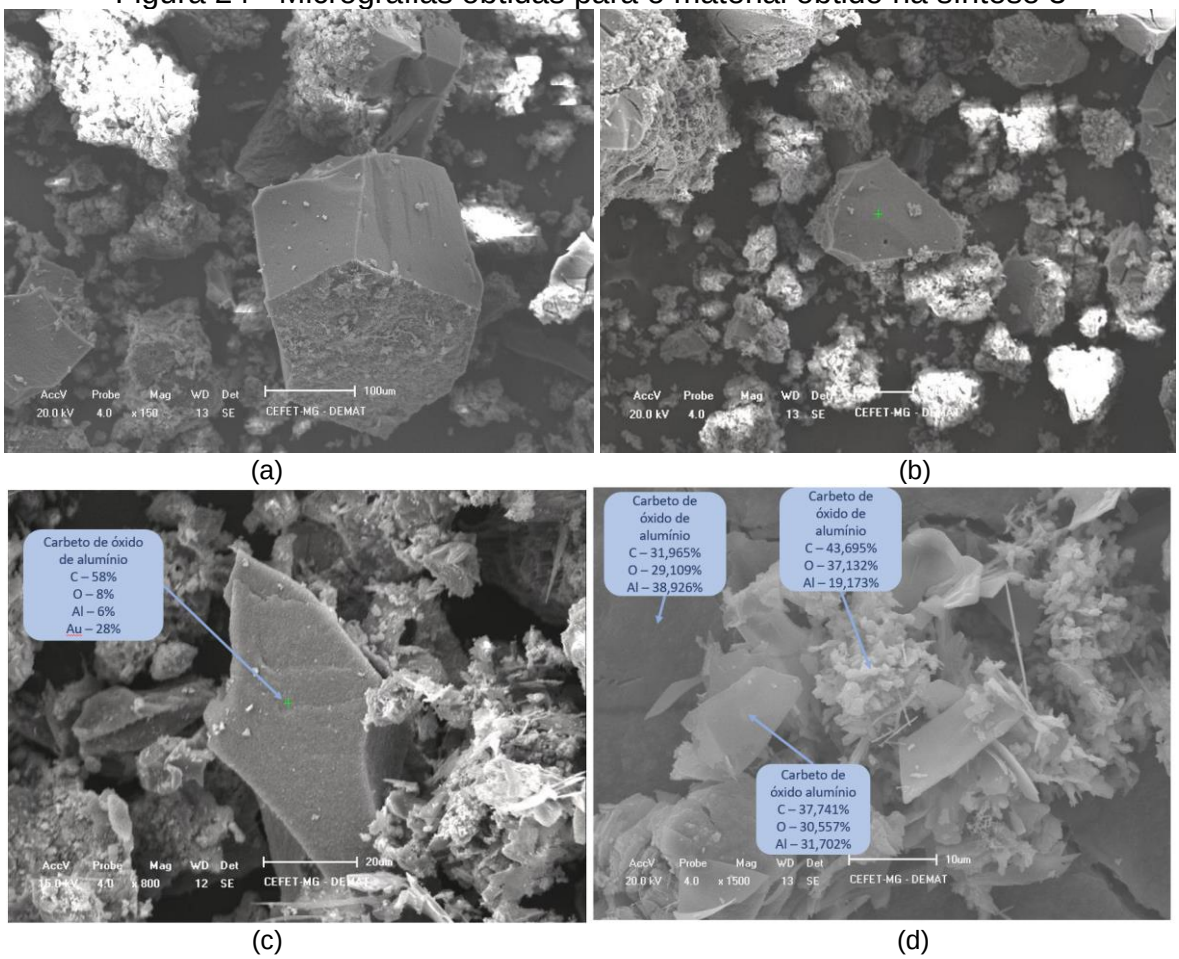
Nesta síntese, foi identificada a fase de carbeto de óxido de alumínio, cuja formação, provavelmente, se deve à presença de óxido de alumínio no premix utilizado, que continha 25% desse composto. No estudo de Kennedy *et al*. (2015) que estudou a síntese de carbeto de alumínio (Al_4C_3), também foi observada a formação de carbeto de óxido de alumínio (Al_4O_4C). Esses autores apresentaram a Equação 13 que mostra a reação entre óxido de alumínio e carbono resultando na formação do carbeto de óxido de alumínio.

$$2Al_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} \leftrightarrow Al_4O_4C_{(s)} + 2CO_{(g)} \qquad \text{Equação 13}$$

A análise semiquantitativa do método RIR, realizada através do software X Powder, indicou que as fases minerais presentes na síntese 3 estão na seguinte proporção: carbeto de alumínio (42,0%), carbeto de óxido de alumínio (7,8%), coríndon alumina (30,6%), carbono (6,5%) e amorfos (13,1%). A síntese 3 foi a rota que possibilitou a formação de maior quantidade de carbeto de alumínio. Além disso, foi a que mais formou material amorfo. A parte amorfa corresponde à área abaixo dos picos formados. Investigação futura mais aprofundada será necessária para entender a composição deste material amorfo.

A Figura 24 apresenta as micrografias obtidas para a síntese 3. As Figuras 24 (a) e (b) corroboram os resultados já apresentados de DRX, com a presença do carbeto de alumínio, com morfologia hexagonal também identificadas nas amostras de resíduo refratário de magnésia carbono. Além disso, essas partículas do carbeto de alumínio apresentaram superfícies lisas e bordas bem definidas. Já nas Figuras 24 (c) e 24 (d) pode-se observar partículas sugestivas de carbeto de óxido de alumínio (Al_4O_4C), devido à presença do oxigênio na sua composição. A presença do ouro na Figura 24 (c) é devido ao fato da amostra ter sido metalizada com ouro para realização da análise.

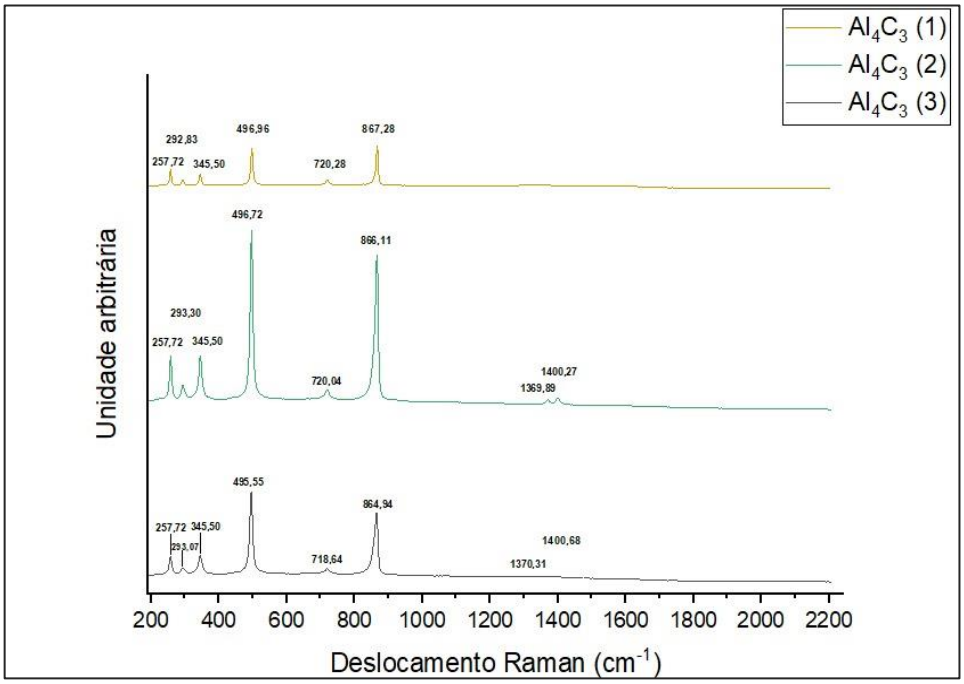
Figura 24 - Micrografias obtidas para o material obtido na síntese 3



Fonte: Autoria própria

Como o material obtido na síntese 3 apresentou maior quantidade de carbeto de alumínio, optou-se por realizar também a sua caracterização por espectroscopia Raman a fim de confirmar as fases identificadas por DRX. O espectro Raman da partícula de carbeto de alumínio presente no material obtido na síntese 3 é mostrado na Figura 25. Esta Figura apresenta o resultado da análise em 3 regiões diferentes da mesma amostra. O perfil das linhas se apresenta muito semelhante ao encontrado na literatura (Kennedy *et al*., 2015). Kennedy *et al*., (2015) relataram as seis linhas características do carbeto de alumínio, são elas: 252.85, 288.65, 340.86, 493.00, 718.22 e 864.40 cm^{-1}, valores estes muito próximos aos encontrados para o material obtido na síntese 3. Outros espectros Raman do material obtido na síntese 3 são mostrados abaixo, porém em diferentes partes da amostra. Observa-se que dependendo da região amostrada a intensidade do sinal varia muito.

