

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ISABELA CALIENTO SEIXAS

Sílica coloidal aniônica como agente ligante para suspensões moldáveis de
alumina calcinada

São Carlos
2023

ISABELA CALIENTO SEIXAS

Sílica coloidal aniônica como agente ligante para suspensões moldáveis de alumina calcinada

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheira de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Salomão

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C 457s	Caliento Seixas, Isabela Sílica coloidal aniônica como agente ligante para suspensões moldáveis de alumina calcinada / Isabela Caliento Seixas; orientador Rafael Salomão. São Carlos, 2023. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023. 1. Sílica. 2. Refratários. 3. Monolíticos. 4. Ligantes. I. Título.
-----------	---

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: Isabela Caliento Seixas
Título do TCC / Title: Sílica coloidal aniônica como agente ligante para suspensões moldáveis de alumina calcinada
Data de defesa / Date: 15/12/2023

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professor Rafael Salomão (orientador)	APROVADO
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Professor Bruno Luís Daminelli	APROVADO
Instituição / Affiliation: IAU -	
Doutor Leandro Fernandes	APROVADO
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	

Presidente da Banca / Chair of the Examining Committee



Professor Rafael Salomão

AGRADECIMENTOS

À medida que concluo este trabalho, meu coração transborda de gratidão por aqueles que contribuíram para tornar esta jornada possível e enriquecedora.

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP), expresso minha gratidão pela oportunidade única de realizar minha formação e conduzir minha pesquisa. A EESC proporcionou um ambiente enriquecedor, repleto de desafios e aprendizados, que contribuíram significativamente para minha formação acadêmica.

Ao Professor Dr. Rafael Salomão, meu orientador exemplar, dedico um agradecimento especial. Sua orientação cuidadosa e dedicada foi além das expectativas, proporcionando uma introdução marcante na área acadêmica e no campo das cerâmicas. Além de ser um notável professor, reconheço sua contribuição como amigo, tornando minha jornada acadêmica mais leve e enriquecedora. Seu exemplo e amizade foram cruciais para meu crescimento pessoal e profissional, e agradeço por sua paciência, apoio e inspiração. Você me ensinou muito sobre resiliência e perseverança que são coisas que vou levar comigo para qualquer trajetória da vida.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da USP, meu agradecimento pela excelente infraestrutura oferecida. A qualidade das instalações, laboratórios e recursos disponíveis foi essencial para o desenvolvimento desta pesquisa, permitindo a realização de experimentos e análises fundamentais para o trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro por meio da bolsa de iniciação científica (2021-1108). À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio ao projeto (processo 2010/1927-1). O suporte dessas instituições foi vital para a realização desta pesquisa, possibilitando a aquisição de materiais, equipamentos e participação em eventos acadêmicos.

A Almatís (Brasil e EUA) pelas amostras de alumina calcinada, a Elfusa Geral de Eletrofusão (Brasil) pelo cimento de aluminato de cálcio e a Nouryon (Brasil) pela sílica coloidal, a doação dessas matérias primas foi essencial para a realização desta pesquisa.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais, Pedro, João e Denilson, meu reconhecimento pelo constante auxílio ao longo de minha formação acadêmica, especialmente durante minha iniciação científica.

Ao Dr. Leandro Fernandes, agradeço pelo suporte valioso nas análises dos ensaios e na utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Sua orientação foi fundamental para a interpretação dos resultados.

À Ana Carolina Figueiredo Prado, Crislayne Andreto e Ana Caroline Batista Pires, doutorandas que estiveram ao meu lado durante toda a iniciação científica, agradeço pela parceria, pelo apoio na pesquisa e pela amizade. Sua presença foi enriquecedora, agradeço por compartilharem suas experiências e conhecimentos.

Meu profundo agradecimento aos meus colegas de curso que, ao longo do tempo, não apenas se tornaram meus grandes amigos, mas também foram companheiros inseparáveis nesse percurso. Matheus de Carli e Marcelo Valerio, agradeço sinceramente por todas as risadas compartilhadas, pelas noites trabalhando e estudando, e por enfrentarmos juntos os estresses da vida universitária.

Minha companheira de apartamento, Laura Scrideli, obrigada por cada palavra de encorajamento e por ser uma parceira inestimável nas boas e más horas. Sua companhia tornou cada desafio mais leve e cada conquista mais significativa, principalmente devido a situação pandêmica que passamos juntas. Agradeço por ser uma amiga leal e uma parte valiosa da minha formação pessoal.

Gostaria de expressar meu agradecimento ao Marcelo Dominguez e a Marion Gutierrez. Mesmo com a distância de quilômetros, a presença contínua e apoio foram alicerces essenciais ao longo de toda a minha graduação. A amizade de vocês ultrapassou as barreiras físicas, e a prontidão em permanecer ao meu lado, mesmo à distância, representou um suporte inestimável. Seja por meio de palavras de estímulo, conselhos valiosos, reflexões sobre a vida ou momentos descontraídos que aliviaram as pressões acadêmicas, vocês desempenharam um papel crucial nesta jornada.

À minha amiga de fralda, Ligia Conti, muito obrigada pela tua constante presença ao longo do tempo. Especialmente, quero agradecer por crescer junto comigo. Sou muito grata por todos os momentos de felicidade, apoio e aprendizados que compartilhamos.

À minha família de intercâmbio, que me recebeu de braços abertos e enriqueceu minha visão de mundo: meu segundo pai, Mathias Nunes, um modelo profissional a ser seguido, e minha segunda mãe, Erika Nunes, uma amiga e incentivadora, que me ajudou em um dos momentos mais difíceis que passei até o momento e que me encorajou a seguir meus sonhos.

Aos meus tios, Leandro e Lorenzo Caliento, exemplos notáveis de dedicação e excelência, expresso minha profunda gratidão. Foi sob a orientação de vocês que trilhei o caminho que me conduziu até a EESC, onde pude seguir seus passos e, ao mesmo tempo, construir meu próprio legado. Suas orientações e valores moldaram não apenas minha jornada acadêmica, mas também a maneira como enfrento os desafios e busco a excelência em cada empreendimento. Sou imensamente grata pela inspiração e suporte que vocês proporcionaram.

Aos meus amados avós, Maria Cristina Caliento, Marisa Heredia, Luiz Carlos Caliento e Luís Filipe Seixas, expresso a minha profunda gratidão. O carinho, as histórias compartilhadas e os valores transmitidos moldaram a pessoa que me tornei. Cada gesto e ensinamento de vocês ficarão guardados para sempre no meu coração.

Aos meus pais, que constituí o meu inabalável suporte, dedico o mais profundo e caloroso agradecimento, cujo amor e sacrifício foram a força motriz por trás de cada uma das minhas realizações, expresso minha sincera gratidão. Obrigada por todos os esforços e dedicação à nossa família. Agradeço por sempre acreditarem em mim e por ultrapassarem limites para viabilizar a concretização de todos os meus sonhos. Ao meu irmão, minha constante fonte de inspiração e companheirismo, dedico minha eterna gratidão. Estou entusiasmada para testemunhar o futuro brilhante que se desenha para você.

Este trabalho é também de vocês e para vocês. As lições aprendidas, os valores compartilhados e cada expressão de apoio são parte integral deste marco em minha vida. Com profundo apreço, guardo cada contribuição no meu coração, prometendo honrá-las em minha carreira futura. Muito obrigada.

RESUMO

SEIXAS, I. C. **Sílica coloidal aniônica como agente ligante para suspensões moldáveis de alumina calcinada.** 2023. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

As cerâmicas refratárias são insumos essenciais na indústria de base, resistindo a condições severas de temperatura e solicitações termomecânicas e mantendo estabilidade microestrutural por longos períodos. Atualmente, avalia-se seu desempenho também pelo impacto ambiental, buscando alternativas mais sustentáveis devido ao alto consumo energético na fabricação tradicional. A eficiência energética na produção e instalação destes materiais reduz a pegada de carbono e os custos operacionais, melhorando a segurança energética e diminuindo a dependência de combustíveis fósseis. A indústria respondeu a essas demandas com inovações no projeto e composição, como as cerâmicas refratárias monolíticas, utilizando-as no lugar de refratários pré-moldados tradicionais. Estes materiais apresentam vantagens como a não necessidade de sinterização prévia, ausência de juntas de dilatação, resistência a penetração de escórias, e adaptabilidade a diferentes formatos, simplificando a instalação e manutenção, além de permitirem processamento em temperaturas mais baixas. Um ponto que ainda requer aprimoramento é a substituição dos ligantes hidráulicos tradicionais (cimento de aluminato de cálcio e alumina hidratável) por outros de maior eficiência, reprodutibilidade e emissão de CO_2 por tonelada de material consumido. Na última década, as dispersões aquosas de sílica coloidal têm sido estudadas com maior interesse para essa aplicação. Este estudo avaliou esses ligantes em relação aos processos de mistura, cura, secagem e sinterização durante o aquecimento inicial. Investigou-se a influência do tamanho das partículas de alumina calcinada nas propriedades mecânicas, e desenvolveram-se estruturas moldáveis a partir de suspensões de alumina e sílica com propriedades auto-ligantes, facilitando o processamento e permitindo sinterização a temperaturas menores. O uso de sílica coloidal como ligante melhorou a eficiência do processo de secagem e as propriedades termomecânicas, em especial, nas temperaturas intermediárias após a secagem e antes da sinterização, reduzindo seu consumo de energia.

Palavras-chave: Sílica. Refratários. Monolíticos. Ligantes.

ABSTRACT

SEIXAS, I. C. **Anionic Colloidal Silica as a Binding Agent for Moldable Suspensions of Calcined Alumina**, 2023. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Refractory ceramics are essential inputs in the foundational industry, withstanding harsh conditions of temperature and thermomechanical stress while maintaining microstructural stability over extended periods of time. Currently, their performance is also assessed in terms of environmental impact, seeking more sustainable alternatives due to the high energy consumption in traditional manufacturing. Energy efficiency in the production and installation of these materials reduces the carbon footprint and operational costs, enhancing energy security and decreasing reliance on fossil fuels. The industry has responded to these demands with innovations in design and composition, such as monolithic refractory ceramics replacing traditional pre-molded refractories. These materials offer advantages such as the absence of expansion joints, resistance to slag penetration, adaptability to various shapes, simplifying installation and maintenance, and allowing processing at lower temperatures. One area that still requires improvement is the replacement of traditional hydraulic binders (calcium aluminate cement and hydratable alumina) with more efficient alternatives in terms of reproducibility and CO₂ emissions per ton of consumed material. Aqueous dispersions of colloidal silica have been studied for this application. This study focused on evaluating these binders concerning mixing processes, curing, drying, and sintering during initial heating. The influence of the particle size of calcined alumina on mechanical properties was investigated, and moldable structures were developed from suspensions of alumina and silica with self-bonding properties, facilitating processing and enabling sintering at lower temperatures. The use of colloidal silica as a binder improved process efficiency and thermomechanical properties, reducing energy consumption during drying.

Keywords: Silica. Refractories. Monolithic. Binders.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diagrama de energia para a reação de hidratação do CAC.....	31
Figura 2: Microestruturas das matérias-primas utilizadas: Alumina calcinada fina (AK), Alumina calcinada grossa (EK), Alumina hidratável (AH).....	37
Figura 3: Amostras moldadas sem ligante após a cura e secagem.....	43
Figura 4: Propriedades físicas do material à verde após a secagem.....	44
Figura 5: Módulo Elástico x Temperatura de Sinterização.....	45
Figura 6: Resistência à Flexão x Temperatura de Sinterização.....	45
Figura 7: Variação dimensional térmica x Temperatura de Sinterização.....	46
Figura 8: Densidade Aparente x Temperatura de Sinterização.....	47
Figura 9: Análise Termogravimétrica.....	48
Figura 10: Módulo Elástico x Temperatura de Sinterização.....	49
Figura 11: Densidade Aparente x Temperatura de Sinterização.....	50
Figura 12: Variação Dimensional Linear Permanente x Temperatura de Sinterização.....	51
Figura 13: Difração de Raios X das amostras de sílica coloidal sinterizadas a 1500°C.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades das Matérias Primas - Primeira Etapa.....	37
Tabela 2: Composição das frações sólidas das amostras testadas – Primeira Etapa.....	38
Tabela 3: Propriedades das Matérias Primas – Segunda Etapa.....	40
Tabela 4: Composição das frações sólidas – Segunda Etapa.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AK	Alumina Calcinação Fina ($\alpha - Al_2O_3$)
AH	Alumina Hidratável ($\rho - Al_2O_3$)
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAC	Cimento de Aluminato de Cálcio ($Ca_3Al_2O_6$)
DAG	Densidade Aparente Geométrica
DRX	Difração de Raio X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
EK	Alumina Calcinação Grossa ($\alpha - Al_2O_3$)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RL	Retração Linear
SC	Sílica Coloidal (SiO_2)
SIMMaC	Grupo de Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos”

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO DESENVOLVIMENTO

A. C. F. PRADO, R. SALOMÃO, I. C. SEIXAS, L. FERNANDES, C. G. ANDRETO. “Avaliação da microestrutura e da utilização de diferentes ligantes hidráulicos, cimento aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH), em cerâmicas porosas à base de alumina”, 65 - 66 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 06 à 09 de Junho 2022, Águas de Lindóia, SP.

