

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

**CONCRETOS REFRACTÁRIOS FOSFATADOS PARA REFINO DE
PETRÓLEO: CARACTERIZAÇÃO, PROPRIEDADES E
ADEQUAÇÃO AO USO**

Daniel Telhado Gomes

São Carlos (SP)

2018

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

**CONCRETOS REFROTÁRIOS FOSFATADOS PARA REFINO DE
PETRÓLEO: CARACTERIZAÇÃO, PROPRIEDADES E
ADEQUAÇÃO AO USO**

Daniel Telhado Gomes

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Empresa financiadora: PETROBRAS

São Carlos (SP)

2018

DEDICATÓRIA

Com muito amor, dedico este projeto à minha parceira, amiga e esposa, que foi compreensiva nos momentos de reclusão, me motiva a cada dia, e que sempre, incondicionalmente, me encoraja a enfrentar de frente os desafios que a vida impõe, mesmo quando parecem maiores do que eu.

Dedico também aos meus pais e irmão, que sempre estiveram juntos nessa jornada, e, mesmo quando longe, se fazem presentes nos pensamentos que me acompanham.

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal Fluminense (2004).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Daniel Telhado Gomes, realizada em 26/09/2018:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
UFSCar

Profa. Dra. Ana Paula da Luz
UFSCar

Prof. Dr. Vladnilson Peter de Souza Ramos
Saint-Gobain

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Pandolfelli, que sempre disposto e obstinado me guiou ao longo do caminho, cujo mérito do meu aprendizado compartilho com ele.

Pelo mesmo empenho, agradeço a Profa. Dra. Ana Paula da Luz, a quem tive a sorte de poder dividir reflexões e contar com incondicional apoio. Agradeço também aos demais pesquisadores e técnicos do GEMM, que se dedicaram a linhas de pesquisa derivadas deste projeto, assim como todos que garantiram a fidelidade dos mais de 1.000 ensaios realizados.

Agradeço à Petrobras, que me ofereceu todas as oportunidades para o desenvolvimento do projeto e pelo suporte nesses anos. A todos os amigos desta empresa que me incentivaram a iniciar este projeto, em especial ao Renato, Ricardo, Arno e Santini. Agradeço também aos amigos Biscouto, Canos, Domingos, Elbert, Fábio, Marco Aurélio e Milton Igino, que contribuíram com a moldagem dos corpos de prova e na definição de diretrizes para as avaliações realizadas.

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

RESUMO

A crescente demanda de petróleo experimentada nas últimas décadas alavancou o preço do barril a um patamar nunca antes visto, incentivando a corrida pelo aumento da produção e nos levando a águas cada vez mais profundas. Em movimento consoante, a indústria de refino readequou o seu parque e otimizou processos, resultando no aumento da disponibilidade das unidades operacionais. Nesse período, uma das iniciativas exploradas para diminuir o tempo de manutenção foi a ampliação do emprego de concretos refratários fosfatados em substituição aos ligados com cimento. Além de apresentarem propriedades termomecânicas satisfatórias até 1.500 °C, estes produtos permitem alta taxa de aquecimento após cura, sem risco de explosão, e possuem a capacidade de adesão química em outros revestimentos refratários pré-queimados, agilizando o reparo dos equipamentos. Apesar das vantagens, a escassez de produção deste tipo de material no Brasil exigiu a sua importação, tornando os custos 5–15 vezes mais altos que os praticados para os concretos convencionais. Prospectando novos potenciais fornecedores, este trabalho caracterizou concretos fosfatados importados e previamente qualificados, comparando-os com os recém desenvolvidos por fabricantes nacionais, visando avaliar o desempenho e adequação ao uso destas novas formulações. Os resultados mostraram que sob diversos aspectos os materiais nacionais superam as referências previamente qualificadas, existindo opções viáveis para uso em refinarias de petróleo. Por outro lado, também foi observada a necessidade de aprimoramento e ajustes, motivando o desenvolvimento de uma segunda geração de concretos fosfatados no Brasil. Baseado nos resultados obtidos também foram propostos requisitos para a especificação dos materiais avaliados.

Palavras-chave: concreto refratário; pega química; fosfatado; petroquímica.

ABSTRACT

PHOSPHATE-BONDED REFRACTORY CASTABLES FOR PETROLEUM REFINERY: CHARACTERIZATION, PROPERTIES AND SUITABILITY FOR SERVICE

The increasing demand for petroleum experienced in the last decades has pushed the barrel price to a level never seen before, stimulating a race for rising production volumes and taking us to even deeper waters. On a similar move, the refining industry has adapted itself and optimized its processes, resulting in higher unit operational availability. During this period, one of the initiatives explored to reduce maintenance downtime was the increment of phosphate-bonded refractories installation, replacing the cement based castables. In addition of satisfactory thermo-mechanical properties up to 1,500 °C, these products allow high heating rates after curing without explosion risk and chemical adhesion on pre-fired refractory linings, speeding up equipment's repair. Despite the advantages, the shortage production of these materials in Brazil required its importation, turning costs 5–15 times higher than those for conventional castables. Prospecting potential new suppliers, this work characterized imported and previously qualified phosphate-bonded products, comparing them with those newly developed by national manufacturers, aiming to evaluate the performance and suitability for using these formulations. The results showed that in many aspects the national materials overcame the previously qualified references, being viable options for using in oil refineries. On the other hand, it was also observed the need of improvement and adjustments, motivating the development of a second generation of phosphate-bonded castable refractories in Brazil. Based on the obtained results, requirements were also proposed for materials specification.

Keywords: castable refractory; chemical bonded; phosphate-bonded; petrochemical.

PUBLICAÇÕES

- [1] LUZ, A.P., GOMES, D.T., PANDOLFELI, V.C., High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 9041-9050, 2015.
- [2] LUZ, A.P., OLIVEIRA, G.R., GOMES, D.T., PANDOLFELLI, V.C., Monoaluminum phosphate-bonded refractory castables for petrochemical application, **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8331-8337, 2016.
- [3] LOPES, S.J.S., LUZ, A.P., GOMES, D.T., PANDOLFELLI, V.C., Design of self-flow chemically bonded castables, **ALAFAR**, 2016
- [4] LUZ, A.P., GOMES, D.T., PANDOLFELLI, V.C., Maximum working temperature of refractory castables: Do we really know how to evaluate it?, **Ceramics International**, v. 43, p. 9077-9083, 2017.
- [5] LOPES, S.J.S., LUZ, A.P., GOMES, D.T., PANDOLFELLI, V.C., "Self-flowing high-alumina phosphate-bonded refractory castables," **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6239-6249, 2017.
- [6] LUZ, A.P., LOPES, S.J.S., GOMES, D.T., PANDOLFELLI, V.C., High-alumina chemically-bonded refractory castables containing liquid or powdered binders, **UNITECR**, 2017.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Materiais refratários.....	7
2.1.1 Classificação dos refratários	8
2.2 Refratários Monolíticos (ou Não Conformados)	10
2.3 Concretos refratários.....	11
2.4 Sistemas ligantes de concretos refratários.....	19
2.4.1 Cimentos de aluminato de cálcio	19
2.4.2 Ligantes a base de fosfatos de alumínio e magnésio	31
2.4.3 Outros ligantes fosfatados	47
2.5 Uso dos refratários na indústria de refino de petróleo.....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Seleção e avaliação dos concretos de referência	54

3.2	Avaliação dos concretos refratários fosfatados comerciais nacionais	56
3.3	Processamento dos corpos de prova	57
3.4	Técnicas de caracterização	59
3.4.1	Fluorescência de raios X	60
3.4.2	Massa específica e porosidade aparentes	60
3.4.3	Fluidez	61
3.4.4	Variação linear dimensional	62
3.4.5	Resistência à compressão uniaxial	62
3.4.6	Resistência à flexão	63
3.4.7	Resistência à flexão a quente	63
3.4.8	Resistência à erosão	64
3.4.9	Resistência ao choque térmico	66
3.4.10	Refratariedade sob carga	67
3.4.11	Sinterabilidade assistida	69
3.4.12	Condutividade Térmica	70
3.4.13	Resistência à explosão	71
3.4.14	Ensaio de adesão	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1	Concreto Denso de Alta Alumina (Câmaras de Combustão de URE)	77
4.2	Concreto Denso Antierosivo Classe C (Unidades de FCC)	102
4.3	Concretos Fosfatados Não Comerciais	125
4.4	Demonstrativo de Formação de Preços: CAC x Fosfatados	133
5	CONCLUSÕES	135