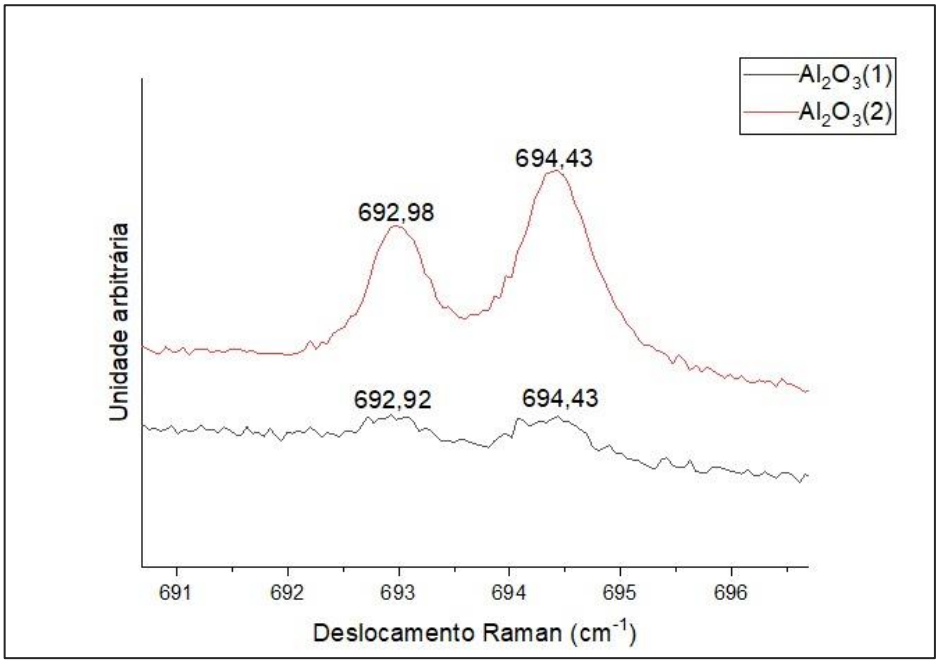
Figura 25 – Espectro Raman das partículas de carbeto de alumínio presente no material obtido na síntese 3



Fonte: Autoria própria

A Figura 26 mostra o espectro da região em que os sinais de óxido de alumínio ou coríndon com suas bandas características nas posições 692,98 e 694,43 cm são observadas (PHAN *et al*., 2015).

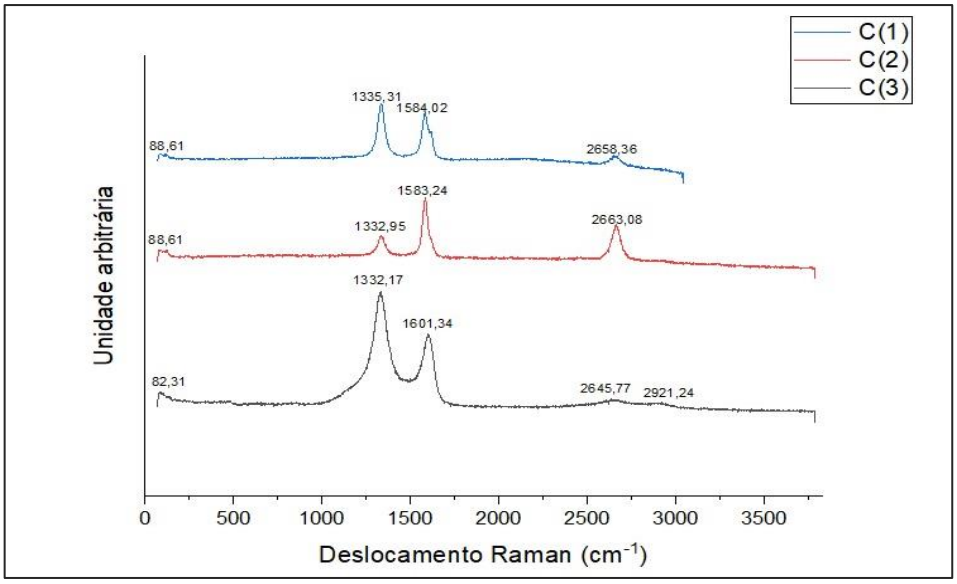
Figura 26 – Espectro Raman das partículas de Al_2O_3 presente no material resultante da síntese 3



Fonte: Autoria própria

O carbono também foi identificado no material resultante da síntese 3, conforme pode ser observado na Figura 27. A intensidade das linhas D e G variam muito e confirmam a presença de carbono amorfo na amostra, como já identificado na difração de raios X. O carbono pode apresentar bandas desordenadas (D) e ordenadas na forma de grafite (G). Segundo Kennedy *et al*., (2015), o carbono apresenta banda em 1350 cm^{-1} (banda D) e 1590 cm^{-1} (banda G). Ou seja, esse material obtido na síntese 3 tem a presença de carbono amorfo e cristalino.

Figura 27 - Espectro Raman das partículas de C presente no material resultante da síntese 3



Fonte: Autoria própria

Os resultados do Raman foram úteis, pois corroboram os resultados de DRX apresentados na Figura 23. Através dessa técnica foi possível a identificação das fases carbeto de alumínio, coríndon alumina e carbono. Só não foi possível identificar o carbeto de óxido de alumínio.

5.2.4 Comparação das 3 sínteses

Os resultados das medidas realizadas nos materiais obtidos nas 3 sínteses por espectroscopia de fluorescência de raios-X e por perda ao fogo são apresentados na Tabela 18. Observa-se que a síntese de melhor resultado é a 3, a mesma não tem presença de óxido de magnésio pois alterou-se o premix utilizado. Além disso, foi a que apresentou o maior percentual de óxido de alumínio. Em relação ao percentual

de perda ao fogo, nota-se que em atmosfera oxidante (síntese 1) o carbono reage com o oxigênio ali presente e em atmosfera redutora essa reação é menos favorecida.

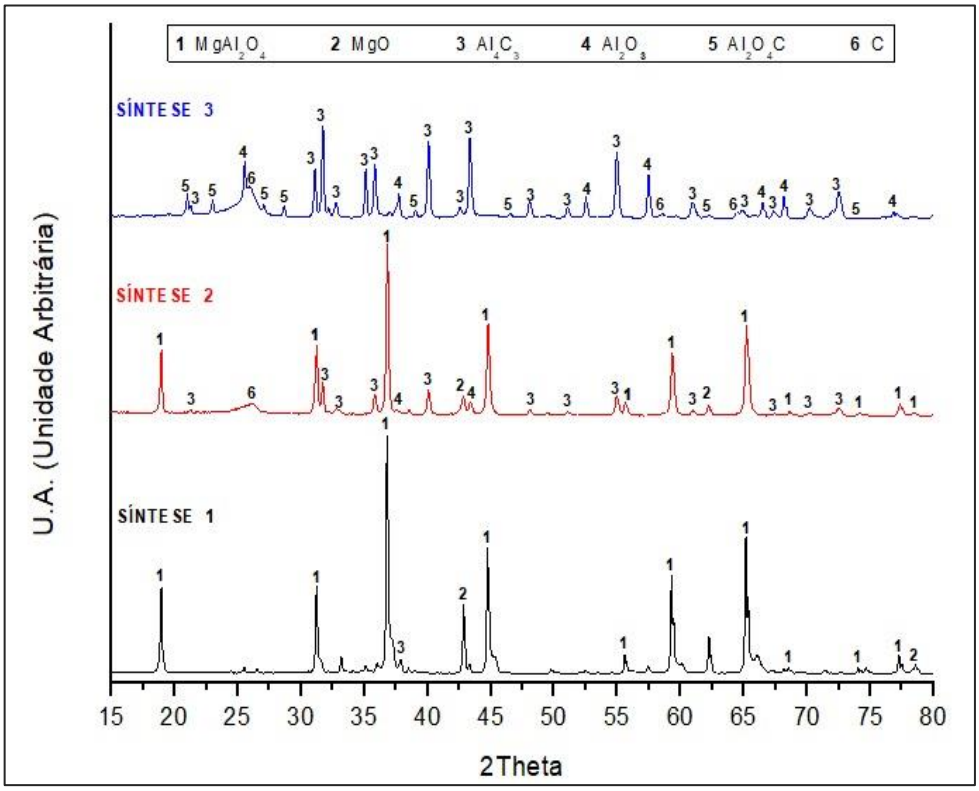
Tabela 18 - Análise química por fluorescência de raios X por espécie química dos materiais obtidos nas 3 sínteses

	Composição química (% em massa)		
Óxidos	Síntese 1	Síntese 2	Síntese 3
Al_2O_3	70,8%	70,8%	81,7%
MgO	22,5%	5,8%	-
CaO	2,1%	0,4%	-
SiO_2	2,0%	0,3%	0,1%
Fe_2O_3	1,6%	0,6%	0,5%
Outros	0,9%	0,7%	1,6%
Perda ao fogo (%)	0,13%	21,46%	16,02%

Fonte: Autoria própria

A fim de facilitar a comparação dos resultados das três sínteses, a Figura 28 apresenta os padrões de DRX das 3 sínteses, e a Tabela 19 apresenta a análise semiquantitativa do método RIR disponível no software X Powder. Conclui-se que as modificações das rotas de síntese caminharam no sentido da maior produção do carbeto de alumínio, que era o composto de interesse nesse trabalho. Para atingir este objetivo foi necessário reduzir a quantidade de oxigênio no forno e, também, evitar a presença do periclásio que leva à formação da fase espinélio de óxido de magnésio e alumínio (síntese 1 e 2). Conclui-se, então, que o uso do premix contendo alumínio em pó e óxido de alumínio, negro de fumo, atmosfera redutora e temperatura máxima de 1400 °C (síntese 3) permitiram obter a fase de carbeto de alumínio como fase majoritária. Assim, a síntese 3 apresentou as melhores condições, das três rotas de avaliadas, para a obtenção da fase carbeto de alumínio.