A. C. F. PRADO, R. SALOMÃO, I. C. SEIXAS, L. FERNANDES, C. G. ANDRETO. “Review: Utilização de sílica coloidal em cerâmicas refratárias à base de alumina”, 65 - 66 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 06 à 09 de Junho 2022, Águas de Lindóia, SP.

A. C. F. PRADO, C. G. ANDRETO, I. C. SEIXAS, L. FERNANDES, I. S. MARTINATTI, P. R. T. TIBA, R. SALOMÃO. “Microstructural evolution of moldable aluminous ceramics bonded with anionic colloidal silica”, Proceedings of XXI B-MRS Meeting, October 1st-5th 2023, Maceió, Brazil.

A. C. F. PRADO, C. G. ANDRETO, I. C. SEIXAS, L. FERNANDES, I. S. MARTINATTI, P. R. T. TIBA, R. SALOMÃO. “Comparison between hydraulic and colloidal binders in the processing of refractory ceramic suspensions”, Proceedings of XXI B-MRS Meeting, October 1st-5th 2023, Maceió, Brazil.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 Pré-moldados.....	26
2.2 Monolíticos.....	27
2.2.1 Ligantes Hidráulicos.....	28
2.2.1.1 Aluminato de Cálcio (CAC).....	28
2.2.1.2 Alumina Hidratável (AH).....	30
2.2.2 Ligantes Coloidais.....	31
2.2.2.1 Sílica Coloidal.....	31
3 OBJETIVOS.....	35
3.1 Objetivos Primeira Etapa.....	35
3.2 Objetivos Segunda Etapa.....	35
3 METODOLOGIA.....	37
3.1 Metodologia Primeira Etapa.....	37
3.2 Metodologia Segunda Etapa.....	40
4.1 Primeira Etapa.....	43
5 CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas refratárias desempenham um papel fundamental na infraestrutura de processos industriais de base como as indústrias siderúrgica, petroquímica, de cimento, fundição, entre outras, resistindo a condições extremas de altas temperaturas e solicitação termomecânica, mantendo suas propriedades e estabilidade microestrutural [1]. Com a crescente consciência ambiental, o desempenho destes materiais não tem sido apenas avaliado apenas por sua durabilidade e isolamento térmico, mas também pelo impacto ambiental ao longo de seu ciclo de vida [2-3]. A fabricação convencional de cerâmicas refratárias é notória pelo alto consumo energético, implicando custos financeiros substanciais e uma contribuição significativa às emissões de gases de efeito estufa. Assim, surge a demanda por alternativas mais sustentáveis.

A procura por cerâmicas refratárias mais eficientes do ponto de vista energético é vantajosa por várias razões [4]. Reduzir o consumo de energia não só diminui a pegada de carbono da indústria, mas também resulta em economia de custos operacionais, com o potencial de aliviar os preços finais aos consumidores. Além disso, a diminuição do uso de energia fortalece a segurança energética e minimiza a dependência de combustíveis fósseis, atenuando o risco de crises energéticas.

Em resposta às pressões ambientais e econômicas, a indústria refratarista desenvolveu cerâmicas refratárias monolíticas. Diferentes dos refratários pré-moldados ou prensados, os monolíticos são formados *in situ*, apresentando vantagens como a ausência de juntas de dilatação, que são pontos de fraqueza nos refratários convencionais, e uma melhor resistência à penetração de escórias e metais líquidos. Destacam-se ainda pela sua flexibilidade de aplicação, podendo ser adaptadas a vários formatos ou tamanho, o que facilita a instalação e manutenção [6]. A utilização de ligantes mais eficientes, como a sílica coloidal, em substituição dos tradicionais ligantes hidráulicos [5], gera-se um processamento mais rápido e menos dependente de mão de obra intensiva, resultando em economia de tempo e recursos. O uso de sílica coloidal como ligante também permite o processamento em temperaturas mais baixas, reduzindo o consumo de energia e potencialmente prolongando a vida útil do material [7,8].

Este estudo foi conduzido para determinar como a introdução de sílica coloidal como ligante em cerâmicas refratárias poderia melhorar a eficiência do processo de secagem e as propriedades termomecânicas dos materiais, contribuindo para uma significativa redução no consumo de energia ao longo do ciclo de vida do produto.

Para entender melhor como a substituição de ligantes pode impactar a eficiência das cerâmicas refratárias, iniciou-se com a caracterização física de duas aluminas calcinadas, diferenciadas pelo tamanho médio de suas partículas e área superficial específica. Após essa etapa inicial, o estudo desenvolveu estruturas moldáveis a partir de suspensões aquosas de alumina e sílica [9-13], com propriedades auto-ligantes, eliminando a necessidade de outros aditivos ou métodos de compactação externa.

As amostras moldadas foram submetidas a uma série de testes para avaliar suas propriedades nas condições a verde após secagem e após tratamentos térmicos entre 900°C e 1600°C. Medidas do módulo de elasticidade flexural, densidade, retração linear, tensão de ruptura e análise termogravimétrica foram realizadas para compreender a evolução microestrutural durante o primeiro aquecimento. Além disso, a análise de difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de dispersão de energia forneceu informações detalhadas sobre a microestrutura das amostras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais cerâmicos refratários, tipicamente compostos por óxidos com alta temperatura de fusão [14], possuem a capacidade de suportar exposições a altas temperaturas sem que ocorram alterações significativas em suas propriedades físicas e químicas [15]. Destaca-se, dentro das cerâmicas refratárias alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), zircônia (ZrO_2), magnésia (MgO), espinélio ($MgAl_2O_4$) e mulita ($Al_6Si_2O_{13}$).

Cerâmicas refratárias são amplamente adotadas como revestimentos em diversas aplicações industriais devido às suas propriedades adaptáveis a condições extremas [15]. São tipicamente categorizadas em dois grupos distintos: densos e isolantes. As estruturas densas desempenham um papel crítico ao proteger equipamentos operando em elevadas temperaturas, resistindo a demandas mecânicas, erosão térmica e corrosão química induzidas por gases de combustão, metais líquidos e escórias fundidas. Já as estruturas porosas têm a função essencial de fornecer isolamento térmico, minimizando as transferências de calor com o ambiente. Essa capacidade isolante é particularmente vantajosa em processos industriais que requerem temperaturas operacionais elevadas.

Além disso, é possível estabelecer uma segunda subdivisão dentro das cerâmicas refratárias, que se refere ao método de processamento, tendo a categoria de materiais pré-moldadas, caracterizadas pela conformação e sinterização inicial da matéria-prima antes do processo montagem e aquecimento inicial, e as cerâmicas monolíticas, que são moldadas *in situ* e sinterizadas após a instalação [16].

2.1 Pré-moldados

Os refratários pré-moldados são caracterizados por um processo de fabricação que envolve a conformação inicial da matéria-prima antes da etapa de sinterização [17]. O processo de produção de refratários pré-moldados inicia-se com a seleção da matéria-prima. A etapa subsequente envolve a conformação prévia da matéria-prima por meio de técnicas como prensagem, extrusão ou moldagem a vácuo [18]. A escolha do método de conformação depende da aplicação específica e das propriedades desejadas para o produto final [19]. Esta etapa é fundamental para criar peças com formas e dimensões precisas, adequadas às demandas particulares de cada aplicação industrial.

Uma das principais vantagens dos refratários pré-moldados reside na sua facilidade de instalação. A conformação prévia das peças reduz a necessidade de processos de modelagem complexos no local de aplicação, acelerando significativamente o tempo de instalação e minimizando possíveis interrupções operacionais [18]. As aplicações dos refratários pré-moldados são diversificadas e incluem revestimentos para fornos, caldeiras e incineradores. Sua versatilidade é evidenciada na fabricação de peças específicas, como tijolos refratários, blocos, placas e outros elementos modulares que se adaptam facilmente às configurações específicas de diferentes processos industriais [17-20].

Contudo, apesar de suas vantagens, os refratários pré-moldados possuem uma baixa flexibilidade geométrica além do elevado consumo energético requerido na sinterização prévia.

2.2 Monolíticos

O processo de produção de cerâmicas monolíticas envolve a mistura de componentes particulados com diferentes diâmetros e água, resultando em uma suspensão que pode ser moldada *in situ*, ou seja, diretamente no local de aplicação [21]. Na indústria, a substituição de tijolos por refratários monolíticos, especialmente concretos, tem sido uma prática comum [22-24]. Essa mudança é impulsionada pela facilidade de aplicação e pela eliminação de juntas, proporcionando uma continuidade estrutural que minimiza pontos vulneráveis, que podem facilitar o desgaste dos revestimentos em operações de alta temperatura [5,6]. Sua versatilidade é evidente na produção de materiais como concretos refratários e argamassas, amplamente utilizados em setores como metalurgia, cimento, petroquímica e vidro, entre outros.

Apesar das inúmeras vantagens, as cerâmicas monolíticas enfrentam desafios técnicos, como o controle da secagem e da cura, a fim de evitar explosões por vapor pressurizado, trincas e outros problemas relacionados à contração volumétrica. Além disso, outro desafio para a integridade no processamento desses materiais é a escolha de ligantes, que garantem a coesão e as propriedades finais das cerâmicas refratárias antes da sinterização, destacando-se os ligantes hidráulicos e os ligantes coloidais [22-24].

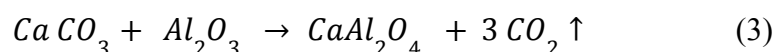
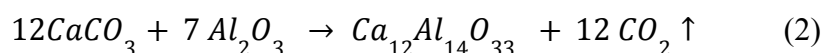
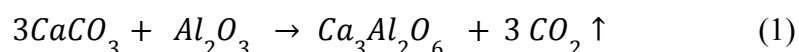
2.2.1 Ligantes Hidráulicos

Os ligantes desempenham uma função essencial na composição dos concretos refratários, atuando na união de partículas finas e grossas. Sua principal responsabilidade é assegurar uma resistência mecânica mínima que viabilize o processo de desmoldagem após a cura e durante as fases iniciais do tratamento térmico [9]. Dentre os diversos agentes ligantes, os hidráulicos destacam-se, geralmente constituídos por óxidos anidros que, em presença de água, originam fases hidratadas (ou hidroxiladas), que são responsáveis por conferir uma resistência mecânica na fase verde dos materiais [12, 25].

Entre os ligantes frequentemente utilizados em concretos refratários, destacam-se o cimento de aluminato de cálcio (CAC) e a alumina hidratável (AH). A presença desses ligantes é crucial para a consolidação dos concretos, sendo sua ausência responsável por possíveis formação de defeitos na peça moldada, podendo resultar na contração desigual das peças durante a secagem. As forças de capilaridade atuam sobre o material, podendo levar ao colapso do centro da peça moldada e resultando muitas vezes em um único macro defeito central, enquanto as laterais tornam-se mais compactas e irregulares [25].