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
	APÊNDICE A	155

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Matriz energética global distribuída por tipo de combustível, de 1970 a 2040. [1]	1
Figura 1.2	Evolução do preço do petróleo tipo Brent de 1990 a 2015. [2]	2
Figura 2.1	<i>Market share</i> de refratários monolíticos no Japão, EUA, China e Índia (2000–2015). [26]	12
Figura 2.2	Microestrutura de um concreto refratário. (Adaptado de [27]).	12
Figura 2.3	Curvas <i>CPFT x D</i> típicas da aplicação do modelo de <i>Alfred</i> . [31] ...	15
Figura 2.4	Métodos de aplicação dos concretos refratários. (Adaptado de [20,28,32]).	17
Figura 2.5	Métodos de aplicação das massas de projetar e de socar. (Adaptado de [20,28,32]).	18
Figura 2.6	Classificação dos cimentos a base de óxidos de cálcio no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (C = CaO; S = SiO_2 ; e A = Al_2O_3). [35]	19
Figura 2.7	Amostras de concretos a base cimento de aluminato de cálcio e <i>Portland</i> depois de 8 ciclos de 6 horas na temperatura de 500 °C, seguido de 24 horas em ambiente úmido. [36]	20
Figura 2.8	Diagrama de fases do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. [39]	22
Figura 2.9	Ciclo de <i>Le Chatelier</i> para a hidratação do CAC. (Adaptado de [28]).	26
Figura 2.10	Esquemas de reação para hidratação do (a) CA, (b) CA_2 e (c) C_{12}A_7 . (Adaptado de [25,27,28,35]).	27
Figura 2.11	Influência da temperatura na formação dos hidratos de aluminato de cálcio [42].	27
Figura 2.12	Morfologia dos principais hidratos de aluminato de cálcio (massa específica / estrutura cristalina). [44]	29

- Figura 2.13** Evolução da microestrutura da matriz durante a queima do concreto: (a) 900 °C; (b) 1.200 °C; (c) e (d) 1.300 °C; (e) e (f) 1.400 °C. [46]. 30
- Figura 2.14** Módulo de ruptura de concretos a base de alumina fundida (90%-p), ligados com solução de ácido fosfórico e diversos óxidos, após secagem por 72 h a temperatura ambiente e a 105 °C por 24 h. Composição molar dos ligantes: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{MgO} \cdot 1,1\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{BeO} \cdot 2,5\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7,6\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{BaO} \cdot 2,6\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO} \cdot 1,6\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{ThO}_2 \cdot 8,4\text{P}_2\text{O}_5$. (Adaptado de [65,66])..... 33
- Figura 2.15** Efeito da concentração de MAP na viscosidade. (Adaptado de [65]). 36
- Figura 2.16** Efeito da temperatura na viscosidade da solução de MAP. (Adaptado de [65]). 37
- Figura 2.17** Efeito da temperatura de secagem (a massa constante) na resistência mecânica a frio. (Adaptado de [65])..... 38
- Figura 2.18** Taxa de perda de massa do MAP, sob taxa constante de aquecimento. (Adaptado de [65])..... 39
- Figura 2.19** Evolução da desidratação do MAP [65]..... 40
- Figura 2.20** Curva da análise térmica diferencial do MAP. (Adaptado de [66]). . 40
- Figura 2.21** MEV da Berlinita (totalmente formada) ligada em uma cerâmica aluminosa [67]. 41
- Figura 2.22** Efeito da temperatura na formação de fases do ligante de fosfato de alumínio (Adaptado de [73]). 42
- Figura 2.23** Reações do MAP com MgO. (Adaptado de [28])..... 44
- Figura 2.24** Diagrama de fases MgO–P₂O₅ [77]. 45
- Figura 2.25** Módulo de ruptura (3 pontos) de amostras secas (110 °C/24 h) e queimadas (815 °C/5 h) de um concreto fosfatado comercial de alta alumina vibrado (Referência) e das composições auto-escoantes testadas com 0,5%-p de polifosfato de sódio (3H e 6H), com os

	sistemas ligantes compostos por 100% H ₃ PO ₄ e 25% MAP + 75% H ₃ PO ₄ . (Adaptado de [80]).	46
Figura 2.26	Representação da cadeia do hexametáfosfato de sódio (<i>n</i> de 6–21).	47
Figura 2.27	Temperaturas típicas de operação de equipamentos refratados em unidades de refino de petróleo.	49
Figura 3.1	Ensaio de flexão por 3 pontos (MOR).	64
Figura 3.2	Superfície típica do corpo de prova após o ensaio de erosão, sendo possível observar o efeito de “sombra” em relação aos agregados.	65
Figura 3.3	Equipamento para ensaio de erosão. (Adaptado de [99]).	66
Figura 3.4	Equipamento Scanelastic 02 utilizado para a determinação do módulo elástico em temperatura ambiente.	67
Figura 3.5	Equipamento NETZSCH-421 para o ensaio de refratariedade sob carga.	68
Figura 3.6	Exemplo de curva do ensaio de refratariedade sob carga. (Adaptado de [102]).	69
Figura 3.7	Montagem dos corpos de prova para o ensaio de condutividade térmica.	71
Figura 3.8	Equipamento para ensaio de explosão.	72
Figura 3.9	Ensaio de adesão por flexão em 4 pontos com corpo de prova misto.	74
Figura 4.1	Perfil de temperatura típico na câmara de combustão (sem queima de NH ₃).	79
Figura 4.2	Desenho esquemático da câmara de combustão da URE e materiais refratários usados em cada região.	80

Figura 4.3	Efeito da temperatura na perda de massa após 6 h de ensaio sob vazão de 35 l/min de hidrogênio e pressão de 1 atm. (Adaptado de [110]).	82
Figura 4.4	Massa específica (MEA) e porosidade aparentes (PA) dos concretos densos de alta alumina (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).	83
Figura 4.5	Variação linear dimensional (VLD) dos concretos densos de alta alumina (queimados a 815 °C em relação a secos a 110 °C).	84
Figura 4.6	Resistência a compressão (CCS) e módulo de ruptura (MOR) em temperatura ambiente para os concretos densos de alta alumina (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).	85
Figura 4.7	Módulo de ruptura a quente (HMOR) dos concretos densos de alta alumina.	87
Figura 4.8	Volume erodido em temperatura ambiente para os concretos densos de alta alumina (amostras queimadas de 500–815 °C).	88
Figura 4.9	Dano por choque térmico após 3, 6 e 9 ciclos térmicos, com variação de 790 °C, dos concretos densos de alta alumina (amostras inicialmente queimadas a 815 °C), avaliado a partir da redução do módulo elástico (E).	89
Figura 4.10	Variação do módulo elástico (E) antes e após o ensaio de explosão dos concretos densos de alta alumina.	90
Figura 4.11	Perda de massa (W) e taxa de perda de massa (dW/dt) durante o ensaio de explosão dos concretos densos de alta alumina (análise termogravimétrica a 20 °C/min).	91
Figura 4.12	Trincamento superficial da amostra do concreto de referência RF.1 após o ensaio de explosão.	92
Figura 4.13	Sinterabilidade assistida (SSC) dos concretos densos de alta alumina.	93

Figura 4.14 Refratariedade sob carga (RUL) dos concretos densos de alta alumina.	94
Figura 4.15 Amostra do concreto PC.1 após ensaio de refratariedade sob carga.	96
Figura 4.16 Curva de condutividade térmica dos concretos densos de alta alumina.	97
Figura 4.17 Perfis térmicos da câmara de combustão com os concretos avaliados instalados na 2ª camada.	99
Figura 4.18 Ensaios de adesão dos corpos de prova mistos (concreto fosfatado denso de alta alumina x concreto padrão) e módulo de ruptura (corpo de prova simples) de cada composição individualmente.	100
Figura 4.19 Instabilidade do aditivo do concreto PC.3.	102
Figura 4.20 Esquemático do Conjunto Conversor (modelo <i>side by side</i> com <i>riser</i> externo).	104
Figura 4.21 Perfil de temperatura típico ao longo do <i>riser</i>	105
Figura 4.22 Transformações cristalinas da sílica durante aquecimento. (Adaptado de [114]).	108
Figura 4.23 Massa específica (MEA) e porosidade aparentes (PA) dos concretos antierosivos classe C (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).	108
Figura 4.24 Variação linear dimensional (VLD) dos concretos antierosivos classe C (queimados a 815 °C em relação a secos a 110 °C).	110
Figura 4.25 Resistência a compressão (CCS) e módulo de ruptura (MOR) em temperatura ambiente para os concretos antierosivos classe C (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).	110
Figura 4.26 Módulo de ruptura a quente (HMOR) dos concretos antierosivos classe C.	111

Figura 4.27	Volume erodido em temperatura ambiente para os concretos antierosivos classe C (amostras queimadas de 500–815 °C).	112
Figura 4.28	Dano por choque térmico após 3, 6 e 9 ciclos térmicos, com variação de 790 °C, dos concretos antierosivos classe C (amostras inicialmente queimadas a 815 °C), avaliado a partir da redução do módulo elástico (E).....	113
Figura 4.29	Variação do módulo elástico (E) antes e após o ensaio de explosão dos concretos antierosivos classe C.	114
Figura 4.30	Perda de massa (W) e taxa de perda de massa (dW/dt) durante o ensaio de explosão dos concretos antierosivos classe C (análise termogravimétrica a 20 °C/min).....	115
Figura 4.31	Sinterabilidade assistida (SSC) dos concretos antierosivos classe C.	116
Figura 4.32	Refratariedade sob carga (RUL) dos concretos antierosivos classe C.	117
Figura 4.33	Curva de condutividade térmica dos concretos antierosivos classe C.	119
Figura 4.34	Perfis térmicos do <i>riser</i> (externo) com os concretos avaliados instalados nas condições coqueado e com 4%-p de agulha metálica.	121
Figura 4.35	Perfis térmicos do <i>riser</i> para o concreto antierosivo classe C (N-1728).	122
Figura 4.36	Curva de condutividade térmica limite para uso em <i>risers</i>	123
Figura 4.37	Ensaio de adesão dos corpos de prova mistos (concreto fosfatado antierosivo classe C x concreto padrão) e módulo de ruptura (corpo de prova simples) de cada composição individualmente.....	124
Figura 4.38	Fluidez vibrada dos concretos antierosivos classe C avaliados. ...	124