Figura 28 - Difratogramas compilados dos materiais obtidos das 3 sínteses realizadas



Fonte: Autoria própria

Tabela 19 – Composição química quantitativa do X Powder para as 3 sínteses

Composto químico	Composição química (%)		
	Síntese 1	Síntese 2	Síntese 3
Espinélio MA ($MgAl_2O_4$)	76,1%	67,0%	-
Periclásio (MgO)	17,6%	5,7%	-
Carbeto de alumínio (Al_4C_3)	6,3%	21,1%	46,3%
Coríndon alumina (Al_2O_3)	-	1,2%	33,4%
Carbono (C)	-	5,0%	9,7%
Carbeto de óxido de alumínio (Al_4O_4C)	-	-	10,6%

Fonte: Autoria própria

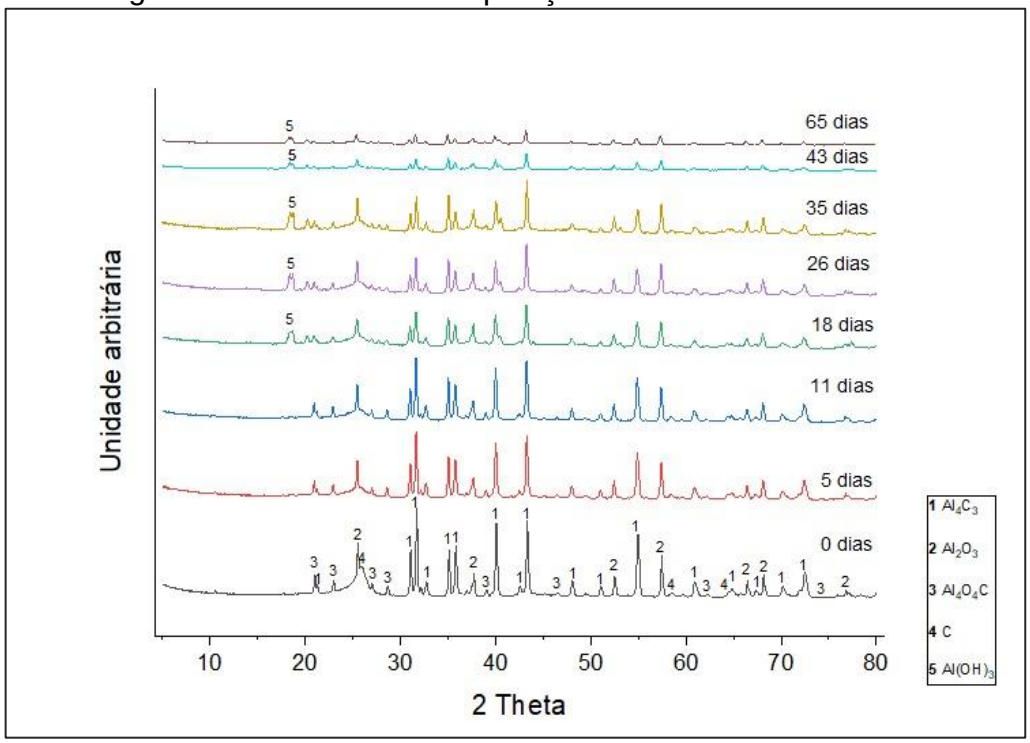
5.2.5 Decomposição do carbeto de alumínio obtido na síntese 3

Uma amostra do material obtido na síntese 3 foi submetida ao ensaio de decomposição na presença de umidade, conforme descrito no item 4.3. A evolução

da transformação de fase foi realizada pela análise de DRX em vários intervalos de tempo, como pode ser observado na Figura 29. Pode-se observar nesta Figura as reflexões características dos compostos formados durante a reação de hidrólise do carbeto de alumínio em função do tempo. Foram retiradas alíquotas ao longo dos dias. Com zero dias os picos referentes ao carbeto de alumínio são intensos e bem definidos, com 11 dias a razão sinal/ruído diminui, com 18 tem uma redução gradativa, e com 65 dias os picos já quase desaparecem.

Observa-se, portanto, a decomposição do carbeto de alumínio e a formação da fase hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) a partir de 18 dias, quando novos picos aparecem na região 2 theta = 18,4 referente à esta nova fase (($Al(OH)_3$. Importante enfatizar que para esse ensaio de decomposição utilizou-se o material obtido na síntese 3 na forma de pó, o que acelera a reação de decomposição pelo aumento da superfície de contato.

Figura 29 - DRX da decomposição do carbeto de alumínio



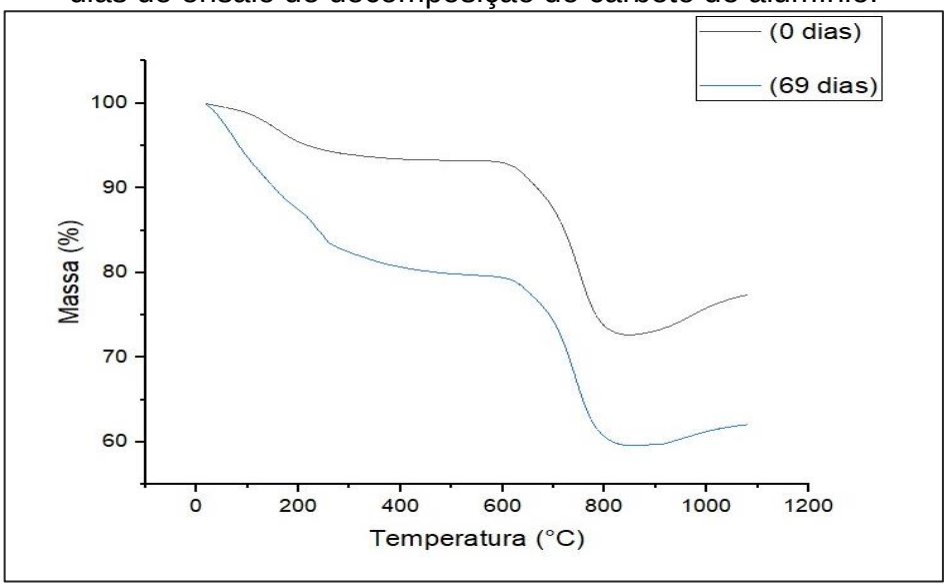
Fonte: Autoria própria

A Figura 30 mostra os resultados obtidos através da técnica de análise termogravimétrica (TG) da amostra do material obtido na síntese 3, com 0 dias (antes de iniciar o ensaio de decomposição) e com 69 dias. Através de uma análise geral das

duas curvas, observa-se uma grande diferença da estabilidade térmica entre os dois materiais, sugerindo uma importante mudança no material que pode ser atribuída à reação de hidrólise do carbeto. Pode-se observar que a amostra de 0 dias e de 69 dias apresentaram inicialmente uma ligeira diminuição na massa até 200 ºC, perda de aproximadamente 4,6% e 12,7% respectivamente, que pode ser atribuída à perda de água adsorvida. Até 300 ºC, a amostra de 69 dias continua perdendo massa, evento este que pode estar relacionado à decomposição do hidróxido de alumínio amorfo com formação de água e óxido de alumínio (γ-Al_2O_3), conforme mencionado no trabalho de Rat'ko *et al*., (2003). Observa-se que para amostra de 69 dias esta perda de massa é maior pelo fato de o hidróxido de alumínio apresentar grupos hidroxilas. De 200 º C até 800 ºC, a amostra de 0 dias perdeu mais 21,7% de massa e a amostra de 69 dias perdeu mais 26,8% de massa, sugerindo uma importante decomposição do material. Ao final, as amostras de 0 dias e 69 dias perderam no total 22,6% e 37,9%, respectivamente.

Pode-se concluir que as amostras com 0 e 69 dias apresentam perfis distintos de perda de massa. Com base neste fato somado às mudanças ocorridas nos difratogramas apresentados na Figura 27 pode-se afirmar que após 69 dias de exposição do carbeto em ambiente úmido, ocorrem grandes transformações na estrutura do material devido à decomposição do carbeto de alumínio via reação de hidrólise.

Figura 30 – Análise Termogravimétrica das amostras da síntese 3 com zero e 69 dias de ensaio de decomposição do carbeto de alumínio.