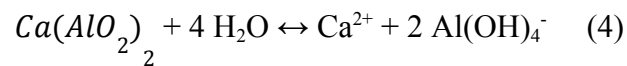
2.2.1.1 Aluminato de Cálcio (CAC)

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é o ligante hidráulico mais usado em concretos refratários, destacando-se por sua notável versatilidade e custo acessível [25]. Pode ser fabricado por meio da fusão (1450 - 1550°C) ou calcinação (1315 - 1425°C) de uma mistura contendo Al_2O_3 e $CaCO_3$, sendo a calcinação considerada a mais eficiente para assegurar a produção de CACs com composição homogênea [27], sendo sua formação expressa por meio das seguintes reações químicas (Equações 1 a 3):

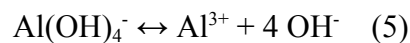


A formação do Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) é um processo complexo pois na fase inicial da reação da mistura, são formadas fases cristalinas de aluminatos com teores significativos de cálcio. À medida que a temperatura aumenta, mais CaO e Al_2O_3 reagem com os produtos iniciais, resultando em outras fases com teores reduzidos de cálcio [27]. Nesse processo, a quantidade e o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio formado são influenciados pela proporção entre CaO e Al_2O_3 na mistura, sendo que concentrações mais elevadas de Al_2O_3 geram fases com maior resistência ao calor e maiores concentrações de CaO propiciam a formação de compostos que aceleram o endurecimento. Além disso, também são influenciados pela temperatura atingida e pelo método de resfriamento do material obtido. [28,29]

O processo de hidratação do CAC é dividido em três etapas: dissolução, saturação e precipitação. Inicia-se quando a água entra em contato com a superfície das partículas, expressa de forma simplificada na Equação 4:



As partículas de cimento se hidroxilam e dissolvem, liberando íons Ca^{2+} e $Al(OH)_4^-$ na solução [27]. O ânion formado se dissocia posteriormente em Al^{3+} e OH^- :



Após a interação entre o cimento e a água, a solução torna-se supersaturada com íons que permanecem em constante movimento, podendo colidir com as moléculas de água, estabelecendo e quebrando ligações. A precipitação dos produtos de hidratação do CAC é determinada pelo valor da barreira energética de ativação (E_a) associada à nucleação desses produtos (Fig.1).

Figura 1: Diagrama de energia para a reação de hidratação do CAC



Fonte: [30]

Quando ultrapassam a barreira energética de ativação, ocorre a nucleação do primeiro hidrato, cujo crescimento influencia a precipitação de outros hidratos ao consumir os íons de cálcio e alumínio remanescentes na solução. À medida que a quantidade desses íons diminui, mais aluminatos de cálcio são dissolvidos até que uma nova condição de supersaturação seja alcançada, reiniciando o processo de precipitação [30]. A formação e crescimento dos cristais, resultantes da nucleação e precipitação dos hidratos, contribuem para a ligação com as partículas dos agregados e a matriz, desencadeando o enrijecimento da estrutura e, conseqüentemente, elevando a resistência mecânica na fase verde após a etapa de cura [30].

2.2.1.2 Alumina Hidratável (AH)

As aluminas hidratáveis, obtidas pela calcinação rápida e incompleta da gibbsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), representam ligantes hidráulicos para concretos refratários, sem a presença de CaO [32], e por isso, são a principal alternativa para CACs. Essas aluminas possuem a capacidade de se hidroxilar ao entrar em contato com a água. Durante o aquecimento, as fases hidratadas perdem a água quimicamente ligada, convertendo-se na forma estável da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), influenciando nas ligações cerâmicas em elevadas temperaturas [31-32].

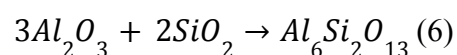
A alumina hidratável, em contraste com os sistemas ligados com CAC, não demanda umidade adicional para a formação dos hidratos responsáveis pela resistência mecânica. Além disso, suas propriedades apresentam uma notável independência em relação ao tempo de cura [31, 32]. Entretanto, devido à sua alta área superficial, requer maiores quantidades de água e dispersante, o que gera uma alta taxa de contração das amostras, bem como um tempo de mistura prolongado [31, 32]. A fase de secagem deve ser cuidadosamente controlada, uma vez que os hidratos formados podem preencher os poros, reduzindo a permeabilidade do concreto e aumentando o risco de explosão devido à pressurização do vapor d'água no interior da peça. Durante o aquecimento inicial (300-1000°C), observa-se uma significativa diminuição na resistência mecânica devido à decomposição dos hidratos e ao aumento da porosidade na microestrutura [33].

2.2.2 Ligantes Coloidais

Os ligantes coloidais, são suspensões estáveis de nanopartículas de óxidos cerâmicos em meio aquoso e desempenham um papel importante na formulação de materiais refratários [34, 35]. Diferentemente de outros ligantes, a consolidação promovida por essas suspensões não resulta na formação de fases hidratadas, conferindo uma estrutura altamente permeável aos materiais refratários. Essa característica singular permite uma secagem eficiente, sem o risco de explosões durante o processo, e mantém uma boa estabilidade volumétrica mesmo sob elevadas temperaturas [36].

2.2.2.1 Sílica Coloidal

A preferência pela sílica coloidal se justifica devido à sua ampla aplicabilidade, especialmente na capacidade de formar mulita *in situ* em temperaturas mais baixas, principalmente em sistemas contendo alumina. Sendo a formação de mulita representada pela equação 6.



A presença de partículas coloidais na superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ melhora o empacotamento do sistema, reduzindo a temperatura de formação da mulita, com densificação adequada ocorrendo em torno de 1100°C [37]. O elevado teor de sólidos (15 – 50% de SiO_2) também confere à sílica coloidal vantagens significativas em concretos refratários [38].

Apesar da sílica coloidal ser expansiva (ao promover a formação de mulita), o tamanho nanométrico das partículas atua mitigando o aumento do volume [39]. Adicionalmente, esses ligantes contribuem para aprimorar a sinterização dos concretos refratários devido à sua maior área superficial específica.

Embora seja tecnologicamente muito importante, os sistemas ligados com a SC não receberam a mesma atenção que aqueles contendo CAC ou AH. As possíveis explicações para esse fato são as dificuldades intrínsecas para se estudar sistemas coloidais, o pouco tempo de uso comercial desses materiais e as questões de sigilo industrial.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Primeira Etapa

A primeira etapa teve como objetivo estabelecer referências em termos de propriedades físicas e microestruturas, para sistemas ligados com ligantes convencionais (CAC e AH) para posterior comparação com aqueles ligados com a SC. Além disso, avaliou-se comparativamente dois tipos de alumina calcinada que se diferenciam pela distribuição do tamanho de suas partículas e área superficial específica.

3.2 Objetivos Segunda Etapa

Uma vez definidos os valores de referência e escolhida a formulação com a alumina com as melhores propriedades mecânicas, a segunda etapa se aprofundou em amostras utilizando a SC e encontrar o processamento que maximizasse a integridade estrutural das cerâmicas refratárias. Neste estágio, buscou-se:

- Otimizar a formulação que, juntamente com a alumina selecionada, resultasse em um material com a maior eficiência em termos de estabilidade estrutural durante a sinterização.
- Estudar o processo de sinterização para garantir que ocorresse em temperaturas mais baixas.
- Investigar as propriedades físicas das amostras produzidas, incluindo densidade, porosidade, módulo elástico flexural, tenacidade à fratura e taxa de perda de massa..

3 METODOLOGIA

3.1 Metodologia Primeira Etapa

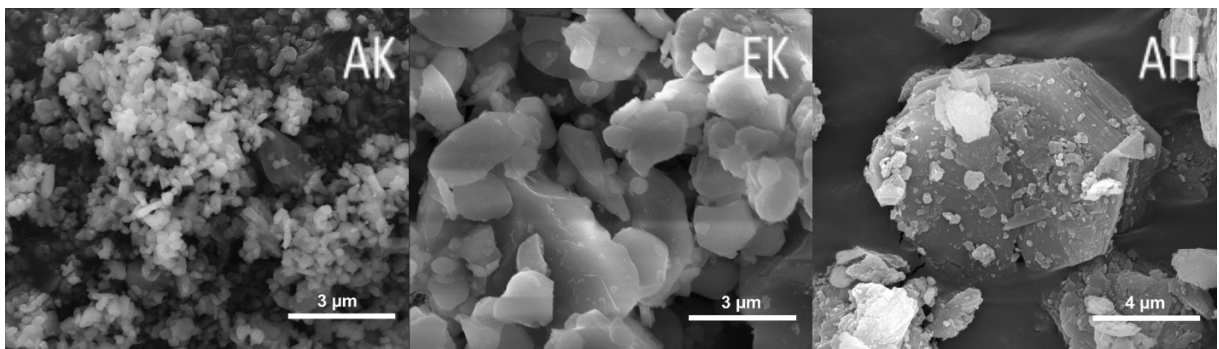
Para a primeira etapa foram desenvolvidas amostras de referência a partir de suspensões aquosas de dois tipos diferentes de alumina calcinada, a calcinada grossa (EK, E-Sy 1000, Almatis, EUA) e a alumina calcinada fina (AK, A1000SG, Almatis, EUA), utilizando dois tipos de ligantes hidráulicos (cimento de aluminato de cálcio, CAC, EL70, Elfusa Geral de Eletrofusão, Brasil; alumina hidratável, AH, Alphabond 300, Almatis, EUA). Na Tabela 1 encontram-se as matérias primas utilizadas e suas propriedades obtidas em estudos anteriores do grupo de pesquisa [26] e na Fig.2 suas microestruturas.

Tabela 1: Propriedades das Matérias Primas - Primeira Etapa

<i>Propriedades</i>	<i>Alumina</i>		<i>Ligantes</i>	
	<i>EK</i>	<i>AK</i>	<i>CAC</i>	<i>AH</i>
Densidade ($\frac{g}{cm^3}$)	3,97	3,99	3,23	2,71
Área Superficial Específica (m^2/g)	1,8	8,2	0,6	95
Tamanho de Partícula (médio, d50/ máximo, d90, μm)	1,7/8,0	0,5/2,3	2,0/6,0	9,48/34,7
Massa Molar (g/mol)	101.96	101.96	270.194	101.96

Fonte: [26]

Figura 2: Microestruturas das matérias-primas utilizadas: Alumina calcinada fina (AK), Alumina calcinada grossa (EK), Alumina hidratável (AH).



Fonte: [26]

Todas as amostras foram desenvolvidas com a mesma proporção volumétrica de água e sólidos (50% água destilada e 50% de sólidos), sendo a proporção da massa sólida de 10% de ligante e 90% de alumina para garantir níveis iniciais de porosidade total à verde sem os ligantes e enfatizar o efeito ligante de cada composto (Tabela 2).

Tabela 2: Composição das frações sólidas das amostras testadas – Primeira Etapa

<i>Composição</i>	<i>%volume/%massa</i>			
	<i>AH</i>	<i>CAC</i>	<i>EK</i>	<i>AK</i>
90EK10AH	10,0/7,0	-	90,0/92,9	-
90AK10AH	10,0/7,0	-	-	90,0/93
90EK10CAC	-	10,0/8,1	90,0/91,9	90,0/91,9
90AK10CAC	-	10,0/8,2	-	90,0/91,8

Fonte: Próprio autor

Para os diferentes sistemas de alumina, o dispersante (0,2% massa seca; FS20 Castment, BASF, Alemanha), a alumina e o anti-espumante (0,05% massa seca; Tensiol, Lamberti, Brasil) foram adicionados à água destilada e utilizou-se o moinho de esferas para auxiliar na homogeneização da suspensão (60 rpm por uma hora, esferas de Alumina de 10 mm de diâmetro, razão esferas/pó seco de 5/1). Para finalizar adicionou-se o ligante hidráulico e o sistema foi misturado por 3 min.

Após a mistura as suspensões foram vertidas em moldes cilíndricos poliméricos antiaderentes (com diâmetro interno 16 mm e altura de 70 mm), mantidas a 60 °C por 24h em ambiente de alta umidade relativa; por mais 24 h na mesma temperatura em ambiente ventilado; e após a desmoldagem secas a 120°C por 24 h. Essas condições de mistura, moldagem cura e secagem foram empregadas para maximizar os efeitos dos ligantes hidráulicos e reduzir o risco de explosão por vapor pressurizado durante o aquecimento inicial. Maiores detalhes desses procedimentos podem ser encontrados em [10].