- Figura 4.39** Resistência a compressão (CCS) e módulo de ruptura (MOR) em temperatura ambiente para as composições formuladas (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).127
- Figura 4.40** Massa específica (MEA) e porosidade (PA) aparentes das composições formuladas (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).128
- Figura 4.41** Módulo de ruptura a quente (HMOR) das composições formuladas.128
- Figura 4.42** Volume erodido em temperatura ambiente para as composições formuladas (amostras queimadas de 500–815 °C).129
- Figura 4.43** Dano por choque térmico após 3, 6 e 9 ciclos térmicos, com variação de 790 °C, das composições formuladas (amostras inicialmente queimadas a 815 °C), avaliado a partir da redução do módulo elástico (E).130
- Figura 4.44** Curvas de refratariedade sob carga (RUL) das composições formuladas.....131
- Figura 4.45** Evolução do módulo elástico durante o primeiro e segundo ciclos de aquecimento até 1.200 °C e resfriamento.132

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação quanto à forma. [19]	9
Tabela 2.2	Classe quanto à natureza química e mineralógica. [19].....	9
Tabela 2.3	Agregados típicos de concretos isolantes. (Adaptado de [20,25,28]).	13
Tabela 2.4	Agregados de concretos densos. (Adaptado de [20,25,28,29]).....	13
Tabela 2.5	Funções das frações finas de preenchimento da matriz do concreto. [28]	16
Tabela 2.6	Classificação de concretos densos quanto ao teor de cimento. [33]	18
Tabela 2.7	Classificação dos cimentos de aluminato de cálcio. (Adaptado de [17,37]).	21
Tabela 2.8	Composição e propriedades das principais fases do cimento de aluminato de cálcio. (Adaptado de [27]).	23
Tabela 2.9	Composição (%-p) de alguns cimentos de aluminato de cálcio comerciais de alta pureza. [35].....	23
Tabela 2.10	Taxa de hidratação das fases mineralógicas típicas dos cimentos de aluminato de cálcio. [37].....	24
Tabela 2.11	Composição e propriedades dos hidratos de aluminato de cálcio...	28
Tabela 2.12	Faixa de temperatura de desidratação dos principais hidratos de aluminato de cálcio. [27].....	29
Tabela 2.13	Evolução das mudanças de fase do cimento desidratado durante aquecimento. [38].....	30
Tabela 2.14	Efeito da reação de cátions com o ácido fosfórico na força de ligação. (Adaptado de [65]).....	33
Tabela 2.15	Propriedades típicas dos refratários empregados em equipamentos de unidades de refino de petróleo. [87]	50

Tabela 2.16	Requisitos mínimos para os concretos refratários usados em fornos e unidades de FCC na PETROBRAS, conforme norma N-1728. [88]	51
Tabela 3.1	Concretos refratários fosfatados escolhidos como referência.	55
Tabela 3.2	Propriedades e características dos concretos fosfatados de referência, conforme informadas em FDT na época da qualificação (2007–2009).	55
Tabela 3.3	Concretos refratários fosfatados comerciais avaliados.	56
Tabela 3.4	Propriedades e características típicas dos concretos fosfatados comerciais, conforme informadas em FDT.	57
Tabela 3.5	Tratamento térmico final, quantidade e dimensões dos corpos de prova.	59
Tabela 3.6	Composição do concreto CAC padrão (modelo de Alfred, $q = 0,21$).	75
Tabela 4.1	Composição típica do gás ácido processado nas UREs.	77
Tabela 4.2	Composição química dos concretos densos de alta alumina analisados.	81
Tabela 4.3	Perda de massa dos concretos densos de alta alumina.	92
Tabela 4.4	Resultados dos ensaio de refratariedade sob carga dos concretos densos de alta alumina.	95
Tabela 4.5	Comparativo do desempenho dos concretos densos de alta alumina avaliados em relação à referência RF.1.	101
Tabela 4.6	Composição química (XRF) dos concretos antierosivos classe C analisados.	106
Tabela 4.7	Perda de massa dos concretos antierosivos classe C.	115
Tabela 4.8	Resultados dos ensaios de refratariedade sob carga dos concretos antierosivos classe C.	118

Tabela 4.9	Comparativo do desempenho do concreto antierosivo classe C PC.4 em relação à referência RF.2.....	125
Tabela 4.10	Composição dos concretos fosfatados desenvolvidos (modelo de Alfred $q = 0,26$).....	126
Tabela 4.11	Resumo dos resultados dos ensaios de refratariedade sob carga das composições formuladas.....	131
Tabela 4.12	Comparativo do desempenho das composições formuladas em relação à referência RF.1.....	133
Tabela 4.13	Comparação de custo da matéria prima de um concreto denso de alta alumina (90%-p) fosfatado e a base de cimento.	134
Tabela 5.1	Proposta de requisitos para especificação de concretos densos de alta alumina para câmara de combustão de URE.	136
Tabela 5.2	Proposta de requisitos para especificação de concretos antierosivos cl. C para <i>risers</i> de FCC.....	137

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ρ_{fluido}	Massa específica do fluido de imersão (g/cm ³)
ΔE	Variação do módulo elástico (%)
ΔV	Volume erodido (cm ³ ou m ³)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
CAC	Cimento de Aluminato de Cálcio
CCS	Resistência a compressão a temperatura ambiente (<i>Cold Crushing Strength</i>) (MPa)
D	Massa do corpo de prova seco (g)
XRD	Difração de raios X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
E	Módulo elástico (Pa)
E_f	Módulo elástico após a secagem (MPa)
E_i	Módulo elástico antes da secagem (MPa)
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado (<i>Fluidized Catalytic Cracking</i>)
FDA	Folha de Dados de Aplicação
FDT	Folha de Dados Técnicos
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
HMOR	Módulo de ruptura a quente (<i>Hot Modulus of Rupture</i>) (MPa)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
k	Coefficiente de condutividade térmica (W/m.K)

K_{IC}	Fator de intensidade de tensão crítico do alvo ($\text{Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
LCC	Concreto de baixo cimento (<i>Low Cement Castable</i>)
L_f	Comprimento médio do corpo de prova queimado a 815 °C (mm)
L_i	Comprimento médio do corpo de prova seco a 110 °C (mm)
MAP	Hidrogenofosfato de monoalumínio [<i>Monoaluminium Phosphate</i> , $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$]
MEA	Massa Específica Aparente (g/cm^3)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_f	Massa do corpo de prova depois do ensaio de erosão (g)
M_i	Massa do corpo de prova antes do ensaio de erosão (g)
MOR	Módulo de ruptura (<i>Modulus of Rupture</i>) (MPa)
NCC	Concreto sem cimento (<i>No Cement Castable</i>)
Q	Fluxo máximo de calor admissível (W/m)
r	Raio da partícula (m)
R	Raio do agregado (mm)
RUL	Refratariedade sob carga (<i>Refractoriness Under Load</i>)
S	Massa do corpo de prova imerso em líquido (g)
SSC	Sinterabilidade assistida
ULCC	Concreto de ultra baixo cimento (<i>Ultra-Low Cement Castable</i>)
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
V	Volume aparente (cm^3)
VLD	Varição linear dimensional (%)
V_{poros}	Volume dos poros aparentes (g/cm^3)
$V_{\text{sólido}}$	Volume aparente do sólido (g/cm^3)

W	Massa úmida (g)
XRF	Fluorescência de raios X (<i>X-Ray Fluorescence</i>)

1 INTRODUÇÃO

Como um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento, a energia se tornou a força motriz da economia moderna. De 1970 a 2017, o consumo global de energia aumentou 176% — de 104 milhões de barris equivalentes de petróleo¹ por dia (MMbep/d) para 287 MMbep/d. O aumento do consumo nesse período foi motivado pelo desenvolvimento mundial, momento no qual níveis avançados de industrialização, urbanização, crescimento populacional e econômico aumentaram a demanda de petróleo em torno de 80% [1]. A **Figura 1.1** mostra a evolução da matriz energética mundial e prospecta a tendência para o futuro, prevendo o crescimento do consumo de petróleo em menores taxas do que nas últimas décadas, entretanto ainda com papel relevante na economia mundial.