Fonte: Autoria própria

Além disso, a área superficial específica (BET) para a amostra 0 dia foi igual à 6,970 m^2/g e para a amostra 69 dias foi igual à 113,833 m^2/g, o que é sugestivo de redução de tamanho de partícula e aumento do volume de poros, proveniente da degradação do carbeto de alumínio com formação do hidróxido de alumínio.

6. CONCLUSÃO

Os resíduos refratários de magnésia carbono provenientes de FEA e BOF foram caracterizados através das técnicas de FRX, perda ao fogo, DRX e MEV. Foi possível identificar através da técnica de DRX traços de carbeto de alumínio e espinélio MA nestas amostras de resíduo, provavelmente formados durante sua utilização nas aciarias, além de periclásio e carbono que são as principais fontes de matérias primas desse refratário. Nas micrografias obtidas por MEV foi possível observar nas amostras de resíduo refratário de magnésia carbono uma partícula hexagonal, característica do carbeto de alumínio, o que não é possível observar na micrografia do refratário novo, o que sugere que o carbeto de alumínio é formado após sua utilização no FEA ou BOF. Através dos resultados de FRX, pode-se concluir que tanto para a amostra de refratário novo, bem como para as amostras de resíduo analisadas, os óxidos majoritários são: MgO, Al2O3 e CaO e há pouca diferença na composição das amostras de resíduo analisadas. A presença dos óxidos de cálcio e óxido de ferro nas amostras de resíduo pode ser atribuída a contaminação por escória e minério de ferro, respectivamente, uma vez que estes resíduos são oriundos de aciarias. E, também, por alguma contaminação das matérias primas utilizadas na produção do refratário, já que são de uso industrial. Já o óxido de silício pode estar relacionado ao fato de que o material estava depositado em pátio aberto sobre solo arenoso, o que favorece a presença desse constituinte.

Foram realizadas 3 sínteses com o objetivo de entender as variáveis que influenciam na formação do carbeto. Conclui-se que as modificações das rotas de síntese caminharam no sentido da maior produção do carbeto de alumínio. Para atingir este objetivo foi necessário reduzir a quantidade de oxigênio no forno e, também, evitar a presença do periclásio (MgO) que leva à formação da fase espinélio de óxido de magnésio e alumínio (síntese 1 e 2). Além disso, o uso do premix contendo alumínio em pó e óxido de alumínio, negro de fumo, atmosfera redutora e temperatura máxima de 1400 °C (síntese 3) permitiram obter a fase de carbeto de alumínio como fase majoritária. Assim, a síntese 3 apresentou as melhores condições, das três rotas avaliadas, para a obtenção da fase carbeto de alumínio.

Através das técnicas de fluorescência de raios-X, perda ao fogo, DRX foi possível identificar as fases formadas em cada síntese realizada. A cristalização do carbeto de alumínio na morfologia hexagonal foi confirmada pelas imagens de MEV. Além disso, a espectroscopia Raman foi uma técnica importante para confirmar a

formação do carbeto de alumínio no material obtido na síntese 3. Através desta técnica foi possível também a identificação das fases coríndon e carbono obtidos no material da síntese 3.

O ensaio de decomposição do carbeto de alumínio mostrou que a partir do 5º dia, os picos do difratograma já começaram a reduzir, o que pode ser indicativo do início da reação de decomposição do carbeto. No 18º dia, além de uma redução ainda maior dos picos do difratograma, surgem novos picos no difratograma correspondentes a uma nova fase identificada como sendo hidróxido de alumínio. Após o 43º dia do ensaio de degradação, ocorre uma grande mudança do difratograma sugerindo estágio avançado de degradação do carbeto. Os resultados de TG corroboraram os resultados obtidos no DRX, visto que as curvas de TG da amostra de 0 dias e 69 dias são diferentes, indicando uma importante mudança na estrutura do material ao longo do ensaio de degradação.

Os resultados deste trabalho indicam que os resíduos refratários de MgO-C têm grande potencial para serem utilizados como matéria prima secundária na produção de novos refratários, desde que haja controle e tratamento para a decomposição do Al_4C_3 presente. O desafio no âmbito industrial para realizar a decomposição do carbeto de alumínio é mecanizar o processo para uma maior produtividade, reduzir o tempo de processamento e espaço físico demandado para o processo.

Os resultados deste trabalho de pesquisa poderão colaborar de forma significativa para a redução de resíduos sólidos refratários destinados a aterros industriais, redução do custo de produção industrial de materiais refratários, e, assim, contribuir com a redução na emissão de dióxido de carbono (CO_2) e da pegada de carbono. Este projeto tem seus objetivos bem alinhados com o ODS (Objetivos de Desenvolvimento Sustentável) 9 Indústria, Inovação e Infraestruturas e o ODS 12 Produção e Consumo Sustentáveis e é um trabalho que se enquadra no nível 2 de Produção Mais Limpa: reciclagem interna.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

I. Dar continuidade no estudo de decomposição do carbeto de alumínio utilizando o pH levemente básico e/ou com o aumento da temperatura, por exemplo, utilizando-se uma autoclave conforme mencionado na literatura, com o objetivo de acelerar a velocidade do processo de decomposição. Segundo alguns pesquisadores, o estudo da decomposição do carbeto de alumínio por hidrólise pode ser realizado variando-se o pH, tempo de exposição à umidade e a temperatura do meio. A hidrólise do carbeto de alumínio pode ser favorecida em solução alcalina, ou seja, com adição de base, favorecendo assim a formação do hidróxido de alumínio em pH superior a 7 (LU *et.al*., 2018; NÝBLOVÁ *et al*.,2018).

II. Realizar estudo da decomposição do carbeto de alumínio com variação de temperatura. Geralmente, os ensaios de decomposição do carbeto de alumínio são realizados a temperatura ambiente. Mas com o aumento da temperatura de hidratação, espera-se que haja aceleração do processo (LU *et.al*, 2018). Com essa informação, propõe-se variar a temperatura do meio, usando um banho termostático ou um sistema de aquecimento, para avaliar a velocidade da decomposição e determinar a entalpia da reação.

III. Realizar estudo para captação do metano, que é um subproduto da reação de hidrólise do carbeto de alumínio.

8. REFERÊNCIAS

AHAN, Georgina. Modeling of Heat Transfer in LDConverter (BOF) Lining. 2012.

ANDRADE, Ângela Leão; DOMINGUES, Rosana Zacarias. Cerâmicas bioativas: estado da arte. **Química Nova**, v. 29, p. 100-104, 2006.

ANDRADE, Douglas Henrique de. Gestão de resíduos sólidos siderúrgicos estudo de caso: Gerdau Aços Longos SA unidade Barão de Cocais MG. 2022.

ANTONIASSI, Juliana Lívi; CONTESSOTTO, Renato; KAHN, Henrique. Classificação de domínios mineralógicos em depósito de níquel por DRX cluster analysis em apoio à geometalurgia. **ENTMME: Livro de resumos**, 2015.

AUAD, M. V. Capítulo 10 - Refratário para convertedor LD. In: BARÃO, C. D. (Coord.). Aciaria a Oxigênio - Curso da ABM. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metais e Materiais, 2011. p. 485-535.

AUAD, Marcos Venturoli. Desenvolvimento de modelo para cálculo de adições no processo de Slag Splashing E Slag Coating de um Basic Oxygen Furnace (BOF). 2018. Disponivel em : < http://hdl.handle.net/1843/BUBD-AYLN9T>. Acesso em: 30 de junho de 2023.

BALABA, Nayara et al. A versatilidade da Periclase (MgO) no tratamento de água residuária contendo cromo e seu reuso como pigmentos inorgânicos. 2021.

BARBIERI, José Carlos. **Desenvolvimento sustentável: das origens à Agenda 2030**. Editora Vozes, 2020.

BEYSSAC, Olivier *et al*. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 10, p. 2267-2276, 2003.

BRASIL MINERAL. Reciclagem de refratários reduz emissões de CO2. 2023. Disponível em:<https://www.brasilmineral.com.br/noticias/reciclagem-de-refratarios-reduz-emissoes-de-co2>. Acesso em: 25 de abril de 2023.

BRASIL MINERAL. RHI Magnesita reaproveita 30 mil t de resíduos refratários. Disponível em:< https://www.brasilmineral.com.br/noticias/rhi-magnesita-reaproveita-30-mil-t-de-residuos-refratarios>. Acesso em: 01 de abril de 2024.

CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 9ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CHUNG, Frank H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 7, n. 6, p. 519-525, 1974.

CONNOLLY, J.R. **Introduction to Quantitative X-Ray Diffraction Methods**, *Introduction to X-ray Powder Diffraction*, 2012.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. ***Elements of X-Ray Diffraction***. 3. ed. Pearson Education Limited, 2014. 649 p.

DA SILVA, R. D. S.; BRAGANÇA, S. R. Avaliação de reutilização de resíduos de tijolos refratários MgO-C em massas refratárias secas. Anais**. 56° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, 2012.

DE OLIVEIRA SILVA, E. C. *et a*l. **Fabricação e caracterização da liga de alumínio AA7009 através de técnicas de metalurgia do pó**. *Manufacturing and characterization of aluminum alloy AA7009 processed by powder metallurgy techniqu*es, 2021.