O ensaio de análise termogravimétrica foi utilizado na quantificação das fases hidratadas formadas (curvas da perda de massa *versus* tempo) e acompanhar o processo da secagem (curvas da taxa de variação de massa *versus* tempo) e como comparação com as amostras que foram desenvolvidas utilizando sílica coloidal. Para este ensaio utilizou-se um equipamento desenvolvido pelo grupo de pesquisa SIMMaC [33], onde as amostras ainda

úmidas, logo após a desmoldagem, foram submetidas a uma taxa de aquecimento constante, enquanto um computador ligado a uma balança e um termopar na superfície das amostras registrava a massa (m) e a temperatura, respectivamente, a cada dez segundos. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 2°C por minuto até atingir 700°C . A perda de massa (W , em porcentagem) foi determinada pela Equação 7, utilizando-se os valores de massa em um dado tempo (M_t), no início (M_{inicial}) e no final do experimento (M_{final}). A taxa de perda de massa (em porcentagem por hora) foi calculada pela derivada de W em relação ao tempo (t), conforme expresso na Equação 8. Os termos ($i-10$) e ($i+10$) representam os pontos de dados experimentais coletados, respectivamente, dez pontos antes e dez pontos depois do tempo analisado (t). Esse método é aplicado para minimizar as flutuações observadas nas curvas de dados.

$$W = 100\%(M_t - M_{\text{inicial}})/(M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}}) \quad (7)$$

$$dW/dt = (W_{i+10} - W_{i-10})/(t_{i+10} - t_{i-10}) \quad (8)$$

Após a secagem e após a sinterização ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 400°C , 1h em 400°C , $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 800 , $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até temperatura máxima: 900°C , 1100°C , 1300°C , 1500°C , 1600°C ; patamar de três horas; taxa de resfriamento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 800 e resfriamento natural até a temperatura ambiente) as amostras foram pesadas (m , g) e medidas (comprimento médio l , e diâmetro médio d , cm). Essas faixas de temperatura foram escolhidas por representarem momentos importantes do processamento desses materiais. Quando o material à verde é estudado em comparação com o seu equivalente já sinterizado, revela-se possíveis falhas não-intencionais do processamento e como comporta antes da sinterização do material. A temperatura de 900°C é estudada por ser a temperatura onde a ligação hidráulica já foi desfeita sem que a sinterização tenha iniciado; 1100°C representa o início da sinterização de materiais a base de alumina; em 1300°C ocorre a formação de mulita ($3\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); e em 1500 e 1600°C é garantida a sinterização total de sistemas à base de aluminas.

Com os dados obtidos calculou-se a densidade aparente geométrica (DAG) e retração linear (RL).

$$DAG = \frac{4m}{\pi(d^2)L} \quad (9)$$

$$RL = 100\% \frac{L_0 - L}{L_0} \quad (10)$$

O módulo elástico flexural foi medido pelo método de excitação por impulso (Sonelastic, ATCP, Brasil, norma ASTM E 1876-5, “Método de Teste Padrão para o Módulo de Young Dinâmico, Módulo de Cisalhamento e Coeficiente de Poisson via Vibração da Excitação por Impulso”) [40]. A resistência à fratura pelo ensaio de flexão em três pontos (Modelo WDW-30E, Time Group INC, China, distância do espaçamento de 40 mm, velocidade de descida de 0,5 mm/min, célula de carga (Pmax) de 5 kN e calculado valor médio do módulo de ruptura utilizando a Equação 11.

$$\sigma_{fu} = \frac{8P_{max}L}{\pi D^3} \quad (11)$$

Os resultados apresentados representam o valor médio de três amostras testadas e as barras de erro correspondem ao desvio padrão.

3.2 Metodologia Segunda Etapa

Após realizar a caracterização e testes de referência com as aluminas calcinadas, obtidos na primeira etapa, definiu-se que o estudo seria aprofundado considerando apenas a alumina calcinada fina. Para essa etapa realizou-se novamente o desenvolvimento das amostras a partir de suspensões aquosas [41], neste momento utilizando como matéria prima a alumina calcinada fina (AK, A1000SG, Almatis, EUA) e sílica coloidal (CS, FO2040, Nouryon, Brazil) a fim de comparar os ligantes tradicionais estudados no início do estudo - CAC e AH. Na Tabela 3 encontram-se as matérias primas utilizadas e suas propriedades.

Tabela 3: Propriedades das Matérias Primas – Segunda Etapa

<i>Propriedades</i>	<i>Alumina</i>	<i>Ligantes</i>		
	<i>AK</i>	<i>CAC</i>	<i>AH</i>	<i>CS2040</i>
Densidade ($\frac{g}{cm^3}$)	3,99	3,23	2,71	2,1
Área Superficial Específica ($\frac{m^2}{g}$)	8,2	0,6	95	200
Tamanho de Partícula (médio, d50/ máximo, d90, μm)	0,5/2,3	2,0/6,0	9,48/34,7	5/6
Massa Molar (g/mol)	101.96	270.194	101.96	60,08

Fonte: [12]

As amostras com ligantes tradicionais foram desenvolvidas com a mesma proporção volumétrica de água e sólidos (50% água destilada e 50% de sólidos), sendo a proporção da massa sólida de 10% de ligante e 90% de alumina. Já as amostras com sílica coloidal não seguem esse padrão por não produzir uma suspensão estável nessas condições, ocorrendo segregação do material. Sendo assim a proporção de massa sólida utilizada foi de 20% de sílica coloidal e 80% de alumina, sem a presença de água externa (apenas a presente na sílica coloidal). Foram desenvolvidas as seguintes composições, Tabela 4.

Tabela 4: Composição das frações sólidas – Segunda Etapa

<i>Composição</i>	<i>%volume/%massa</i>			
	<i>AH</i>	<i>CAC</i>	<i>AK</i>	<i>CS2040</i>
90AK10CAC	-	10/8,2	90/91,8	-
90AK10AH	10/7	-	90/93	-
AK20CS2040	-	-	80/88,37	20/11,63

Fonte: Próprio autor

Considerando a Equação de obtenção da mulita (Equação 6) e os dados das Tabelas 3, massa molar da alumina e da sílica, e 4, fração sólida da composição, espera-se que 33,50% da alumina e toda a sílica do sistema sejam consumidas para a obtenção de mulita - considerando que a reação ocorra de forma estequiométrica.

Para o sistema de alumina-sílica, o dispersante, a alumina, o tensiol e a sílica coloidal foram homogeneizados utilizando um misturador de bancada (Powervisc, IKA, Alemanha). O dispersante e o tensiol foram os mesmos produtos e proporções utilizados na etapa anterior. Em seguida foi adicionado 0,2% em massa de Sínter de MgO, para realizar a gelificação da suspensão, que permaneceu sob rotação por um período de 30 segundos, no qual identificou-se que o sistema apresenta trabalhabilidade que varia entre 1,5 e 2 minutos.

Após a mistura, as suspensões foram vertidas em moldes cilíndricos poliméricos antiaderentes, com diâmetro interno 16 mm e altura de 70 mm para as medidas de porosidade, variação dimensional permanente, módulo de elasticidade e teste de flexão em três pontos e de moldes de 16 mm de diâmetro × 20 mm de comprimento para análise termogravimétrica (ATG). Diferentemente do procedimento para os ligantes tradicionais, foi adicionada uma nova etapa para efetuar a secagem de forma mais lenta e controlada (ambiente com alta umidade relativa 24h em 60 °C, ambiente ventilado 24h em 60 °C, ambiente fechado 24h em

120 °C), para evitar possíveis trincas no material, registrando os valores do peso, diâmetro e módulo elástico iniciais e após cada mudança.

Após a secagem e após a sinterização (1 °C/min até 400 °C, 1h em 400 °C, 2 °C/min até 800, 5 °C/min até temperatura máxima: 900°C, 1100 °C, 1300 °C, 1500 °C, 1600 °C; patamar de três horas; taxa de resfriamento 5 °C/min até 800 e resfriamento natural até a temperatura ambiente - exatamente mesmo procedimento utilizado na etapa anterior) as amostras foram pesadas (m, g) e medidas (comprimento médio l, e diâmetro médio d, cm). Com os dados obtidos calculou-se a densidade aparente geométrica utilizando a Equação 9 e retração linear pela Equação 10, apresentadas na etapa anterior.

Assim como para as amostras com ligantes hidráulicos, o módulo elástico flexural foi medido pelo método de excitação por impulso e a resistência à fratura foi realizada nos ensaios de flexão em três pontos, considerando as mesmas condições para ambos os testes. O valor médio do módulo de ruptura foi calculado utilizando a Equação 11. Repetiu-se o ensaio realizado na primeira etapa para a análise termogravimétrica.

Foram utilizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS-FEG-SEM Inspect-F50, FEI, Holanda) para analisar a microestrutura das seções transversais de fratura. As amostras foram previamente revestidas com platina (Q150R Quorum Technologies, UK). A identificação das fases formadas foi realizada por meio de difração de raios X (XRD, Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp.; com radiação $\text{CuK}\alpha_1$, λ , 0,15406 nm) na faixa 2θ de 10° a 100° a uma taxa de varredura de 50°.min⁻¹, utilizando amostras previamente moídas ($D_p < 100\mu\text{m}$).

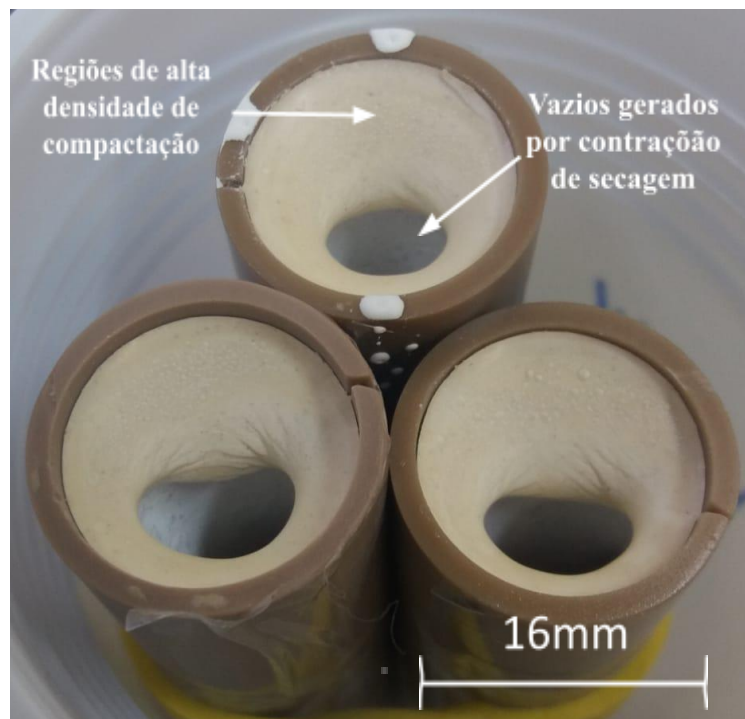
Seguiu-se o mesmo padrão da etapa anterior em relação às temperaturas bem como os resultados representando o valor médio de três amostras testadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Primeira Etapa

Os monolíticos desempenham um papel importante no desenvolvimento dos refratários, pois impedem a ação das forças de capilaridade da água durante a secagem, unindo as partículas finas e grossas, assegurando a resistência mecânica necessária para a desmoldagem após a cura e contribuem para a geração de fases altamente refratárias durante o início do tratamento térmico. Um exemplo desse fato pode ser observado na Figura 3, que indica um defeito típico apresentado em amostras curadas e secas sem a presença de qualquer tipo de ligante [33-42]. Por não possuírem forças suficientes para manter a forma original (cilíndrica) e resistir às forças de capilaridade, que tencionam o material para as paredes do molde, o centro do material colapsa produzindo um único macro defeito central enquanto as laterais se tornam mais compactas e irregulares.