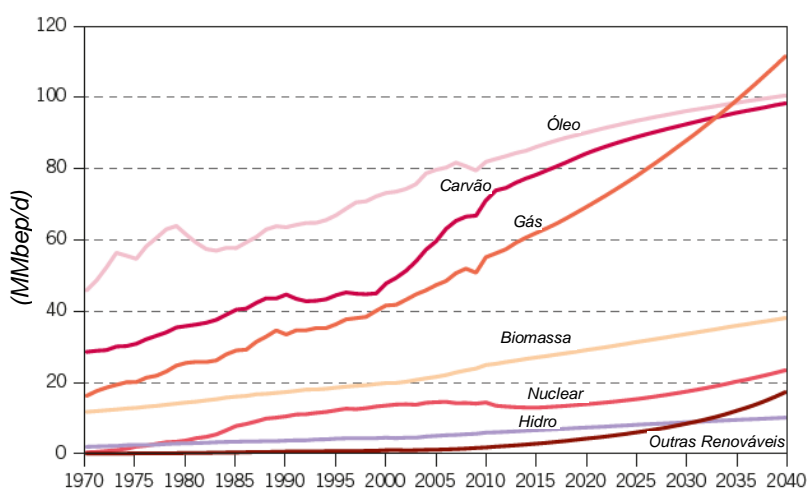


Figura 1.1 Matriz energética global distribuída por tipo de combustível, de 1970 a 2040. [1]

Apesar do consistente aumento do consumo, os preços do petróleo flutuam abruptamente conforme as mudanças no cenário geopolítico e desequilíbrios no mercado mundial. Nas últimas décadas a ocorrência de eventos que marcaram a história, como a guerra do golfo em 1990, a aceleração do crescimento industrial nos anos 2000 e o superciclo do petróleo (desequilíbrio entre demanda e consumo),

¹ Barril equivalente de petróleo é uma unidade de energia equivalente a $6,383 \times 10^9$ J.

iniciado em 2003 e interrompido em 2008 pela crise financeira mundial, foram fatores que contribuíram para a flutuação do preço do barril, chegando ao patamar de US\$ 140, como indicado na **Figura 1.2** [2].

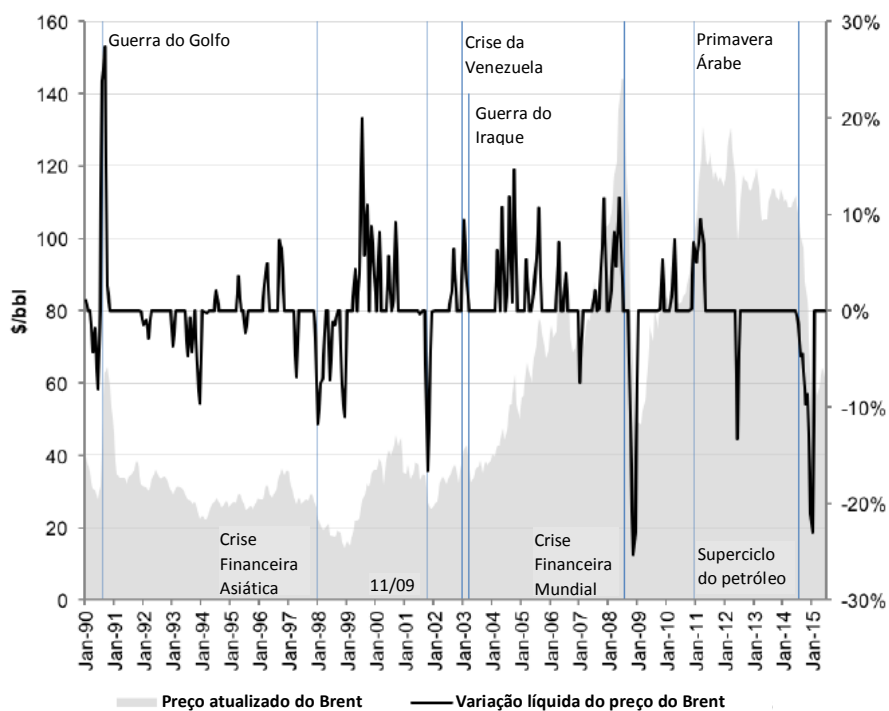


Figura 1.2 Evolução do preço do petróleo tipo Brent² de 1990 a 2015. [2]

Diante do superciclo do petróleo, depois de anos sem a construção de novas refinarias de grande porte, a partir de 2003 houve uma retomada da disposição mundial para investimento em novas unidades, suscitando o surgimento de dezenas de empreendimentos pelo mundo à procura de maiores margens, enquanto a capacidade de refino mundial operava em seu limite [3].

Nesse cenário de crescimento, além dos investimentos em novas refinarias, planos para a otimização das unidades existentes foram conduzidos por meio da implementação de projetos de pequeno e médio porte para aumento da capacidade, adequação metalúrgica para processamento de petróleos de maior acidez (parte dos campos do Brasil, México, Arábia Saudita, Iraque, Venezuela, Irã e Rússia) e adaptação do parque de refino para a produção de combustíveis com menor teor

² Brent é um tipo de petróleo usado como referência para precificação no mercado mundial.

de contaminantes (principalmente enxofre), visando a ampliação do mercado ou o atendimento de requisitos legais que passaram a exigir combustíveis menos poluentes [3,4].

Não somente as instalações do parque de refino foram otimizadas, como também os processos foram aprimorados. Um dos reflexos dessas mudanças foi o agressivo aumento da disponibilidade operacional das unidades de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC, *Fluidized Catalytic Cracking*), que na década dos anos 90 operava em campanhas com duração média de 33 meses, intercaladas com paradas de manutenção de aproximadamente 50 dias [5], enquanto atualmente as campanhas levam entre 60–74 meses e o tempo médio de parada é de 32 dias. Essa significativa mudança exigiu o delineamento de novas estratégias, buscando soluções que sustentassem os novos patamares de produção, sem comprometer a segurança das pessoas, a qualidade dos produtos e confiabilidade das unidades.

Diversos processos foram progressivamente aprimorados para atingir tais objetivos, sendo um deles a atividade de manutenção de revestimentos refratários, que na década de 90 era uma das barreiras para o prolongamento das campanhas e estreitamento das paradas de manutenção. Ao longo das últimas décadas, melhorias na seleção e qualificação destes materiais, introdução de novas práticas de projeto e manutenção, padronização dos procedimentos de execução e a introdução de novos métodos para garantia da qualidade contribuíram decisivamente para o aumento da disponibilidade operacional destas unidades.

Uma das práticas que merece destaque foi a ampliação do uso de concretos quimicamente ligados (fosfatados) bi-componentes em substituição parcial aos concretos tradicionais a base de cimento de aluminato de cálcio (CAC). A instalação de concretos fosfatados na indústria de refino data o ano de 1957 [6,7], quando a RESCO (EUA) patenteou, desenvolveu e lançou no mercado o concreto AA-22 para aplicação em ciclones de FCC. Além da alta resistência à erosão, este material era aplicado por socagem manual, sendo ideal para ancoramento em malhas hexagonais³ nas posições vertical e sobrecabeça, tornando-o vantajoso em

³ Malha construída pela união de tiras metálicas com formato de múltiplos hexágonos, usada para o ancoramento do concreto refratário. [88]

relação aos concretos tradicionais da época [8]. O AA-22 também apresentava resistência mecânica a frio superior que as massas de socar e eliminava a necessidade de permanência dentro do ciclone para aspensão de água durante a cura hidráulica necessária para os concretos a base de CAC. Por todas essas vantagens, o AA-22 rapidamente se tornou a referência mundial para aplicação em ciclones de FCC.

Dado o sucesso do AA-22 e o crescente número de unidades de FCC na década de 80, outros fabricantes desenvolveram materiais similares, valendo destacar o ACTCHEM 85, desenvolvido pela ACTCHEM (África do Sul) na década de 90 [8].

Apesar do uso bem-sucedido e restrito dos concretos de pega química nos ciclones de FCC, o seu emprego em outros serviços foi pouco explorado na indústria de refino até os anos 2000, quando foi introduzida uma nova geração de concretos fosfatados bi-componentes no Brasil. Estes produtos apresentam como principal vantagem a maior facilidade de eliminação da água de mistura durante o primeiro aquecimento (após cura), permitindo reduzir a duração da *curva de secagem* prévia à partida do equipamento. Enquanto as formulações à base de CAC requerem 24–72 horas para conclusão desse processo, as fosfatadas possibilitam a partida normal dos equipamentos, consumindo apenas 10–48 horas para entrada em operação. Além disso, estas formulações também possibilitam a recomposição de um revestimento que tenha sofrido perda de espessura, pois são capazes de promover a adesão química em refratários pré-queimados, propiciando o reparo mais rápido.

A perspectiva de aceleração da secagem e adesão vinham ao encontro com as consistentes iniciativas para redução do tempo de manutenção perseguidas na época, colaborando para o crescente consumo deste material entre as refinarias brasileiras. Embora esta tendência tenha sido freada pela necessidade de importação e por custos 5–15 vezes maiores que os praticados para os concretos convencionais, este cenário estimulou os fabricantes nacionais a desenvolverem produtos similares, favorecendo a concorrência e melhores preços. Apesar do potencial apresentado pelos novos concretos nacionais, o uso industrial ainda

dependia de prévia avaliação de desempenho, a fim confirmar a sua adequação ao uso, sem risco de comprometimento da integridade dos equipamentos.