DE PAULO, Jaqueline Martins *et a*l. RECICLAGEM DE MATERIAIS REFRATÁRIOS EM MASSAS BÁSICAS E SUAS CONTRIBUIÇÕES PARA UM FUTURO SUSTENTÁVEL. 2022. Disponível em: < http://www.alafar.org/papers/2022/34-Paulo.pdf>. Acesso em:15 de julho de 2023.

DENG Z.H*. et al*. Investigação sobre concretos agregados reciclados expostos à alta temperatura por testes compressivos biaxiais. ***Construction and Building Materials***, v. 244, 2020.

DIESTE, Marcos *et al*. The relationship between lean and environmental performance: Practices and measures. **Journal of Cleaner Production**, v. 224, p. 120-131, 2019.

DOS ANJOS, FRANK WEBSTON PONTES. Caracterização e Otimização da Escória de um Forno Elétrico A Arco. **Trabalho de Conclusão de Curso, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, 73p**, 2010.

ESTEVES, Évelyn dos Santos Jardim et al. Gestão ambiental com enfoque nas oportunidades de produção mais limpa no transporte e armazenamento de granéis sólidos no Porto de Aratu. 2023.

FUNDAÇÃO ELLEN MACARTHUR. **Rumo à economia circular. Vol.2: Oportunidades para o setor de bens de consumo**, 2013.

GHISELLINI, Patrizia; CIALANI, Catia; ULGIATI, Sergio. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. **Journal of Cleaner production**, v. 114, p. 11-32, 2016.

GOMES, Kalyanne Keyly Pereira; DE SOUZA, Carlson Pereira. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARBETO DE MOLIBDÊNIO NANOESTRUTURADO. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, p. 12, 2022.

HEERA, V. et al. Phase formation due to high dose aluminum implantation into silicon carbide. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 1, p. 78-85, 2000. Disponível em:<https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/87/1/78/368289/Phase-formation-due-to-high-dose-aluminum?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 16 de abril de 2023.

IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração. **RHI Magnesita bate recorde no uso de recicláveis para a produção de refratários**. Contagem, 21 set. 2021. Disponível em: https://ibram.org.br/noticia/rhi-magnesita-bate-recorde-no-uso-de-reciclaveis-para-a-producao-de-refratarios/. Acesso em: 17 maio 2022.

ISHIDA, H. K. *et al*. **Análise da Eficiência Energética em Segmentos Industriais Selecionados. Segmento Cerâmica**. Qualitec-Applus, 2018. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-314/topico-407/Apresenta%C3%A7%C3%A3o%20TR17%20SiteEPE.pdf>. Acesso em: 01 de julho de 2023

J JAHAN, Georgina. Modeling of Heat Transfer in LDConverter (BOF) Lining. 2012.

KENNEDY, Jennifer L.; DRYSDALE, Timothy D.; GREGORY, Duncan H. Rapid, energy-efficient synthesis of the layered carbide, Al 4 C 3. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 285-290, 2015.

KHODABANDEH, Erfan et al. Parametric study of heat transfer in an electric arc furnace and cooling system. **Applied Thermal Engineering**, v. 123, p. 1190-1200, 2017.

KIRCHHERR, Julian; REIKE, Denise; HEKKERT, Marko. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. **Resources, conservation and recycling**, v. 127, p. 221-232, 2017.

KULBIEDA, Felipe Righo. Avaliação do potencial de reciclo do resíduo refratário MgO-C no processo de refino primário de uma aciaria elétrica. 2016. Disponível em :< https://lume.ufrgs.br/handle/10183/158236>. Acesso em: 05 de maio de 2023.

LACEY, P.; RUTQVIST, Jakob. Waste to Wealth. The circular economy advantage. 2015.

LEITE, Frederico Concon; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de panelas de aço. **Cerâmica**, v. 60, p. 348-365, 2014.

LEITE, Frederico; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de panelas de aço. Cerâmica, v. 60, n. 355, p. 348-365, 2014.

LI, Jiuqiang et al. Low-temperature synthesis of aluminium carbide. **ISIJ international**, v. 51, n. 6, p. 870-877, 2011.

LIU, Yu et al. Role of graphite on the corrosion resistance improvement of MgO–C bricks to MnO-rich slag. **Ceramics International**, v. 46, n. 6, p. 7517-7522, 2020.

LU, Yufei et al. Aluminum carbide hydrolysis induced degradation of thermal conductivity and tensile strength in diamond/aluminum composite. **Journal of Composite Materials**, v. 52, n. 20, 2018. Disponível em:<https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998317752504>. Acesso em: 05 de abril de 2024.

LUDWIG, Maciej et al. Recycled magnesia-carbon aggregate as the component of new type of MgO-C refractories. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121912, 2021.

LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 334-344, 2007.

MACHADO, Derik Tilly. Síntese e caracterização de nanopartículas de carbetos metálicos (Fe, Co, Ni, Mo, W) e seus materiais híbridos com óxido de grafeno reduzido via decomposição térmica mediada por oleilamina. 2021.

MATOS, Werner Arêdes. Desfosforação em convertedores do tipo LD: uma análise via termodinâmica computacional e modelagem do processo. 2023.

MAZZIONI, Sady *et al*. Reflexos das práticas ESG e da adesão aos ODS na reputação corporativa e no valor de mercado. **Revista Gestão Organizacional**, v. 16, n. 3, p. 59-77, 2023.

MOHAMMADNEZHAD, Gholamhossein et al. In-situ preparation of novel composites of PMMA and Aluminum Carbide (Al4C3), investigation of thermal behavior and mechanical strength. **Journal of Polymer Research**, v. 31, n. 2, p. 24, 2024.

MORAES, Matheus Naves *et al*. Desafios Técnicos no Processamento de Reciclados. In: **42nd Alafar Conference Proceedings. Foz do Iguacu, Brazil**. 2022.

MORAN, Colton M. *et al*. Synthesis and characterization of aluminum carbide-derived carbon with residual aluminum-based nanoparticles. **Carbon**, v. 114, p. 482-495, 2017.

MOURÃO, Marcelo, *et al*. **Introdução à Siderurgia**. 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2011.

NANDI, Santosh; HERVANI, Aref A.; HELMS, Marilyn M. Circular economy business models—supply chain perspectives. **IEEE Engineering Management Review**, v. 48, n. 2, p. 193-201, 2020.

NEDOCHETKO, Ana Paula Fonseca dos Santos; TOFFOLI, Samuel Márcio. **Refratários ao carbono para siderurgia-uma breve revisão**. Revista Acadêmica - Ensino de Ciências e Tecnologias, v. fe 2019, n. 4, 2019.

NIEDERMAYER, Stefan; ELLERSDORFER, Markus. Combination of Autoclave Treatment and NDIR Process Analytics for Quantification of Aluminum Carbide in Powdery Samples. **Analytica**, v. 3, n. 1, p. 106-119, 2022.

NÝBLOVÁ, Daniela et al. Degradation of Al 4 C 3 Due to Atmospheric Humidity. **JOM**, v. 70, p. 2378-2384, 2018.Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-018-3053-3>. Acesso em: 03 de junho de 2023.

OLIVEIRA, Rafael Luiz Galvão; RODRIGUES, João Paulo; PEREIRA, João Miguel. Aplicações industriais de cerâmicas refratárias: Estado da arte. 2018.

OLIVEIRA, Tiago de Abreu. Síntese, caracterização e sinterização do espinélio MgAl2O4 obtido via método sol-gel. 2022.

PALACIO, Mariana Giacomini et al. **Aplicações do carbono: a relevância do grafite no setor industrial**. ETIC-Encontro de Iniciação Científica-ISSN 21-76-8498, v. 16, n. 16, 2020.

PEREIRA, Luis. **Estudo comparativo da corrosão de agregados de MgO, com diferentes microestruturas e purezas, por escória de aciaria LD**. Lorena, 2019. Disponível em:< https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-28052019-145444/en.php>. Acesso em: 15 de janeiro de 2023.

PHAN, Thi Minh Diep. **Internal characteristics, chemical compounds and spectroscopy of sapphire as singles crystals**. 2015. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

RAT'KO, A. I.; ROMANENKOV, V. E.; BOLOTNIKOVA, E. V.; KRUPEN'KINA, Z. V. Hydrothermal synthesis of porous Al2O3/Al metal ceramics: III. Effect of termal dehyration of bayerite on the formation of a porous Al2O3/Al composite. **Kinetic and Catalysis**, v. 45, n. 1, p. 156-163, 2004.

ROSSI, Monica; ROSSINI, Matteo; TERZI, Sergio (Ed.). **Proceedings of the 6th European Lean Educator Conference: ELEC 2019**. Cham: Springer Nature, 2020

ROUTSCHKA, Gerald; WUTHNOW, Hartmut. **Handbook of Refractory Materials**. 4. ed. Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2012.

SADO, Sebastian et al. Current State of Application of Machine Learning for Investigation of MgO-C Refractories: **A Review. *Materials***, v. 16, n. 23, p. 7396, 2023.