Figura 3: Amostras moldadas sem ligante após a cura e secagem



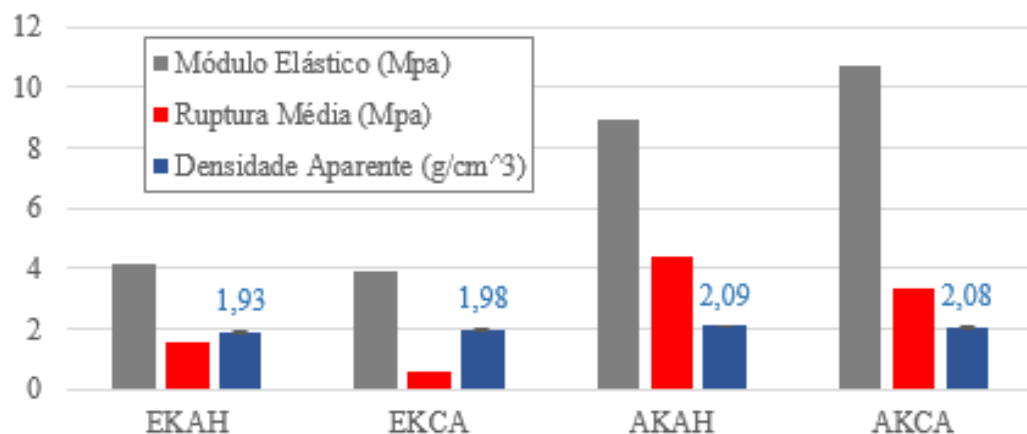
Fonte: Próprio Autor

A Figura 4 apresenta o módulo elástico flexural, o valor médio do módulo de ruptura em flexão e a densidade aparente geométrica do material à verde. É possível notar que quando

se trabalha com a AK, o material possui maior resistência e rigidez, o que se dá provavelmente devido à área superficial específica da alumina. Como a área de contato é maior, as partículas pequenas ficam melhor ancoradas pelo ligante, mais próximas entre si e além disso partículas finas tendem a gerar defeitos de empacotamento menores, da ordem dos espaços vazios entre elas [43-44].

Em relação ao ligante, em comparação com a composição de EK, não houve diferença significativa entre os módulos elásticos; já na AK, as amostras com CAC obtiveram o módulo elástico 20% maior em relação à AH, contudo o valor médio do módulo de ruptura foi maior nos dois casos quando se utilizava a AH [10]. As composições testadas apresentaram diferenças pouco significativas entre as densidades aparentes, já que são compostas por matérias primas de densidade semelhante e contém o mesmo teor volumétrico de água.

Figura 4: Propriedades físicas do material à verde após a secagem

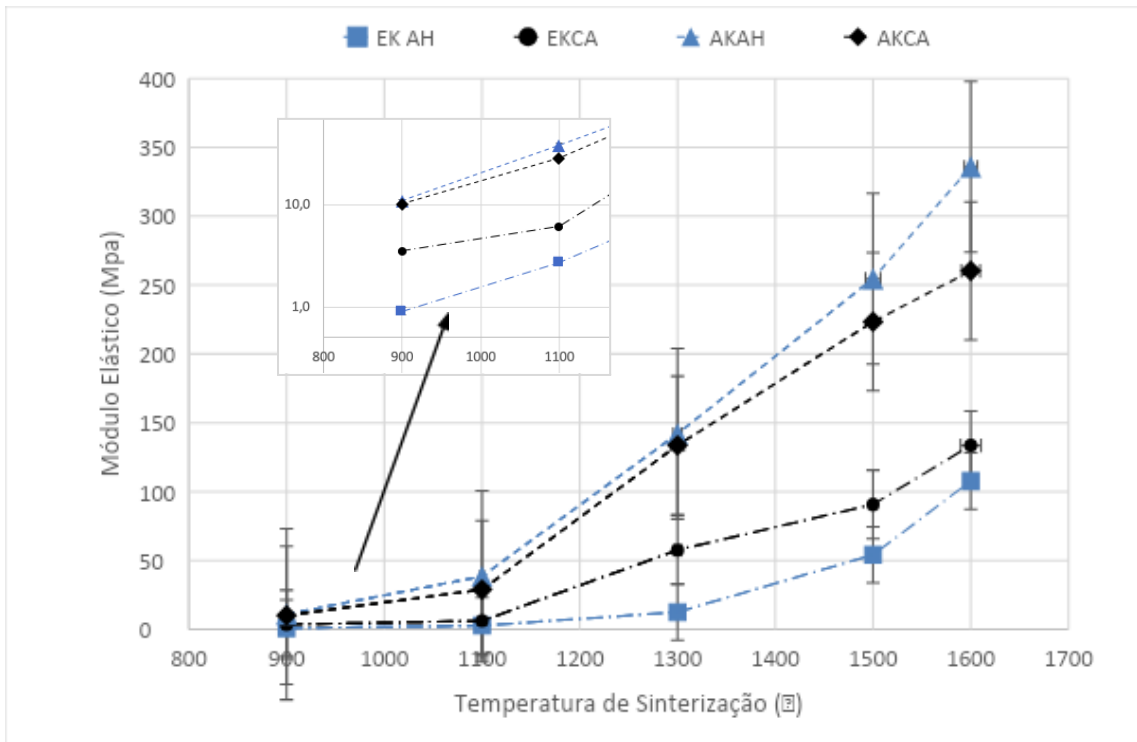


Fonte: Próprio Autor

Foi observado nas amostras sinterizadas (Fig.5), comportamento semelhante à Figura 4, onde a AK possui um módulo elástico e resistência à flexão muito maior quando comparado com a EK. Em relação aos diferentes ligantes não foi observado uma tendência clara considerando o mesmo tipo de alumina, aspecto que deverá ser avaliado para trabalhos futuros. No detalhe da imagem onde é possível ver a parte inicial da sinterização (900-1100 °C), nota-se uma grande diferença do módulo elástico entre as diferentes composições de EK. Isso ocorre, pois, o ligante hidráulico AH passa por uma destruição da estrutura após sua desidroxilação, entre 150-350 °C [33], gerando esse baixo valor do módulo elástico em

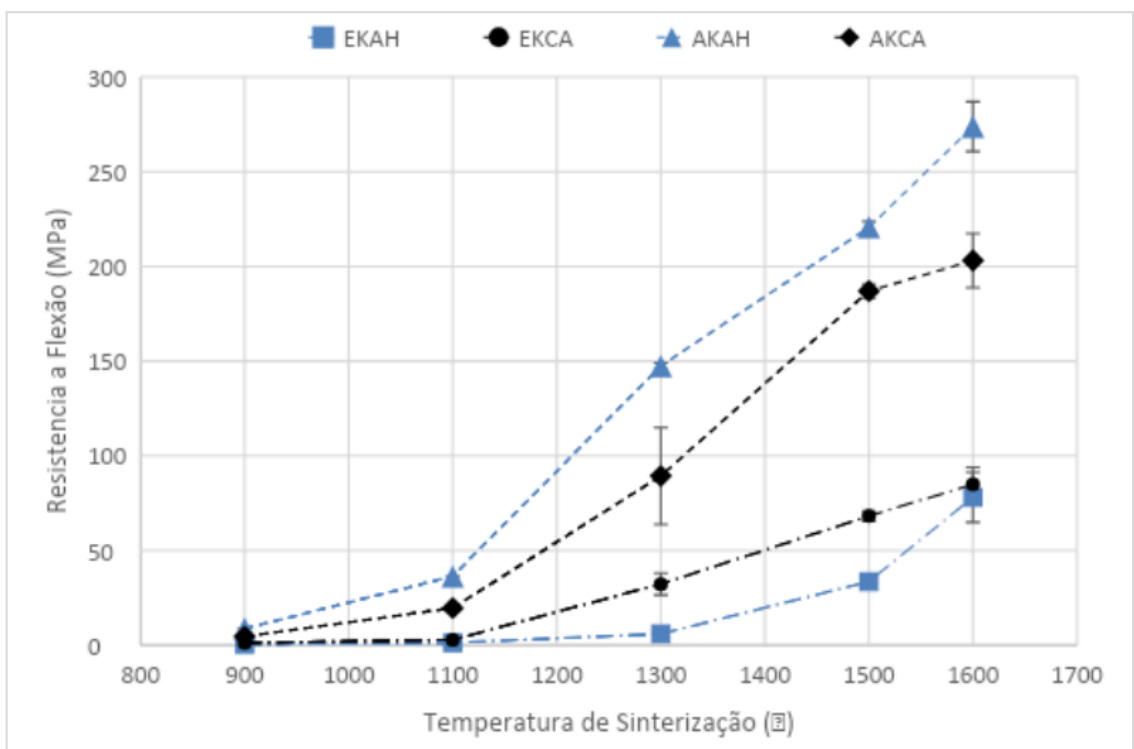
temperaturas intermediárias. Essa ocorrência é vista mais intensamente na EK pois a AK possui uma maior força motriz para sinterização.