Motivado por esta oportunidade, este projeto avaliou o desempenho dos concretos fosfatados nacionais, comparando-os em diversos aspectos com os importados atualmente em uso, visando antecipar a disponibilização destes materiais para a instalação em equipamentos de unidades de refino de petróleo. Foram confrontadas a composição química e propriedades físicas, térmicas e termomecânicas, incluindo a avaliação de sua capacidade de adesão e resistência a explosão sob altas taxas de aquecimento após cura. Também foram comparadas algumas composições formuladas no GEMM/DEMa/UFSCar, com o objetivo de identificar as melhores rotas para o desenvolvimento de sistemas ligantes fosfatados bi-componentes, colaborando para a difusão desta tecnologia no Brasil.

Por fim foi elaborado um estudo da formação de preços, considerando as principais matérias primas envolvidas, com a finalidade de comparar os custos de um concreto denso de alta alumina ligado com CAC e de seu equivalente fosfatado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais refratários

A história da indústria e da tecnologia dos refratários se entrelaçam e partem de pontos comuns como a descoberta do fogo. A natureza nos forneceu os primeiros refratários a partir das rochas onde o metal era amolecido pelo calor e conformado em ferramentas primitivas. Hoje os refratários modernos são materiais customizáveis, projetados para suportar condições adversas necessárias para a fabricação de metais, vidros, cimento, combustíveis, produtos químicos e outros insumos essenciais para a vida contemporânea [9].

A palavra “refratário” é derivada do Latim, “*refractarius*”, que significa obstinado, persistente, perseverante [10,11]. Estes materiais resistem a altas temperaturas, tem propriedades termomecânicas únicas, alta resistência a corrosão e são isolantes térmicos eficazes, que protegem as paredes dos equipamentos industriais da carga por ele contida [12].

Conforme definido por diversas normas [13-15], os refratários são materiais não metálicos, em geral cerâmicos, com propriedades físicas e químicas que permitem o seu uso em ambientes a alta temperatura. A *American Society for Testing Materials* (ASTM) [13] estabelece como referência aplicações acima de 538 °C, apesar destes materiais também serem empregados em temperaturas mais baixas [16].

Por serem adequados para o uso em altas temperaturas, estando sujeitos à esforços mecânicos, ao ataque e desgaste por meios agressivos, além de outras condições severas de serviço, diferentes tipos de refratários são desenvolvidos para cada aplicação [17].

Os refratários estão amplamente presentes na indústria de base (siderúrgica, metalúrgica, petroquímica, cimento e vidro) [17], tornando possível a fabricação de produtos que dependem de processos a quente, e por isso são essenciais para a economia moderna, além de contribuírem para o desenvolvimento tecnológico nas mais diversas áreas da engenharia [18].

2.1.1 Classificação dos refratários

A amplitude dos processos industriais demanda também uma grande variedade de refratários desenvolvidos para condições específicas de serviço. As propriedades características de cada tipo dependem predominantemente da matéria-prima base e dos métodos para a sua fabricação [9].

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) [19] distingue os refratários por meio de diversas classificações, entre as quais se destacam as duas a seguir:

- a) Quanto à forma: refere-se ao aspecto físico com que o produto é entregue pelo fabricante, dividindo-se em dois grandes grupos: os conformados e os não conformados.

Os refratários conformados são os fornecidos pelo fabricante com formato e dimensões bem definidas, enquanto os não conformados são aqueles sem forma física e sem dimensões definidas, permitindo a moldagem nos mais diversos formatos [15]. A **Tabela 2.1** classifica os formatos e tipos de produtos conformados e não conformados respectivamente.

- b) Quanto à natureza química e mineralógica: são classificados em função da composição química e mineralógica predominante na mistura que os constitui [19]. Normalmente são separados em três grupos: ácidos, básicos e neutros. Além destes grupos também podem ser classificados como “especiais” os que não se enquadram adequadamente nas classes anteriores, conforme apontado na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.1 Classificação quanto à forma. [19]

Grupo	Classe
Conformados	Formatos padronizados
	Formatos especiais
Não conformados	Argamassas
	Concretos
	Massas de socar
	Massas plásticas
	Massas de projeção
	Massas granuladas secas

Tabela 2.2 Classe quanto à natureza química e mineralógica. [19]

Grupo	Classe
Ácidos	Silicosos ou de sílica
	Silicoaluminosos ou de sílica–alumina
Básicos	Magnesianos ou de magnésia
	Magnesiano–cromíticos ou de magnésia–cromita
	Cromomagnesianos ou de cromita–magnésia
	Dolomíticos ou de dolomita
	De magnésia–carbono
Neutros	Aluminosos ou de alumina
	De alumina–carbono
	De alumina–carbeto–carbono, de silício carbono
	Aluminosos–cromíticos ou de alumina–cromita
	Cromíticos ou de cromita
	De carbono
Especiais	Grafíticos ou de grafita
	De carbeto de silício
	De cordierita
	De mulita

2.2 Refratários Monolíticos (ou Não Conformados)

Monolítico é o nome genericamente dado aos refratários não conformados, ou seja, que são fornecidos sem forma e dimensões definidas [15], sendo capazes de serem moldados nos mais diversos formatos antes do seu endurecimento.

Conforme *Krebs* [20] e *Lankard* [21], o ano de 1914 foi marcado pelo início de uma nova era na tecnologia dos refratários nos Estados Unidos, pois começaram a ser produzidos os primeiros monolíticos, que na época eram conhecidos como “*specialties*” [22]. Estes produtos eram classificados como refratários plásticos simples, constituídos por misturas de argilas plásticas com argilas calcinadas moídas, fornecidas úmidas e moldáveis, prontas para uso e aplicadas pedaço a pedaço com auxílio de marretas [23].

Embora *Sainte–Claire Deville* (França) seja considerado o descobridor das propriedades cimentícias dos aluminatos de cálcio antes de 1856 [21], foi somente em 1913 que a empresa Lafarge (França) começou a fornecer comercialmente o cimento de aluminato de cálcio [24], produzido a partir da bauxita e calcário. Em torno de 1928 começou a produção comercial de misturas ensacadas de agregados refratários com cimento de aluminato de cálcio, usadas para a construção de revestimentos monolíticos. Em 1934 já havia disponível no mercado pelo menos 25 misturas ligadas com o cimento de aluminato de cálcio, que foram chamadas de “*castables*” (do inglês *cast–able*, ou seja, capaz de ser moldado). Na década de 1940 os monolíticos constituíam apenas 2–3% do mercado total de refratários, nas formas de concretos, plásticos e argamassas para assentamento de produtos conformados. Durante o período de 1940–1960 os maiores avanços foram na evolução dos ligantes, com a introdução de cimentos de aluminato de cálcio mais puros, permitindo o uso de concretos em temperaturas mais altas, além do desenvolvimento do ligante fosfatado. A II Guerra Mundial estimulou o aumento do uso de monolíticos pela maior velocidade de instalação e manutenção, pois estes dispensam a necessidade de reconstrução, ao contrário do que ocorre com os equipamentos construídos com produtos conformados.

No início da década de 50 foram introduzidos os plásticos refratários fosfatados, que permitiam a realização de reparos a quente por projeção

pneumática⁴. Na década seguinte os concretos a base de cimento de aluminato de cálcio de alta pureza e agregados de alumina tabular já eram razoavelmente comuns, já existiam plásticos e massas de socar contendo teor de Al_2O_3 maior que 90%-p (em geral fosfatados e de pega ao ar). Nesse período os refratários monolíticos já correspondiam a ~30% do mercado nos EUA e vinham ganhando espaço em relação aos conformados. Uma forte tendência nos anos de 1960 a 1984 foi a especialização dos produtos refratários, refletindo em mudanças na granulometria das matérias-primas, redução da quantidade de ligante, uso de aditivos inovadores e melhorias dos procedimentos de mistura e aplicação [25]. Nos anos 70s foram introduzidos os concretos de baixo cimento nos EUA e iniciada a prática de reforço dos refratários monolíticos com a adição de fibras metálicas. Na década de 1980 os materiais monolíticos continuaram avançando, principalmente os concretos, ampliando as composições com baixo teor de cimento e até mesmo sem este ligante, substituindo parte dos concretos convencionais, plásticos, massas de socar e de projeção, assim como materiais conformados. Nesse período também foram desenvolvidos os concretos auto-escoantes, que dispensam a necessidade de vibração para adensamento, abrindo caminho para novos métodos de aplicação, como a projeção pneumática à úmido (*shotcreting*).

As vantagens de instalação e os avanços atingidos ao longo dos anos, consolidaram a tendência de aumento da produção dos refratários monolíticos [26], especialmente dos concretos, conforme registros em diferentes países (**Figura 2.1**).

2.3 Concretos refratários

Conforme descrito por *Lee et al.* [27], os concretos são fabricados a partir da mistura seca de grãos refratários grosseiros e finos (agregados), pós de preenchimento da matriz, agentes ligantes e aditivos. Após a mistura com água ou outras soluções, as reações de cura do(s) ligante(s) unem os agregados, transformando a mistura de grãos em um sólido monolítico poroso, conforme a microestrutura ilustrada na **Figura 2.2**. A proporção de cada componente é

⁴ Projeção pneumática: método de aplicação em que o material é pneumaticamente projetado por um equipamento no local de instalação.

cuidadosamente definida, variando em cada produto, conforme a sua aplicação e propriedades físicas, químicas e térmicas desejadas [28].