SCHRIPPE, P.; RIBEIRO, J. L. D. Critérios preponderantes para a definição de sustentabilidade corporativa baseada em empresas sustentáveis brasileiras. ***Journal of Cleaner Production***, v. 209, p. 10-19, 2019.

SILVA, R. Diego S. **Avaliação do Potencial de Reutilização de Resíduos Refratários em Massas Refratárias**. 2011. 31 f. Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2011.

SNYDER, R. L. **The Use of Reference Intensity Ratios in X-Ray Quantitative Analysis**. *Powder Diffraction*, v. 7, n. 4, p. 186-193, 1992.

VITOR, Pedro Augusto Machado et al. Preparação e caracterização de espinélio MgAl2O4 nanoestruturado através de síntese por combustão em solução. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 230-236, 2016.

WANG, W. *et al*. Role of graphite on the corrosion resistance improvement of MgO–C bricks to MnO-rich slag. **Ceramics International**. v. 28, 2019

WICHER, Pavel; ZAPLETAL, František; LENORT, Radim. Sustainability performance assessment of industrial corporation using Fuzzy Analytic Network Process. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, p. 118-132, 2019.

WORLD REFRACTORIES ASSOCIATION (WRA). **Annual Report**. Brussels: World Refractories Association (WRA), 2018. Versão online. Disponível em: https://www.worldrefractories.org/. Acesso em: 15 de fevereiro de 2022.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Spinel-containing refractories. **Mechanical engineering-new york and basel-marcel dekker then crc press/taylor and francis**, v. 178, p. 215 - 157, 2004.

ZUANAZZI, José Angelo S.; MAYORGA, Paulo. Fitoprodutos e desenvolvimento econômico. **Química nova**, v. 33, p. 1421-1428, 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE A - IMAGEM FOTOGRÁFICA DO MATERIAL OBTIDO NA SÍNTESE 1 APÓS A QUEIMA EM ATMOSFERA OXIDANTE. OBSERVA-SE A FORMAÇÃO DE UM MATERIAL DE COLORAÇÃO ACINZENTADA (CINZA CLARO).

FIGURA 29 - AMOSTRA DO MATERIAL OBTIDO NA SÍNTESE 1 APÓS A QUEIMA: (A) AMOSTRA COMPACTADA (B) AMOSTRA APÓS A COMPACTAÇÃO

(a) (b)

APÊNDICE B - REGISTRO FOTOGRÁFICO DA AMOSTRA DA SÍNTESE 2 APÓS A COMPACTAÇÃO A APÓS A SECAGEM A 180 ºC - FIGURA 30- AMOSTRA APÓS MISTURA DAS MATÉRIAS-PRIMAS E COMPACTAÇÃO NA FORMA DE PASTILHA. (A) ANTES DA SECAGEM; (B) APÓS SECAGEM A 180 ºC POR 5 HORAS

(a) (b)

APÊNDICE C - REGISTRO FOTOGRÁFICO DA AMOSTRA DA SÍNTESE 2 APÓS A QUEIMA E COMINUÍDA. - FIGURA 31 – AMOSTRA DO MATERIAL OBTIDO NA SÍNTESE 2 APÓS A QUEIMA: (A) AMOSTRA COMPACTADA (B) AMOSTRA APÓS A COMPACTAÇÃO

(a) (b)

APÊNDICE E - REGISTRO FOTOGRÁFICO DA PESAGEM DAS MATÉRIAS PRIMAS NA SÍNTESE 3– PESAGEM DAS MATÉRIAS PRIMAS NA SÍNTESE 3: (A) PESAGEM DO PREMIX (B) ADIÇÃO DE NEGRO DE FUMO (C) ADIÇÃO DE RESINA

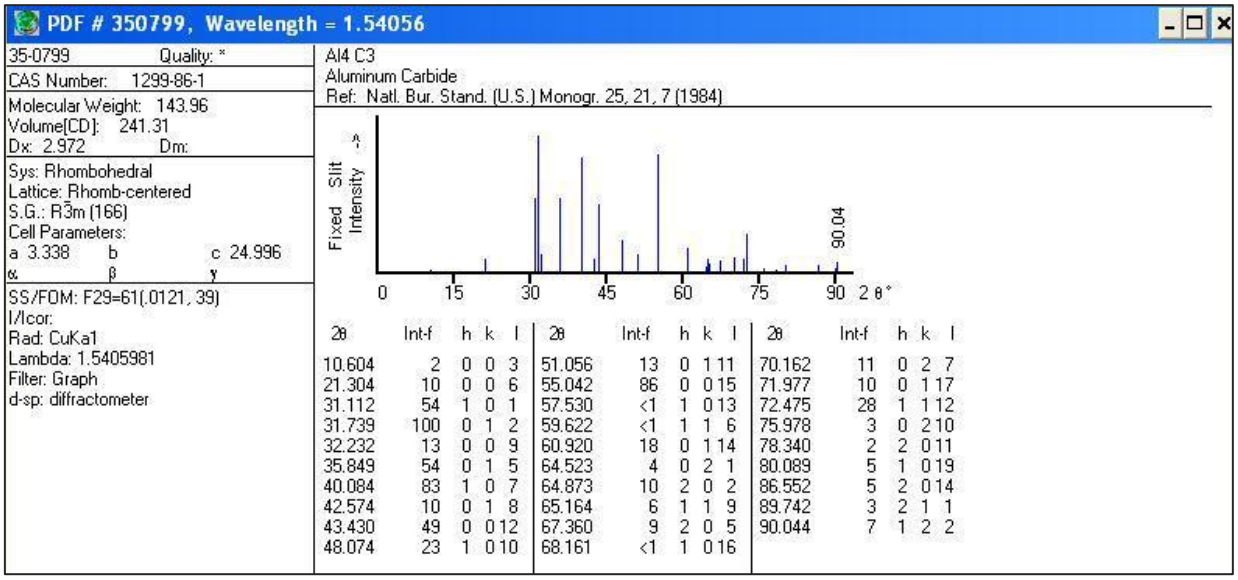
(a) (b) (c)

APÊNDICE F - REGISTRO FOTOGRÁFICO DA AMOSTRA DA SÍNTESE 3 LOGO APÓS A MISTURA DAS MATÉRIAS-PRIMAS E COMPACTAÇÃO. – AMOSTRA DA SÍNTESE 3 APÓS A CONFORMAÇÃO

APÊNDICE G - REGISTRO FOTOGRÁFICO DA AMOSTRA DA SÍNTESE 3 APÓS A QUEIMA. - AMOSTRA DO MATERIAL OBTIDO NA SÍNTESE 3 APÓS A QUEIMA

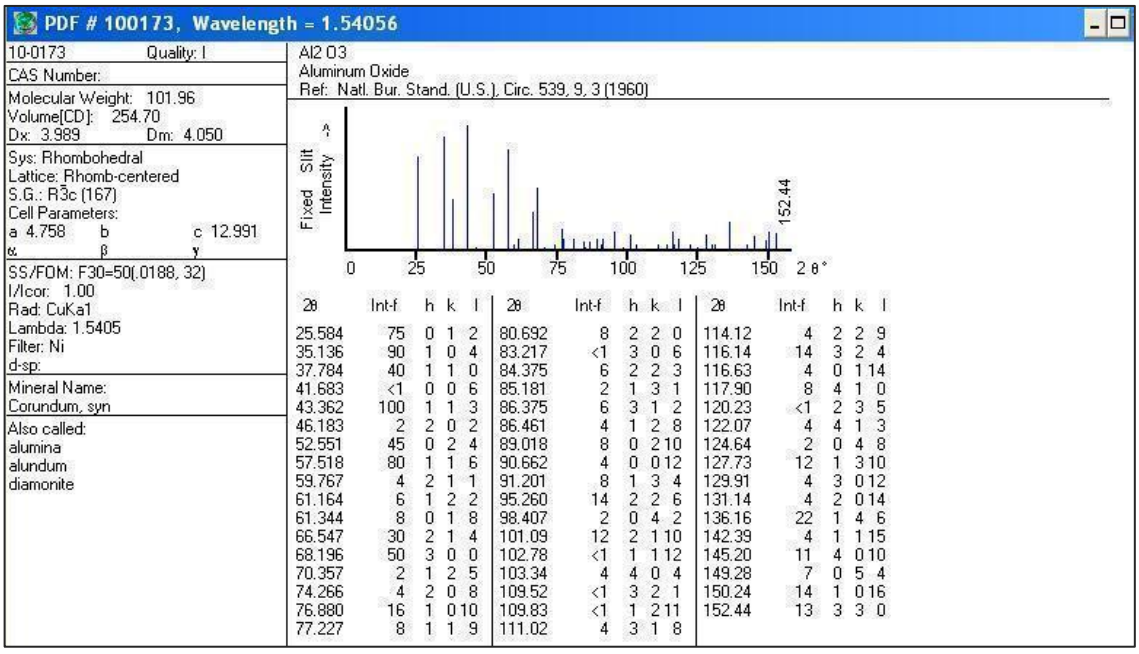
ANEXOS

ANEXO A - FICHAS CRISTALOGRÁFICAS - PARÂMETROS DE DIFRAÇÃO DO BANCO DE DADOS PDF 02 (INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA – ICDD, 2003) -CARTA DO CARBETO DE ALUMÍNIO