Figura 5: Módulo Elástico x Temperatura de Sinterização



Fonte: Próprio Autor

Figura 6: Resistência à Flexão x Temperatura de Sinterização

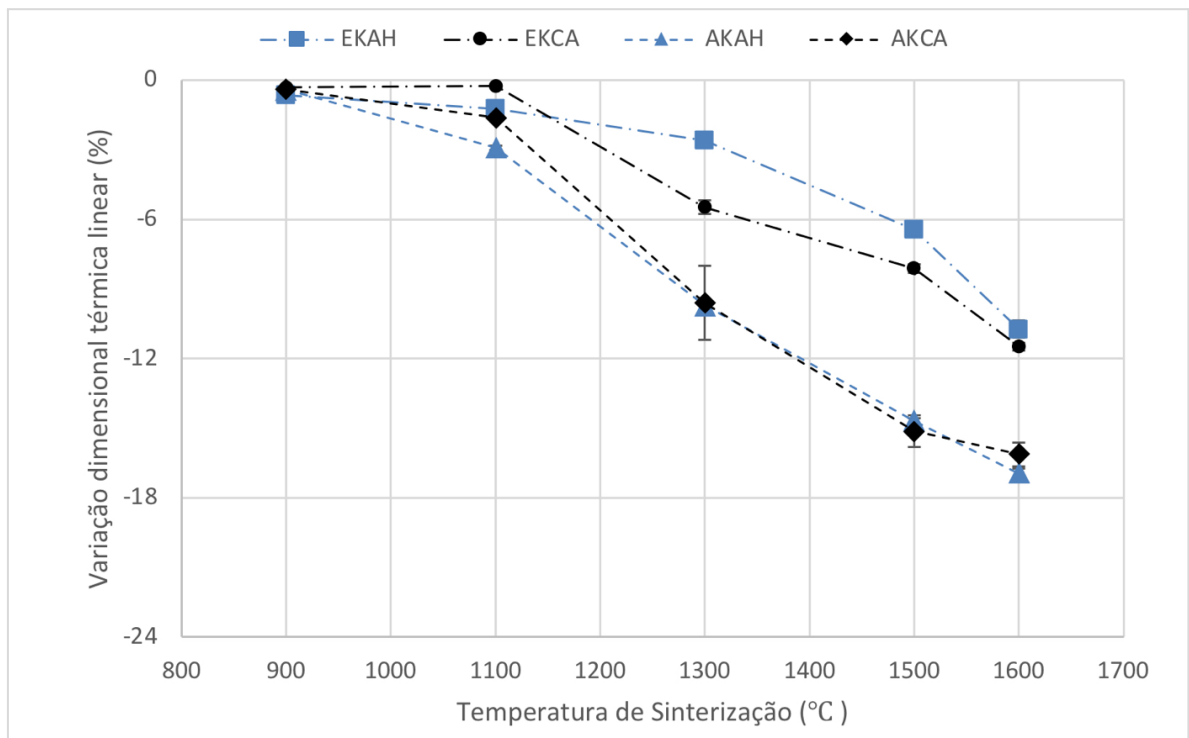


Fonte: Próprio Autor

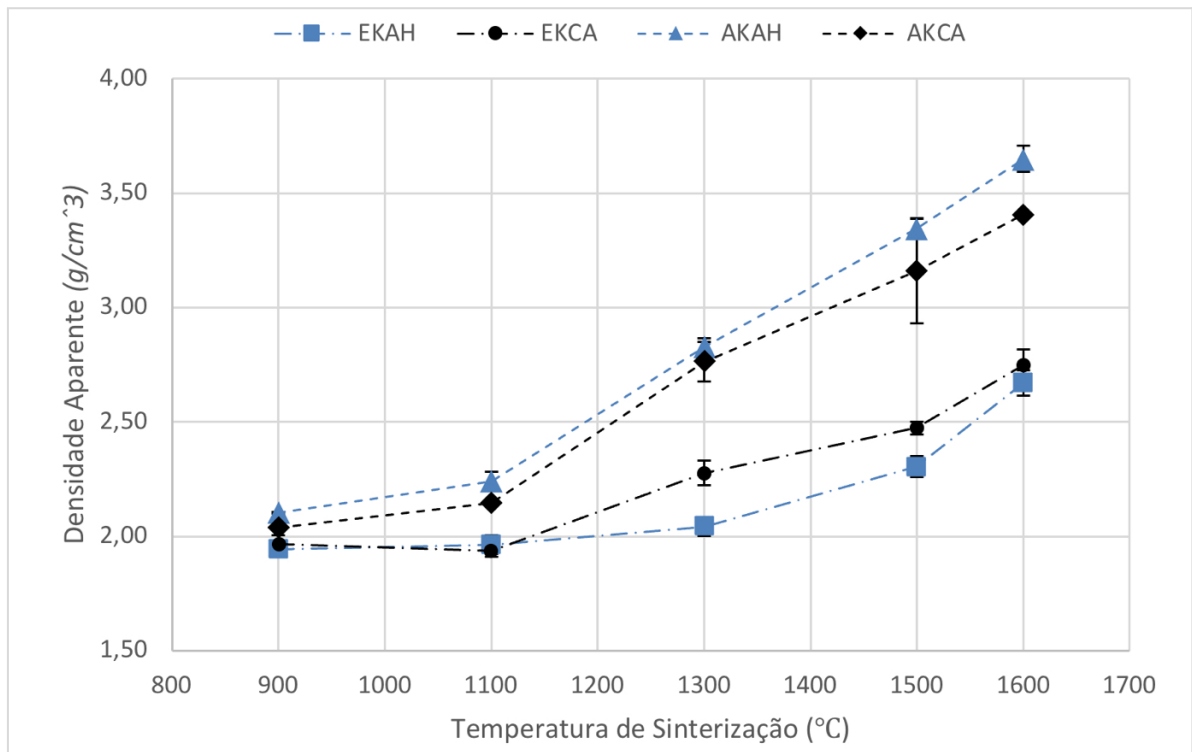
Com o aumento da densidade, a rigidez, a resistência à ruptura e a retração aumentaram com a redução da quantidade de poros (Figura 7 e 8). Além disso, a redução dos poros acontece por conta da sinterização que os elimina e promove ligação forte entre as partículas, fazendo com que a estrutura se comporte como um sólido. A força motriz para densificação está vinculado ao tamanho de partícula e temperatura, de modo que quanto maior a temperatura maior a tensão de ruptura.

As amostras com AK retraíram mais que as de EK, reduzindo a quantidade de poros da amostra e densificando, como mostra na Figura 7, ao contrário da EK que possui uma tendência menor a sinterizar [45-46]. Não houve diferença significativa para as mesmas aluminas e diferentes ligantes.

Figura 7: Variação dimensional térmica x Temperatura de Sinterização



Fonte: Próprio Autor

Figura 8: Densidade Aparente x Temperatura de Sinterização

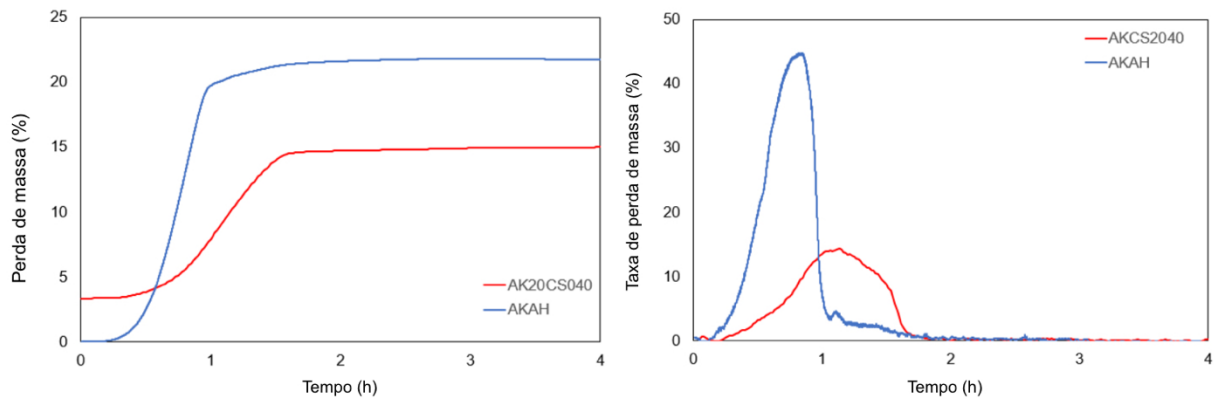
Os resultados obtidos na primeira etapa são coerentes e semelhantes àqueles apresentados em trabalhos prévios no grupo de pesquisa [25, 33], tanto em relação aos níveis das propriedades físicas observados como sua variação em decorrência do tratamento térmico.

4.2 Segunda Etapa

Por meio da análise termogravimétrica, observa-se que as amostras contendo alumina hidratável (AH) iniciaram a perda de água apenas com o início do processo de aquecimento, indicando uma secagem mínima ou inexistente durante o período de cura. Ao considerar exclusivamente o primeiro gráfico, pode-se presumir precipitadamente que a AH está passando por um processo de secagem mais rápido, dada a amplitude do pico ser maior e ocorrer antes em comparação com as amostras contendo sílica coloidal (SC). Entretanto, deve-se observar que a curva das amostras com sílica coloidal inicia a perda de massa antes do início do aquecimento, resultando em um pico mais baixo e posicionado após o pico da AH. Isso se deve ao fato de que a secagem foi iniciada durante o período de cura, explicando o deslocamento do pico para a direita, pois as camadas superficiais já estavam desprovidas de água, restando apenas nas camadas mais profundas da amostra. Este efeito só é observado

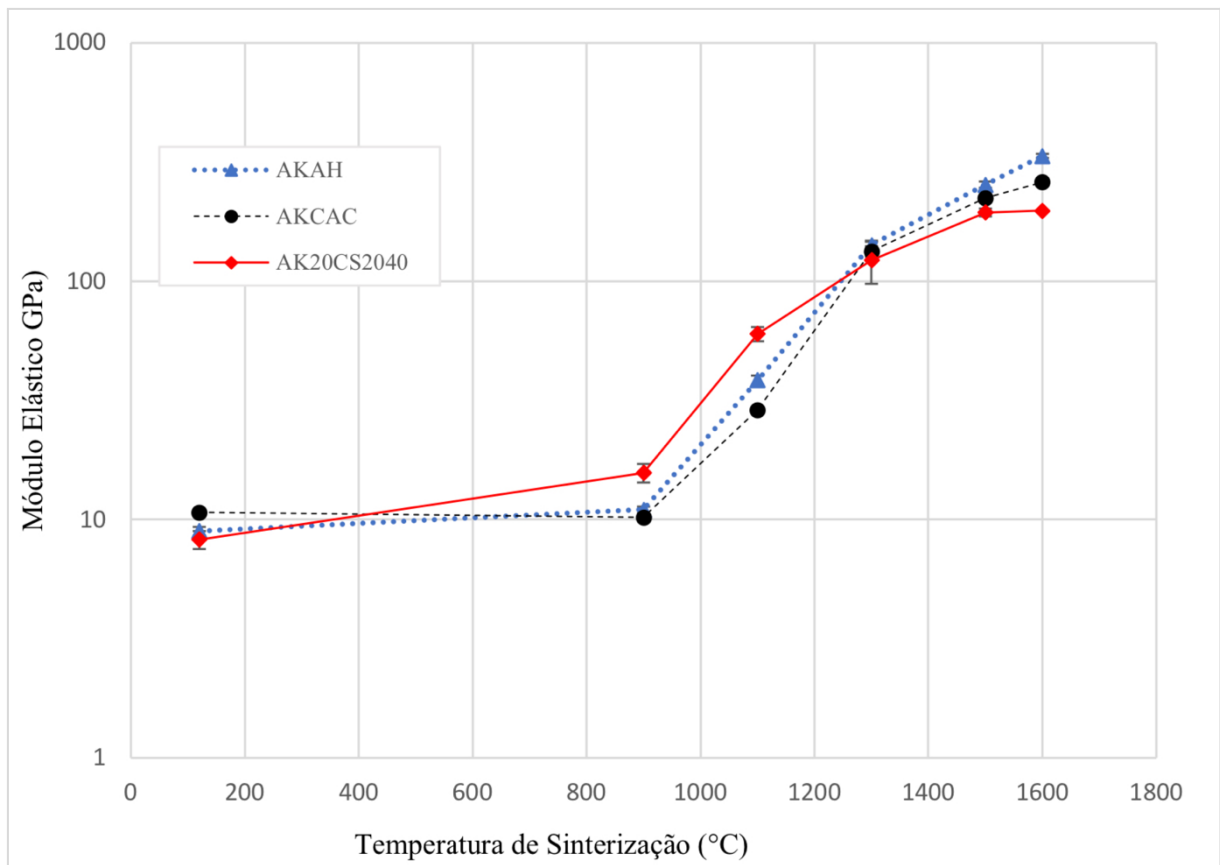
quando o sistema atinge temperaturas mais elevadas. Pode-se afirmar, portanto, que o sistema ligado com sílica coloidal apresenta uma taxa de secagem mais rápida do que aquele com alumina hidratável.

Figura 9: Análise Termogravimétrica



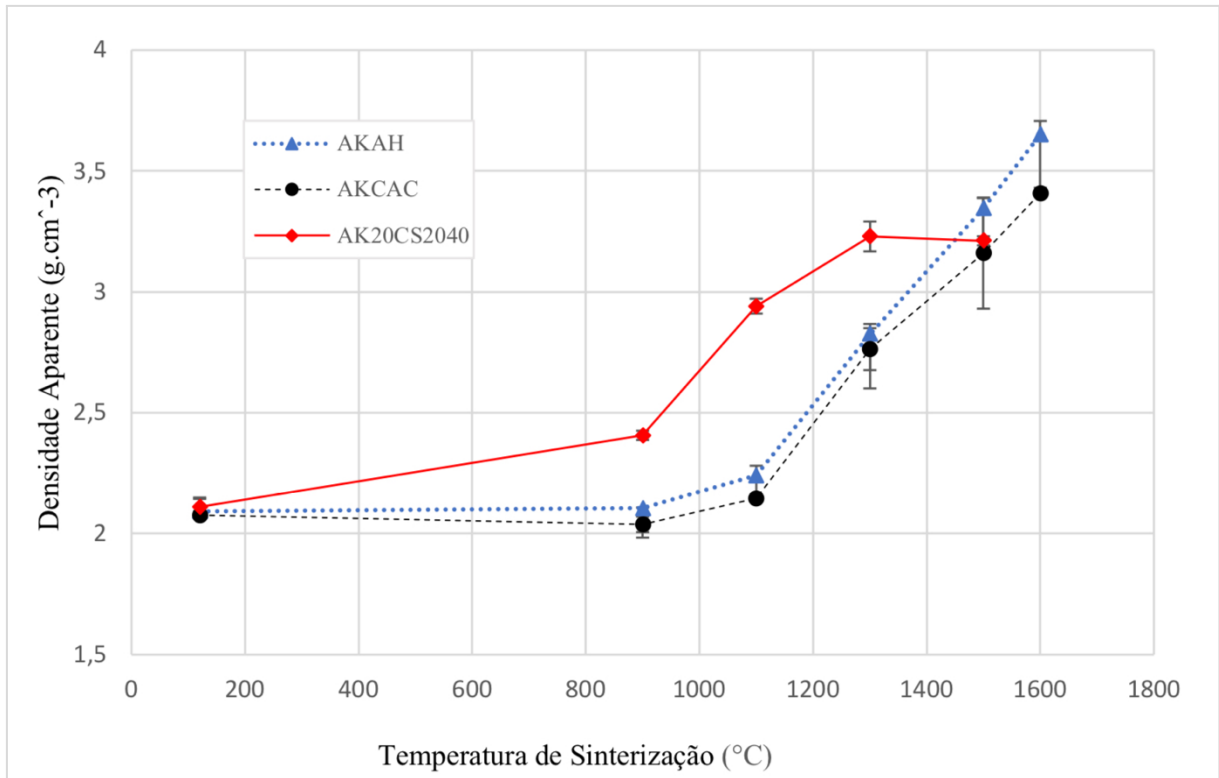
Fonte: Próprio Autor

Nas amostras ligadas com sílica coloidal os níveis do módulo elástico se mantiveram constantes ao longo do tratamento térmico, ao contrário das amostras desenvolvidas com ligantes tradicionais, que apresentam uma queda considerável em temperaturas intermediárias, 120-900°C, (Fig.10). Esse fato ocorre devido a inexistência de uma fase hidratada na sílica coloidal, que é encontrada nas outras composições e se decompõe, reduzindo assim sua densidade aparente, como é possível notar na Fig. 11. Quando sinterizadas em altas temperaturas, as amostras contendo ligantes hidráulicos apresentam maior resistência. Nas amostras com alumina hidratável a resistência é maior por se tratar apenas de alumina ($\alpha - Al_2O_3$) e nas com cimento isso ocorre devido a formação do hexaluminato de cálcio ($CaAl_{12}O_{19}$).