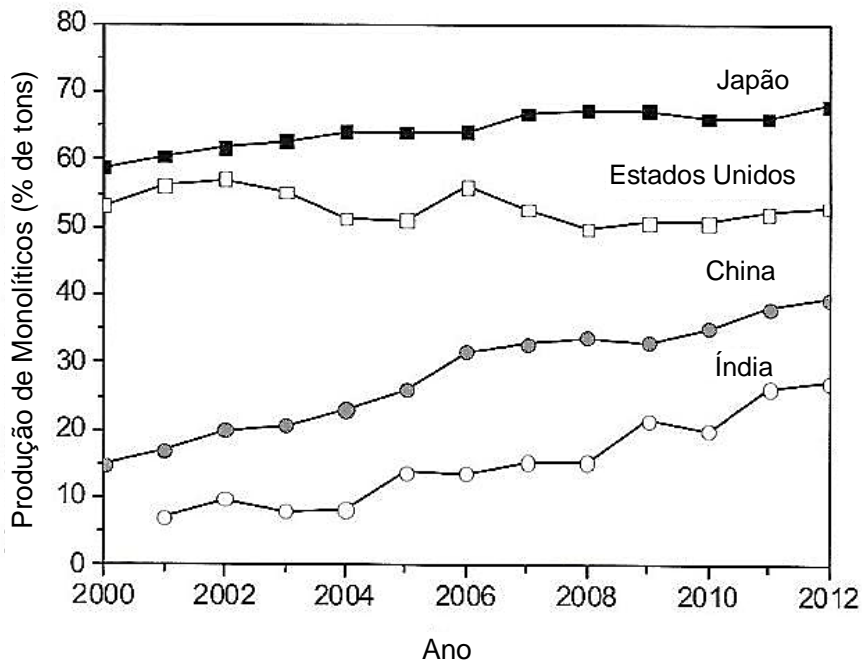


Figura 2.1 *Market share* de refratários monólitos no Japão, EUA, China e Índia (2000–2015). [26]

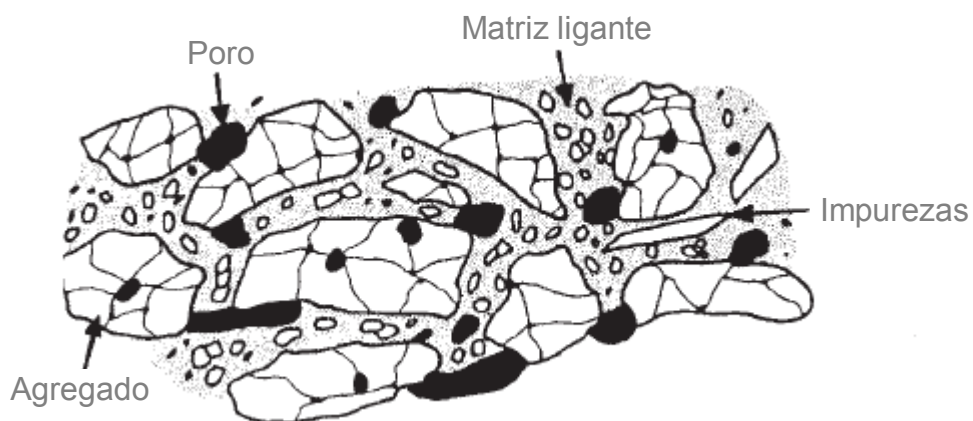


Figura 2.2 Microestrutura de um concreto refratário. (Adaptado de [27]).

Os agregados constituem o “esqueleto” do concreto e correspondem a 40–80%-p da formulação, contendo grãos tão grandes quanto 20 mm e tão diminutos

quanto 100 μm . Uma vasta variedade de matérias-primas naturais e sintéticas está disponível para formulação dos concretos refratários, conforme alguns exemplos indicados nas **Tabelas 2.3** e **2.4**. A seleção de um determinado tipo de agregado refletirá diretamente na “personalidade” da composição, conferindo as propriedades químicas e físicas desejadas conforme o tipo de serviço.

Tabela 2.3 Agregados típicos de concretos isolantes. (Adaptado de [20,25,28]).

Agregado	Al ₂ O ₃ (%-p)	SiO ₂ (%-p)	Massa Específica (g/cm ³)	Temperatura Máxima de Uso (°C)
Vermiculita	10–14	21–43	0,06–0,13	1.090
Cinasita	15–25	50–65	0,40–1,05	1.200
Perlita	12–18	71–75	0,14–0,19	1.370
Chamotes isolantes	47–70	25–50	0,45–0,72	1.650
Alumina globular	96	0,3	1,5	1.800

Tabela 2.4 Agregados de concretos densos. (Adaptado de [20,25,28,29]).

Agregado	Al ₂ O ₃ (%-p)	SiO ₂ (%-p)	Massa Específica (g/cm ³)	Temperatura Máxima de Uso (°C)
Alumina tabular ou fundida branca	99	0	3,5–3,7	1.870
Alumina fundida marrom	94–98	0,5–2	3,94–3,97	1.650
Bauxita	84–90	5–7	2,0–2,6	1.760
Mulita	74–76	19–24	2,74–2,88	1.650
Andalusita	54–62	37–44	3,17	1.400
Sílica fundida	0,1	99,7	2,2	1.370

Os poros são resultantes dos espaços intersticiais existentes entre os agregados e partículas finas da matriz do concreto, gerados pelos vazios não preenchidos, pelo excesso de água e pela adição de materiais orgânicos. O incremento da porosidade confere ao refratário menores densidade e condutividade térmica, sendo desejável nos materiais isolantes, que em geral têm porosidade aparente maior que 45%. Em contrapartida, o aumento do volume de poros degrada as propriedades mecânicas (resistência mecânica, módulo elástico, resistência ao

choque térmico, fluência etc.) e aumenta a suscetibilidade à corrosão devido à maior permeabilidade do revestimento [23,27].

O grau de empacotamento dos agregados e das frações finas da matriz exerce forte influência no comportamento reológico das misturas, sendo fundamental para o desempenho e determinação do método de aplicação, principalmente para os concretos densos. O aumento do empacotamento das partículas reduz os espaços intergranulares, que normalmente são preenchidos pelo excesso de água durante o processamento. Uma maneira eficiente de aumentar o empacotamento consiste na distribuição seletiva do tamanho de partículas, tal que os espaços intersticiais sejam progressivamente preenchidos por partículas menores [27]. Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos e testados para este propósito, sendo o modelo de *Alfred*, proposto por *Dinger e Funk* [30] em 1992, o mais usado por fornecer maior eficiência de empacotamento. O modelo de *Alfred* considera a polidispersão contínua de partículas e é definido pela equação (2.1):

$$CPFT = \left(\frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \times 100\% \quad (2.1)$$

onde, *CPFT* corresponde ao percentual acumulado das partículas com diâmetro menor que *D*; *D* é o tamanho de uma partícula qualquer; *D_S* e *D_L* são respectivamente o menor e maior tamanho de partícula; e *q* é o módulo de distribuição, que traduz a relação entre as partículas maiores e menores do sistema, sendo maior o seu valor, quanto maior for a proporção das partículas maiores. De acordo com estudos computacionais, o valor *q* = 0,37 corresponde à condição de empacotamento mais densa. Curvas *CPFT* x *D* típicas do modelo de *Alfred* são mostradas na **Figura 2.3**.

Adicionalmente ao preenchimento dos vazios intersticiais entre os agregados, resultando na redução da porosidade, as frações finas da matriz também possuem outras funções, tais como o controle da retração dimensional, indução da formação de fases específicas, ajuste químico/mineralógico da composição, inibição da corrosão etc., conforme indicado na **Tabela 2.5** [28].