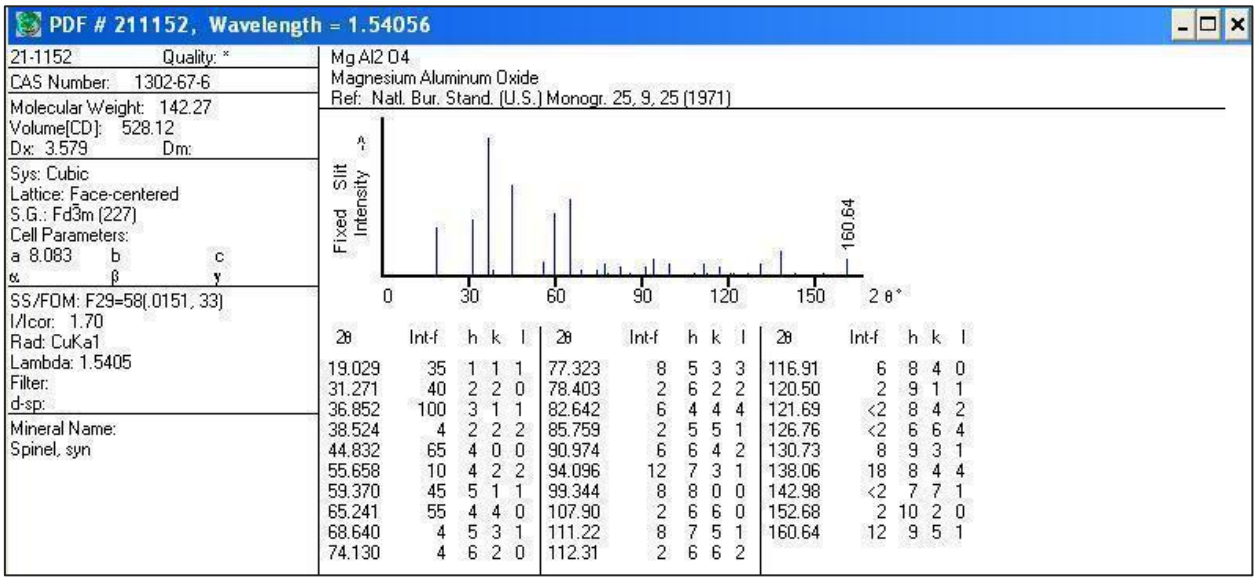
Fonte: ICDD, 2003

ANEXO B – CARTA DO CORÍNDON ALUMINA



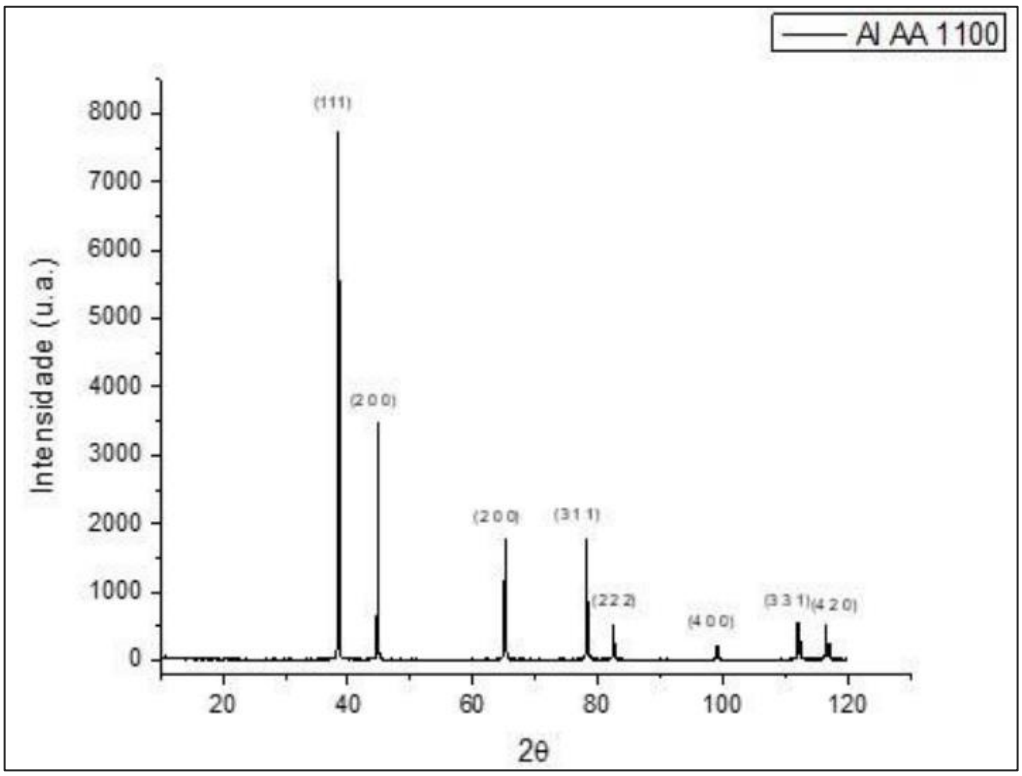
Fonte: ICDD, 2003

ANEXO C – CARTA DO ESPINÉLIO DE ÓXIDO DUPLO DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO



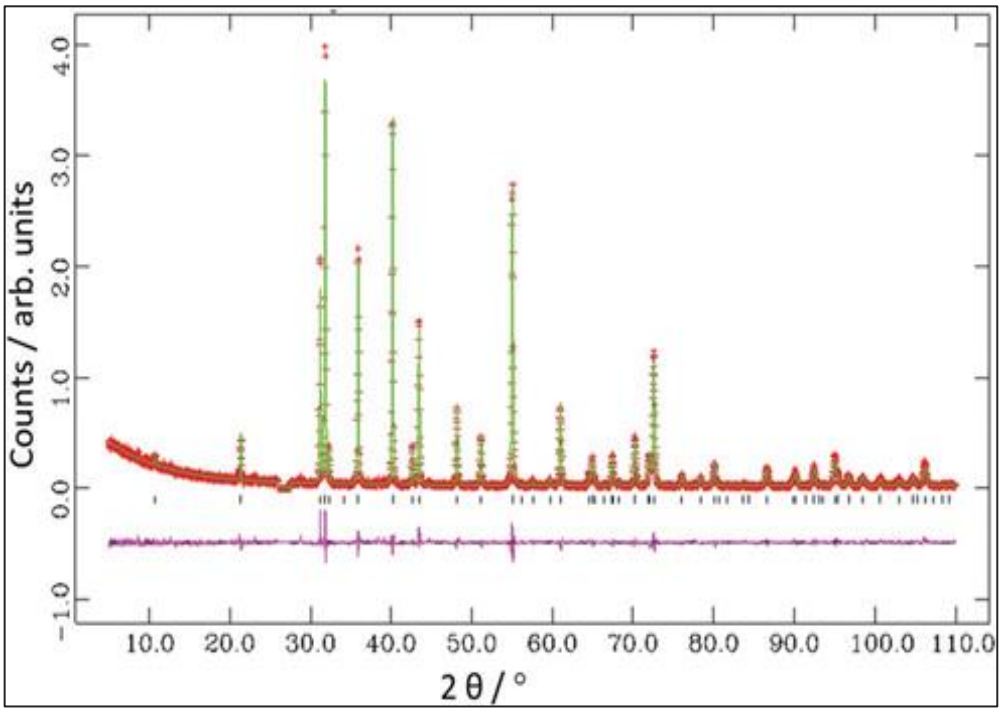
Fonte: ICDD, 2003

ANEXO D - DIFRATOGRAMA DO ALUMÍNIO - DIFRATOGRAMA CARACTERÍSTICO DO ALUMÍNIO



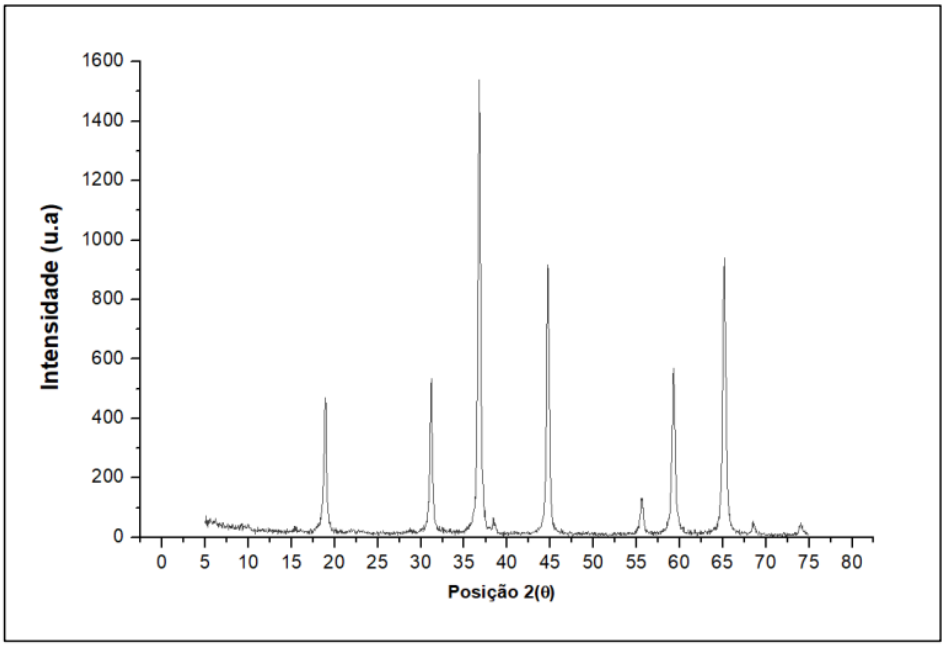
Fonte: SILVA *et al.* (2021)