Figura 10: Módulo Elástico x Temperatura de Sinterização

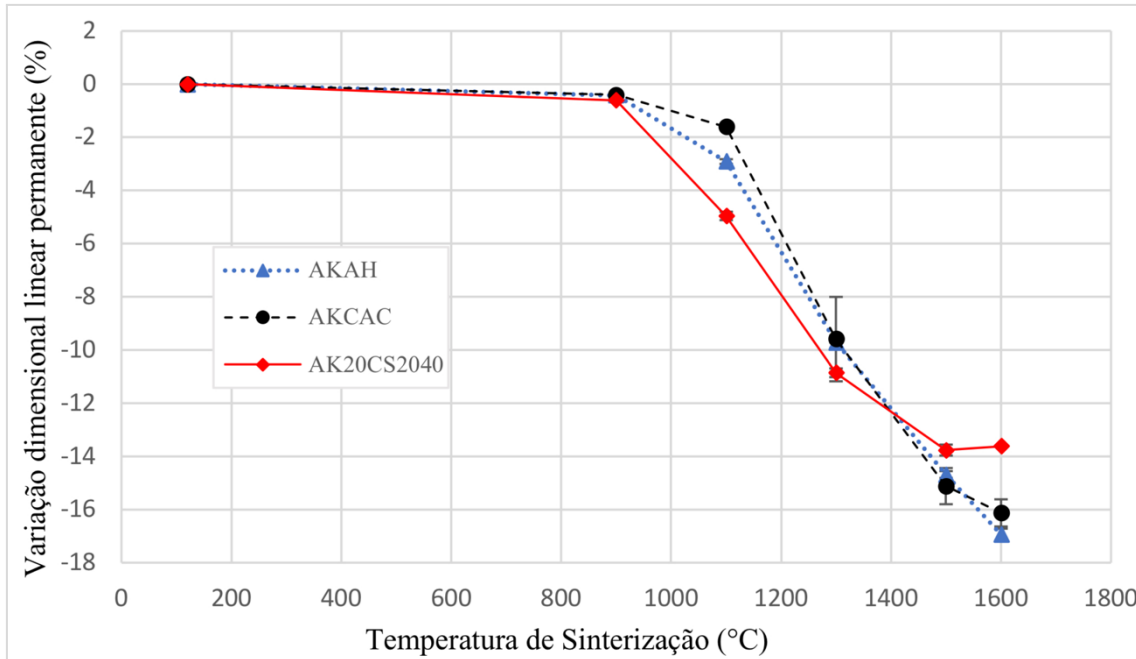
Fonte: Próprio Autor

A rigidez e a resistência aumentam com a redução da quantidade de poros (Fig.10 e Fig. 11). Com o aumento da densidade, sua retração aumenta. Além disso, a redução da porosidade acontece por conta da sinterização que os elimina e promove ligação forte entre as partículas, fazendo com que a estrutura se comporte como um sólido [47].

Figura 11: Densidade Aparente x Temperatura de Sinterização

Fonte: Próprio Autor

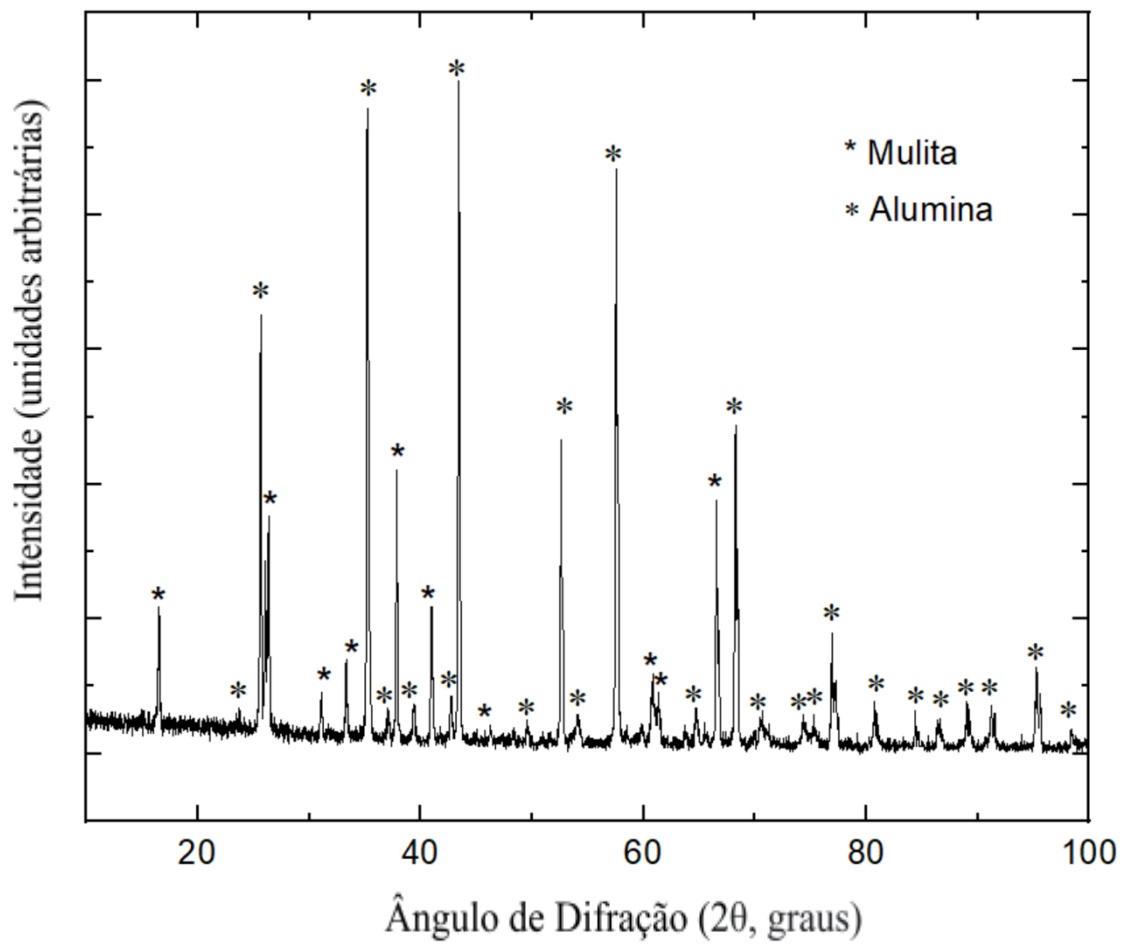
A partir da Fig. 12 é possível observar comportamentos semelhantes nas duas condições com ligantes hidráulicos. As amostras demonstraram uma retração leve ao alcançarem 300°C, um indicativo da degradação dos compostos hidratados. A retração linear da amostra AK20CS2040 apresenta o comportamento típico da formação de mulita a partir de 1300°C, no qual a sinterização da alumina é interrompida pela formação da mulita e a amostra interrompe sua densificação, ou seja, não há mais variação dimensional.

Figura 12: Variação Dimensional Linear Permanente x Temperatura de Sinterização

Fonte: Próprio Autor

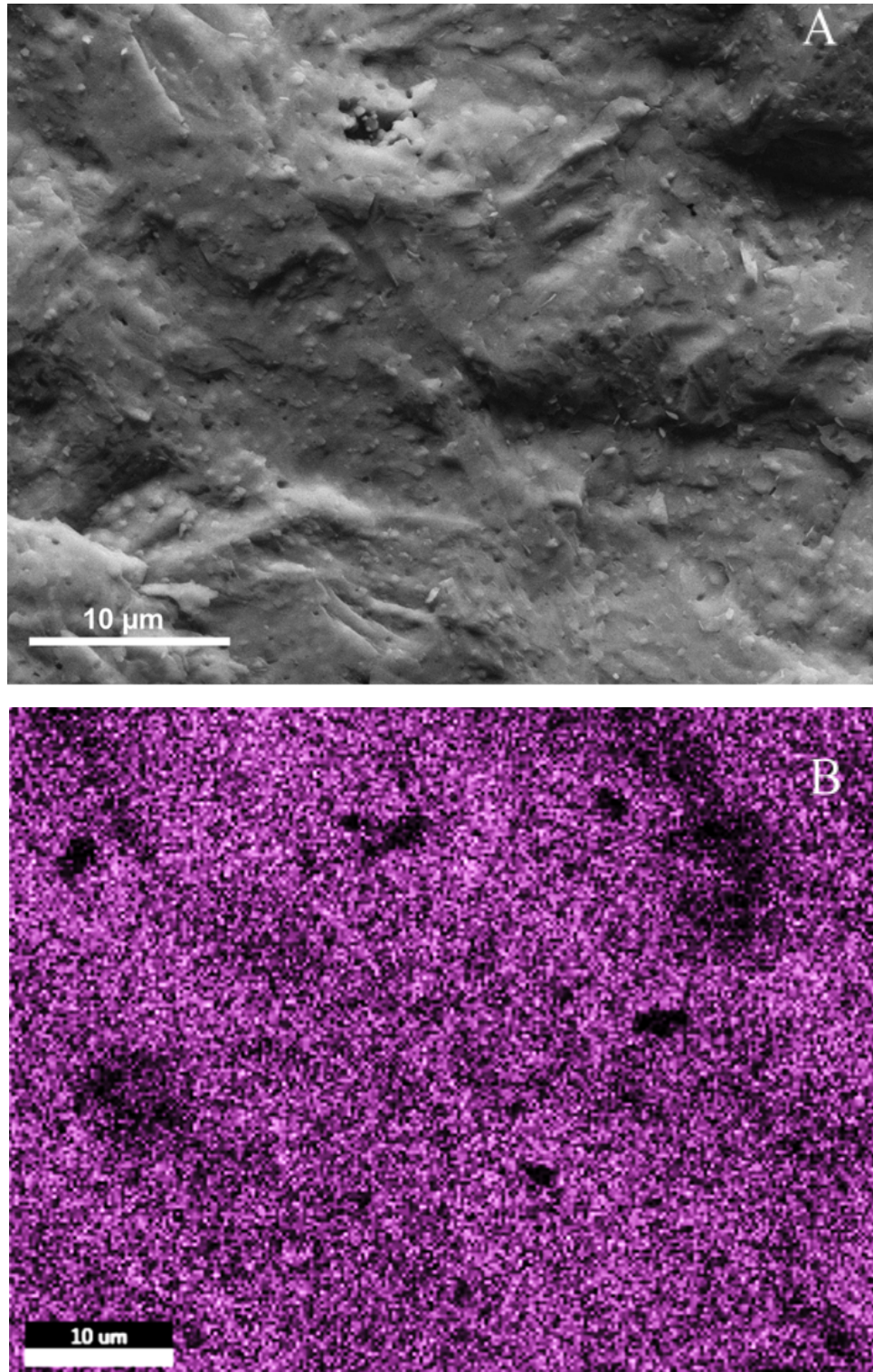
A Fig. 13 refere-se ao espectro de DRX da amostra AK20CD2040 após sinterização de 1500°C. Observa-se que a fase majoritária é a $\alpha - Al_2O_3$ contendo quantidades significativas de mulita, o que vai de encontro aos resultados da variação dimensional linear (Fig.12). Esse resultado é coerente com a composição teórica do sistema esperada após sinterização a 1500°C (33,50% da Al_2O_3 sendo consumida). Verificou-se também a ausência de picos referentes à fases cristalinas da sílica, como a cristobalita. Esse fato e o EDS obtido (Fig. 14) sugere que toda a SiO_2 pode ter sido consumida na reação de mulitização e distribuída uniformemente. No entanto, trabalhos futuros ainda precisam ser realizados para quantificar a fração experimental de cada fase obtida.