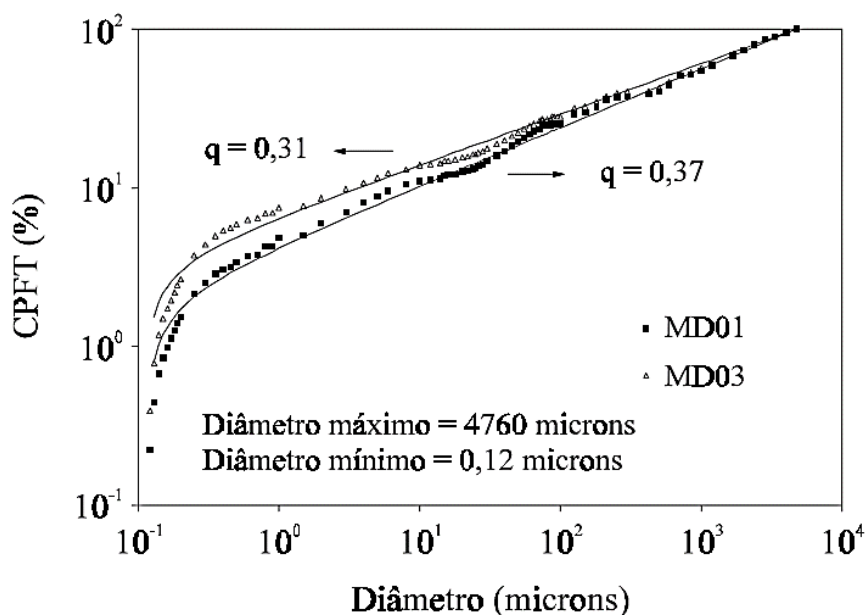


Figura 2.3 Curvas CPFT x D típicas da aplicação do modelo de Alfred. [31]

Outro importante componente da matriz, senão o mais importante, é o ligante, pois é o responsável pela coesão dos agregados e finos da microestrutura. A evolução dos concretos refratários foi marcada pelos avanços no desenvolvimento dos ligantes, que permitiu o aumento da refratariedade, melhoria das propriedades físico-químicas, além de vantagens para o processamento. Há diversos tipos de sistemas ligantes, destacando-se os listados abaixo:

- a) Hidráulicos: a mistura com água provoca reações de hidratação do ligante, aumentando a resistência mecânica a verde na temperatura ambiente. Os principais ligantes hidráulicos são os cimentos de aluminato de cálcio e a alumina hidratável.
- b) Químicos: reações de neutralização de componentes de caráter ácido causam o endurecimento da mistura em temperatura ambiente ou em temperaturas um pouco mais altas. Os principais ligantes químicos são a base de ácido fosfórico ou silicatos de sódio.
- c) Sol-gel: suspensão coloidal aquosa, que quando misturada com outros componentes do refratário inicia um processo de gelificação ou coagulação dos nano-componentes, induzindo o endurecimento da mistura.

Tabela 2.5 Funções das frações finas de preenchimento da matriz do concreto.
[28]

Aditivo	Fórmula química	Função
Agregados finos moídos	Diversas	Ajuste químico/mineralógico, modificação/desenvolvimento de liga
Alumina		
Calcinada	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ajuste químico/mineralógico, modificação/desenvolvimento de liga
Reativa	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ajuste da fluidez/reologia, modificação/desenvolvimento de liga
Sílica		
Quartzo	SiO_2	Controle da retração ($\sim 800^\circ\text{C}$)
Microsílica	SiO_2	Ajuste da fluidez/reologia, modificação/desenvolvimento de liga, formação de mulita
Magnésia	MgO	Modificação/desenvolvimento de liga, formação de espinélio, redução do ataque por metal/escória
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Controle da retração ($1.325\text{--}1.410^\circ\text{C}$), ajuste químico/mineralógico, propriedades gerais
Espinélio	MgAl_2O_4	Preenchimento da matriz, redução do ataque por metal/escória
Carbeto de silício	SiC	Ajuste da condutividade térmica e melhoria da resistência ao choque térmico
Argilas	Hidratos de Alumino–Silicatos	Preenchimento da matriz, ajuste da fluidez/reologia
Zirconita	ZrSiO_4	Redução do ataque por metal/escória/álcalis
Grafite/outras fontes de carbono	C	Redução do ataque por metal/escória, aumento da condutividade térmica
Antioxidantes	Al, Si, SiC, B_4C e outros	Inibição ou retardamento da oxidação do carbono, modificação/desenvolvimento de liga
Fibras polimérica	Vários	Aumento da permeabilidade, facilidade de secagem
Fibras metálicas	Aço inoxidável	Aumento da tenacidade e resistência mecânica
Aditivos nanométricos	Vários	Otimização do empacotamento e propriedades termomecânicas, modificação/desenvolvimento de liga
Cinzas	Vários	Preenchedor da matriz

- d) Cerâmica: processo de difusão que ocorre em temperaturas elevadas, provocando a ligação entre partículas adjacentes e o conseqüente aumento da resistência mecânica. Este tipo de ligação pode ocorrer simultaneamente em relação aos sistemas ligantes descritos acima.

O sucesso no uso dos concretos refratários deve-se à sua maior facilidade de instalação quando comparados com os produtos conformados. Tais materiais permitem a aplicação por diversos métodos diferentes, conforme indicado nas Figuras 2.4 e 2.5.

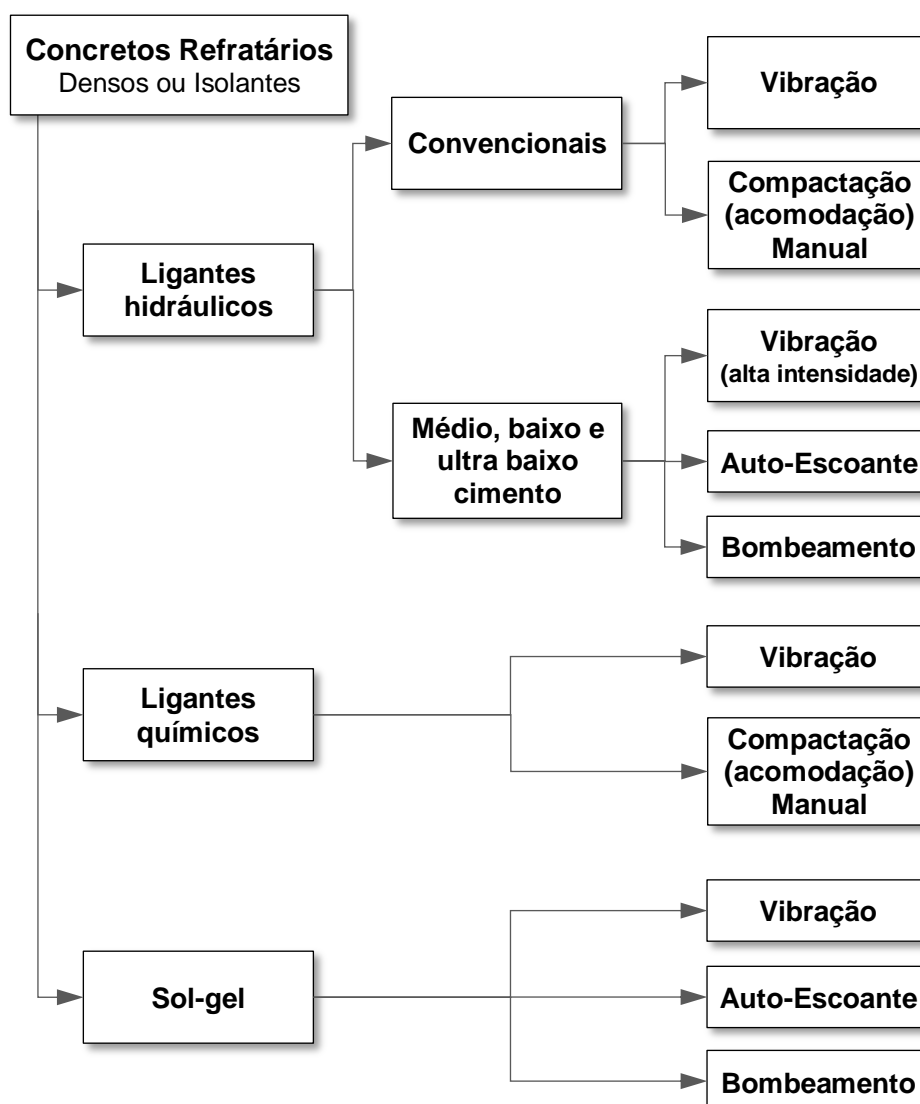


Figura 2.4 Métodos de aplicação dos concretos refratários. (Adaptado de [20,28,32]).