ANEXO E - DIFRATOGRAMA DE REFERÊNCIA DOS COMPOSTOS ANALISADOS NESSE TRABALHO – DIFRATOGRAMA DO CARBETO DE ALUMÍNIO



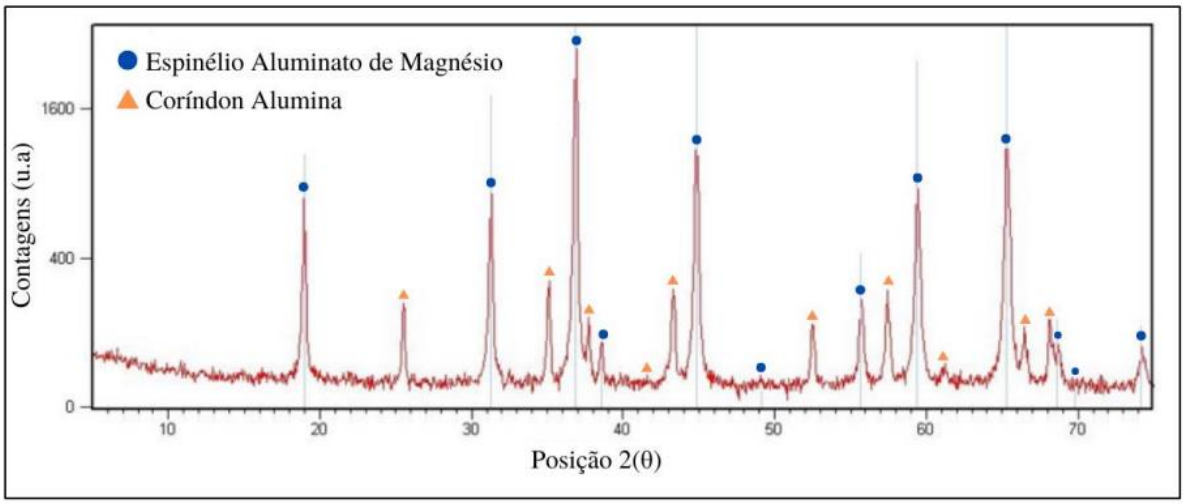
Fonte: KENNEDY *et al*. (2015)

ANEXO F – DRX DO ESPINÉLIO MA SINTETIZADO VIA SOL-GEL CALCINADO A 1000 ºC



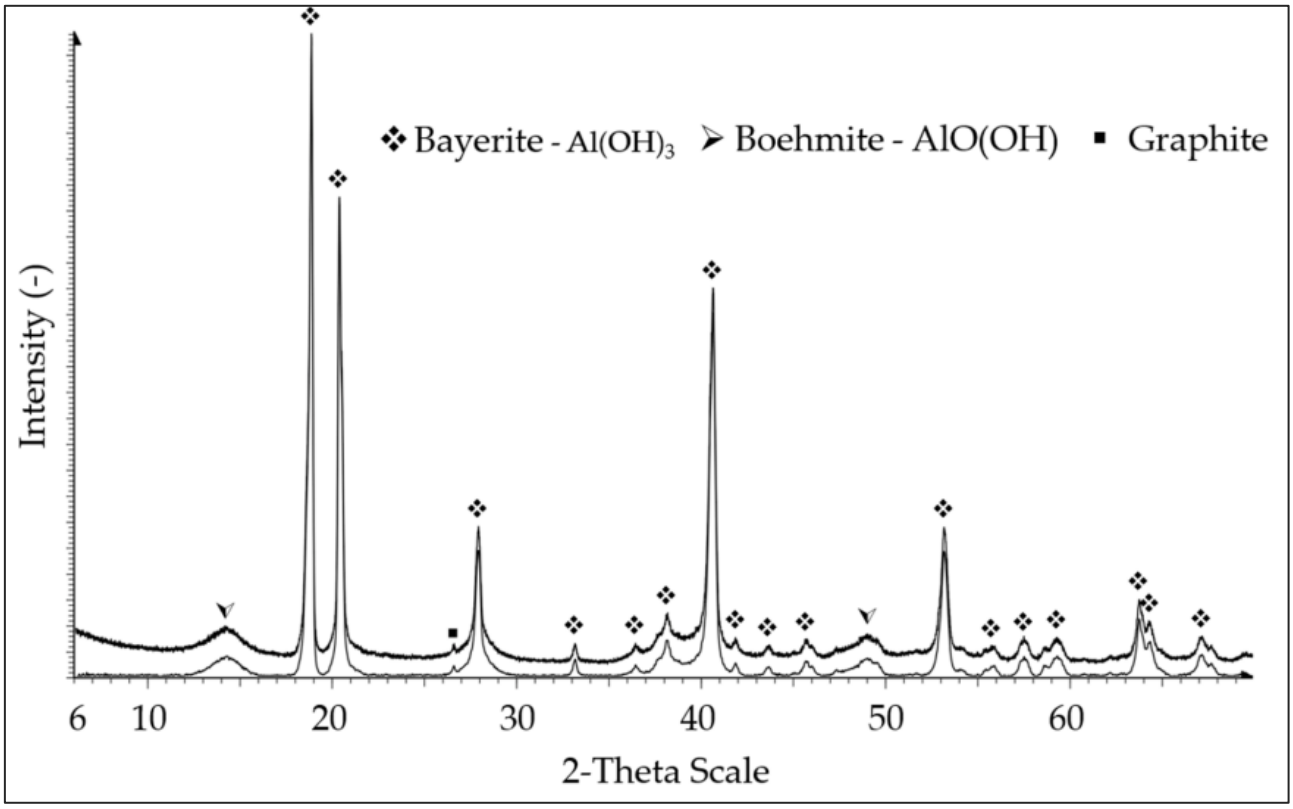
Fonte: OLIVEIRA (2022)

ANEXO G – DIFRATOGRAMA DO ESPINÉLIO MA COM FORMAÇÃO DE UMA FASE SECUNDÁRIA DE CORÍNDON ALUMINA



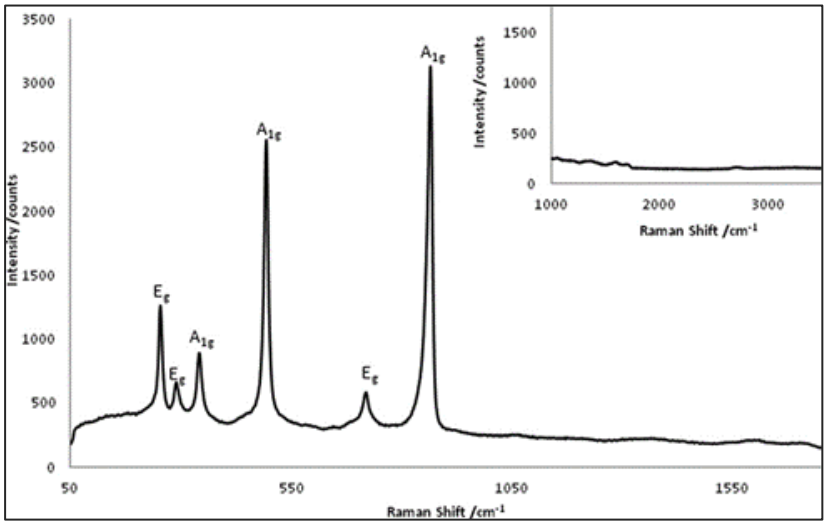
Fonte: OLIVEIRA (2022)

ANEXO H - DRX DO MATERIAL FORMADO NA DECOMPOSIÇÃO DO CARBETO DE ALUMÍNIO POR HIDRÓLISE PELO PERÍODO DE 4 HORAS À 70 ºC



Fonte: (NIEDERMAYER *et al*., 2022)

ANEXO I - ESPECTRO RAMAN DO CARBETO DE ALUMÍNIO DE REFERÊNCIA – ESPECTRO RAMAN DE AL_4C_3 MOSTRANDO AS 6 LINHAS CARACTERÍSTICAS DO CARBETO



Fonte: KENNEDY *et al*. (2015)