Figura 13: Difração de Raios X das amostras de sílica coloidal sinterizadas a 1500°C



Fonte: Próprio autor

Figura 14: Microscopia de Varredura (A) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (B) das amostras com sílica coloidal sinterizadas a 1500°C



Fonte: Próprio autor

5 CONCLUSÕES

A formulação com sílica coloidal apresentou um processo de secagem mais rápido em comparação com aquelas contendo ligantes tradicionais, começando a perder água durante a etapa de cura. Esse fato é justificado pela estrutura altamente permeável do material, permitindo que a água saia com facilidade, ao contrário do que ocorre com as fases hidratadas da AH. Do ponto de vista tecnológico, trata-se de uma importante vantagem competitiva e para a redução do consumo de energia.

Além disso, a sílica coloidal influenciou a microestrutura e as propriedades das amostras, principalmente devido ao tamanho das partículas de alumina, afetando a reatividade e o processamento. As amostras ligadas com sílica coloidal exibiram propriedades adequadas em todas as faixas de temperaturas, com desempenho máximo sendo alcançado a 1300°C, em comparação com 1500°C com AH. A densificação ocorreu em temperaturas mais baixas e por apresentaram um nível de resistência praticamente constante em temperaturas intermediárias.

Dessa forma, a formulação estudada apresentou uma melhora na eficiência do processo de secagem e atingiu boas propriedades termomecânicas em uma menor temperatura de sinterização, o que pode contribuir para uma significativa redução no consumo de energia ao longo do ciclo de vida do produto se tornando assim uma possível alternativa para a substituição dos ligantes hidráulicos na indústria de refratários.

REFERÊNCIAS

- [1] J. ROY, S. CHANDRA, E S. MAITRA, “Nanotechnology in castable refractory”, *Ceramics International*, vol. 45, nº 1. Elsevier, p. 19–29, 2019. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.261
- [2] G. A. FERREIRA et al, “Environmental analysis for identifying challenges to recover used reinforced refractories in industrial furnaces”, *Journal of Cleaner Production*, Volume 88, 2015, p. 242-253. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.04.087
- [3] R.V. BUZDUGA, C. NICOLAE & A. IOANA, (2018). Solutions to reduce the environmental pollution by the producers of refractories. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*. 80. 231-244.
- [4] K. SCRIVENER, V. JOHN & E. GARTNER, (2016). Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry.
- [5] R. SALOMÃO, R.; V. L FERREIRA; I. R. DE OLIVEIRA; A. D. V. SOUZA; W. R. CORRER, “Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates”. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, nº 16, p. 4225–4235, 2016.
- [6] J. ALEX; L. VANDEPERRE; W. E. LEE; B. TOUZO; C. PARR. “Effect of sodium on microstructures and thermoelastic properties of calcium aluminate cement-bonded refractories”. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, nº 3, p. 1079–1085, 2016.
- [7] Refractories handbook, *The Technical Association of Refractories*, 1998.
- [8] M. W. ANDERSON; L. A. HRENAK; D. A. SNYDER; “Advances in no cement colloidal sílica bonded monolithic refractories for aluminum and magnesium applications”, *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)*, p. 1285-1290, 2014, doi: 10.1002/9781118837009.ch217.
- [9] R. SARKAR, “Binders for Refractory Castables: An Overview”. *InterCeram: International Ceramic Review*, vol. 69, nº4-5, p. 44-53, 2020, doi: 10.1007/s42411-020-0112-x.
- [10] R. SALOMÃO E V. C. PANDOLFELLI, “A Novel Magnesia Based Binder (MBB) for Refractory Castables”, *Interceram Refractories, Refractories Manual*, p.21-24, 2009.
- [11] L. FERNANDES et al. Characterization of synthetic amorphous silica (SAS) used in the ceramics industry. *InterCeram: International Ceramic Review*.v 63.p. 220-224. 2014.
- [12] L.L. SOUSA et al.. Development of densification-resistant castable porous structures from in situ mullite. *Ceramics International*. September ,v 41, Issue 8, p. 9443 – 94541. 2015. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.328.
- [11] R. SALOMÃO; L. FERNANDES; N.C.M. SPERA Combined effects of SiO₂ ratio and purity on physical properties and microstructure of in situ alumina-mullite ceramic.

International Journal of Applied Ceramic Technology. (IF 1762). 2021. doi: 10.1111/ijac.13733.

[14] J. D. SMITH & W. G. FAHRENHOLTZ. "Refractory oxides." *Ceramic and Glass Materials* (2008): 87. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.261.

[15] A. P. LUZ, G. R. OLIVEIRA, D. T. GOMES, E V. C. PANDOLFELLI, "Monoaluminum phosphate-bonded refractory castables for petrochemical application", *Ceramics International*, vol.42, no7, p. 8331–8337, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.047.

[16] I. M.I. BAYOUMIB, E. M.M. EWAISA, A. A.M. EL-AMIR, "Rheology of refractory concrete: An article review", *Refractory & Ceramic Materials Division (RCMD), Central Metallurgical R&D Institute (CMRDI), P.O. Box 87 Helwan, 11421 Cairo, Egypt.*

[17] P. SENGUPTA, (2020). *Classification of Refractories. In: Refractories for the Chemical Industries.* Springer, Cham. doi: 10.1007/978-3-030-61240-5_2

[18] P. SENGUPTA, (2019). *Refractories for the Cement Industry.* Alemanha: Springer International Publishing. Page .26-28

[19] BANERJEE, SUBRATA. "Properties of refractories." *Mechanical Engineering-New York And Basel-Marcel Dekker Then Crc Press/Taylor And Francis* 178 (2004): 1.

[20] Y.E PIVINSKII, E.M. GRISHPUN & A.M. GOROKHOVSKII, *Engineering, Manufacturing, and Servicing of Shaped and Unshaped Refractories Based on Highly Concentrated Ceramic Binding Suspensions.* *Refract Ind Ceram* 56, 245–253 (2015). doi: 10.1007/s11148-015-9823-3

[21] Y.E PIVINSKII, O.G. US'YAROV, *A new generation of unshaped refractories.* *Refract Ind Ceram* 47, 30–35 (2006). <https://doi.org/10.1007/s11148-006-0050-9>

[22] W. E. LEE & R. E. MOORE. "Evolution of in situ refractories in the 20th century." *Journal of the American Ceramic Society* 81.6 (1998): 1385-1410.

[23] S. BANERJEE, *Monolithic Refractories: a comprehensive handbook.* World Scientific, 1998.

[24] P. KOSHY et al. "Effect of silica on high-temperature interfacial phenomena of monolithic refractories with Al alloy." *Metallurgical and Materials Transactions B* 39 (2008): 331-339.

[25] L. L. DE SOUSA, R. SALOMÃO, V. L. ARANTES, "Development and characterization of porous moldable refractory structures of the alumina-mullite-quartz system", *Ceramics International*, Vol. 43, n° 1, p. 1362-1370, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.093, 2017.

[26] M. A. KAWAMURA. *Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500°C.* 2017. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. Doi: 10/11606/D.18.2018.tde-12032018-103724.

[27] M. R. ISMAEL, F. A. O. VALENZUELA, L. A. POLITO & V. C. PANDOLFELLI. (2007). Propriedades termo-mecânicas de concretos refratários ligados por sílica coloidal.

[28] A. BUHR, G. BÜCHEL, J. M. ARONI, R. P. RACHER. BONITE - A New Material Alternative for Refractory Innovations, 47th Int. Colloquium on Refractories, Aachen, Alemanha (2004) 205-209.

[29] K. M. PARKER, J. H. Sharp, Refractory calcium aluminate cements, *British Ceramic Transitions J.* 81 (1982) 35-42.

[30] GARCIA JR, OLIVEIRA IR DE, PANDOLFELLI VC. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. *Cerâmica [Internet]*. 2007Jan;53(325):42–56. Doi: 10.1590/S0366-69132007000100007

[31] W. MA, P. W. BROWN, Mechanisms of reaction of hydratable aluminas, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 2 (1999) 453.

[32] R. SALOMÃO, L. R. M. BITTENCOURT, E V. C. PANDOLFELLI, “Ligantes hidráulicos e a hidratação de óxido de magnésio em concretos refratários”, *Cerâmica*, vol. 56, p. 255–261, 2010.

[33] R. SALOMÃO, M. A. KAWAMURA, A.D.V. SOUZA, et al. Hydratable Alumina-Bonded Suspensions: Evolution of Microstructure and Physical Properties During First Heating. *Interceram. - Int. Ceram. Rev.* 66, 28–37 (2017). doi: 10.1007/BF03401226

[34] M. CAI, Y. LIANG, J. NIE, Y. YIN, M. JU, E Q. ZHANG, “Colloidal silica-bonded MgO-CaO hot gunning mixes: Characterization of physical properties, microstructure and gunning performance”, *Ceramics International*, vol. 45, n° 17, p. 22426–22431, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.232.

[35] R. D. DOS ANJOS, M. R. ISMAEL, I. R. DE OLIVEIRA, E V. C. PANDOLFELLI, “Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions”, *Ceramics International*, vol. 34, n° 1, p. 165–171, 2008, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.09.004.

[36] R.L SALOMÃO; V.C. PANDOLFELLI; “The particle size distribution effect on the drying efficiency of polymeric fibers containing castables”, *Ceramics International* vol. 34, p.173–180, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.09.005, 2008.

[37] D.J. DUVAL, S.H RISBUD, J.F. SHACKELFORD. (2008). Mullite. In: Shackelford, J.F., Doremus, R.H. (eds) *Ceramic and Glass Materials*. Springer, Boston, MA. doi: 10.1007/978-0-387-73362-3_2

[38] M. A. L.; BRÁULIO, C.; TONTRUP, J.; MEDEIROS, E V. C. PANDOLFELLI, “Colloidal Alumina as a Novel Castable Bonding System”, *Refractories*, vol. 3, p. 135–141, 2011.

[39] T. SANTOS, A. P. LUZ, C. PAGLIOSA, E V. C. PANDOLFELLI, “Mg(OH)₂ Nucleation and Growth Parameters Applicable for the Development of MgO-Based

Refractory Castables”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, n° 2, p. 461–469, 2016, doi: 10.1111/jace.14019.

[40] ASTM. Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration 1. *Annual Book of ASTM Standards*, p. 1–15, 2015

[41] M. ISMAEL, R. SALOMÃO, e V. C. PANDOLFELLI, “Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables”, *Refractories Applications and News*, vol. 11, n° 4, p.16-20, 2006.

[42] R. SALOMÃO, "Porogenic Behavior of Water in High-Alumina Castable Structures", *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, Article ID 2876851, 10 pages, 2018. doi: 10.1155/2018/2876851

[43] R. SALOMÃO, V. C. PANDOLFELLI, “Polypropylene Fibers and their Effects on Processing Refractory Castables” *International Journal Applied Ceramic Technology*, vol. 4, n°6, p. 496–502, 2007.

[44] R. SALOMÃO, J. BRANDI, “Macrostructures with hierarchical porosity produced from alumina–aluminum hydroxide–chitosan wet-spun fibers”, *Ceramics International*, vol. 39, n°7, p. 8227-8235, 2013.

[45] H. PENG, “Recent progress in microsilica-gel bonded no-cement castables”, *Ceramics International*, vol. 49, n° 14, Part B, p. 24566-24571, 2023, doi: doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.187.

[46] R. SALOMÃO, I. S. MARTINATTI, L. FERNANDES, A. SUNDBLOM, P. GREENWOOD, P.R.T. TIBA, “Novel silanized colloidal silica-MgO self-flowing dispersions with improved hydroxylation resistance”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 43, n°13, p. 5691-5705, 2023, doi: doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.023.

[47] M. V. M. MAGLIANO & V. C. PANDOLFELLI, “Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários,” *Cerâmica*, vol. 56, p. 141–147, 2010.