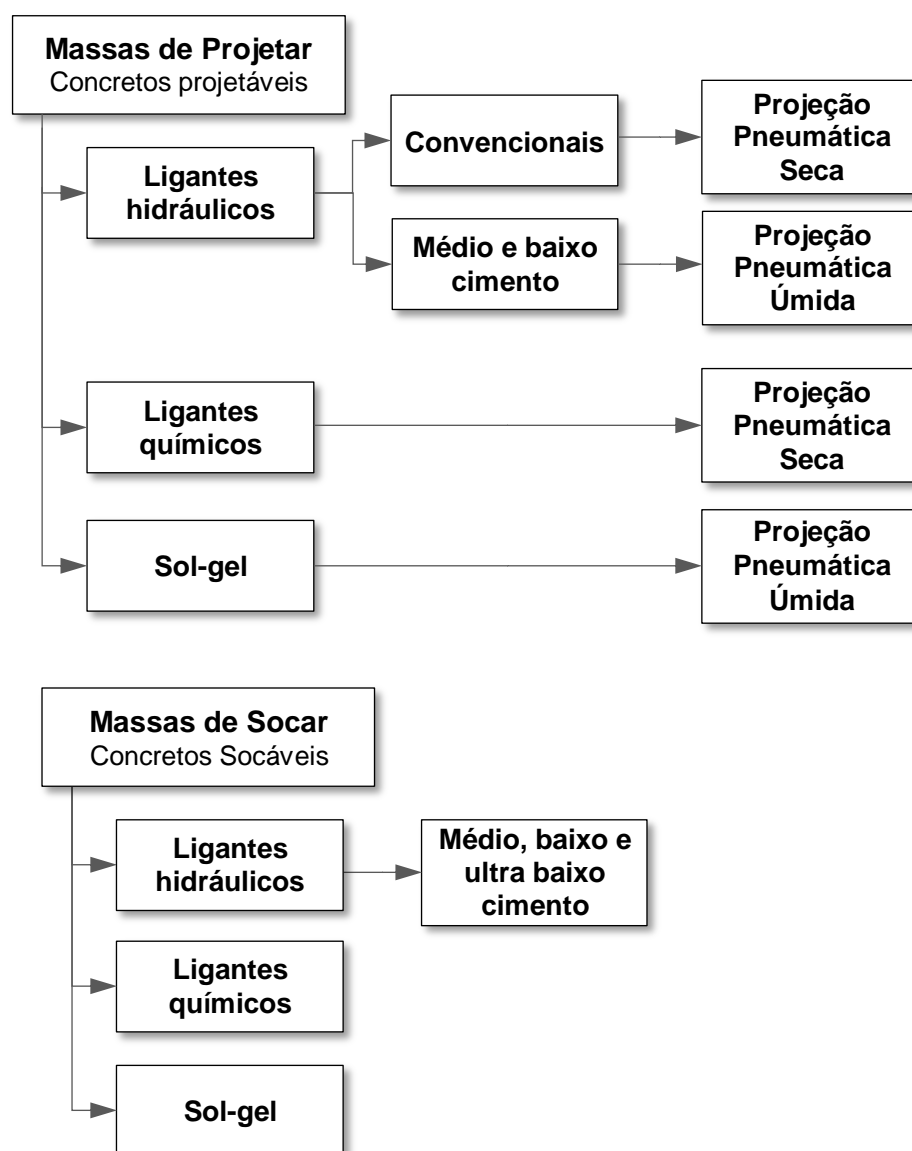


Figura 2.5 Métodos de aplicação das massas de projetar e de socar. (Adaptado de [20,28,32]).

Os concretos podem ser classificados quanto ao teor cimento contido neles. A ASTM [33] classifica os concretos densos ($> 1,68 \text{ g/cm}^3$) conforme a **Tabela 2.6**.

Tabela 2.6 Classificação de concretos densos quanto ao teor de cimento. [33]

Classificação	Calcica (CaO) oriunda do cimento
Sem cimento (NCC)	$\leq 0,2\%-p$
Ultra baixo cimento (ULCC)	$>0,2\%-p$ e $\leq 1,0\%-p$
Baixo cimento (LCC)	$> 1,0\%-p$ e $\leq 2,5\%-p$
Concretos convencionais	$> 2,5\%-p$

2.4 Sistemas ligantes de concretos refratários

Há inúmeros ligantes utilizados nos concretos refratários, entretanto o foco desta seção será concentrado nos dois tipos mais comumente utilizados para as aplicações típicas de refino de petróleo: os cimentos de aluminato de cálcio e os fosfatos de alumínio e magnésio. Também serão abordados, à título de revisão, outros ligantes fosfatados empregados na produção de concretos refratários.

2.4.1 Cimentos de aluminato de cálcio

Briebach [34] classificou os cimentos a base de cálcio em quatro grupos, conforme destacados no sistema ternário de fases $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ da **Figura 2.6**.

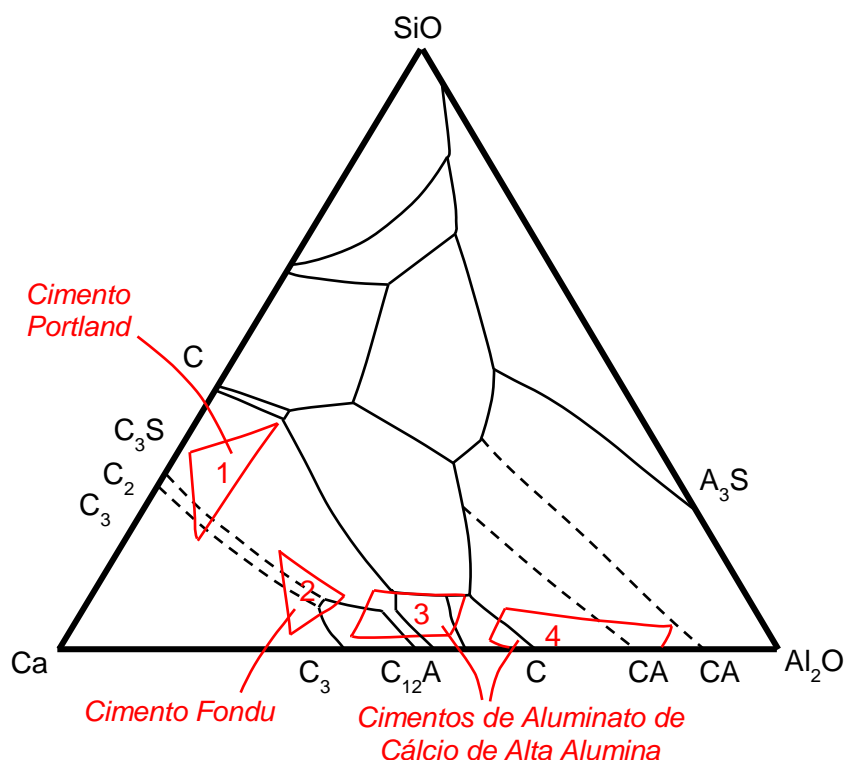


Figura 2.6 Classificação dos cimentos a base de óxidos de cálcio no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (C = CaO ; S = SiO_2 ; e A = Al_2O_3). [35]

O primeiro deles é o cimento *Portland*, que é o ligante tradicionalmente usado na construção civil. Este cimento tem uso limitado como material refratário, pois em temperaturas em torno de $500\text{ }^\circ\text{C}$ o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, fração

significativa gerada após a sua hidratação] sofre desidratação, formando óxido de cálcio. Este último, por sua vez, quando em contato com a umidade do ar pode se reidratar, causando expansão e danos irreversíveis ao concreto (**Figura 2.7**) [36].

Em contraste com os cimentos de aluminato de cálcio (grupos 3 e 4 da **Figura 2.6**), o *Portland* leva em torno de 28 dias para atingir sua resistência mecânica máxima a verde, enquanto os cimentos de aluminato de cálcio levam apenas 24 horas para desenvolver 70–80% de sua resistência [27].



Figura 2.7 Amostras de concretos a base cimento de aluminato de cálcio e *Portland* depois de 8 ciclos de 6 horas na temperatura de 500 °C, seguido de 24 horas em ambiente úmido. [36]

O cimento *Fondu* (grupo 2) foi desenvolvido na França em 1914 como um material alternativo ao *Portland* para construções em águas ácidas (especialmente contendo sulfatos), porém suas propriedades refratárias foram descobertas posteriormente [35]. Por conter 35–45%-p de Al_2O_3 , era chamado também como cimento de alta alumina, apesar dos grupos 3 e 4 conterem teor significativamente mais alto deste óxido (50–65%-p e 65–80%-p Al_2O_3 respectivamente) [27].

Em razão da conversão gradual de fases metaestáveis contidas no cimento *Fondu* hidratado, foram identificadas pelo menos três falhas em vigas estruturais

no Reino Unido entre 1972–1973, fazendo com que este ligante fosse banido da construção civil.

O uso do cimento *Fondu* foi mais bem-sucedido em concretos refratários, pois não sofre a reidratação reversível (conforme acontece com o cimento *Portland*), porém a sua refratariedade é limitada, apresentando cone pirométrico equivalente⁵ de 1.270 °C [35].

As classificações dos grupos 3 e 4 são mais próximas dos cimentos de aluminato de cálcio (CAC) utilizados atualmente. A **Tabela 2.7** mostra uma classificação mais recente que divide estes cimentos em três tipos conforme o grau de pureza e o teor de alumina nele contido.

Tabela 2.7 Classificação dos cimentos de aluminato de cálcio. (Adaptado de [17,37]).

Características	Tipo		
	Baixa Pureza	Pureza Intermediária	Alta Pureza
Composição química (%-p)			
Al ₂ O ₃	39–50	55–66	70–90
SiO ₂	4,5–9,0	3,5–6,0	0,0–0,3
CaO	35–42	26–36	9–28
Fe ₂ O ₃	7–16	1–3	0,0–0,4
Temperatura máxima de serviço	1.425 °C	1.650 °C	1.870 °C

Calcário relativamente puro (54–55% CaO, 41–43% de perda ao fogo, e menos de 2% de impurezas) é usado como fonte de calcia (CaO), enquanto a bauxita ou a alumina calcinada fornecem Al₂O₃ necessário para a produção do cimento de aluminato de cálcio [27]. A partir da sinterização (1.315–1.425 °C) ou fusão (1.450–1.550 °C) destas matérias-primas [38], ocorrem reações até que toda a mistura tenha sido combinada, conforme previsto no diagrama binário de fases CaO–Al₂O₃ (**Figura 2.8**). O produto deste processo é triturado e moído até a granulometria desejada, sendo posteriormente incorporado aos demais aditivos,

⁵ Cone pirométrico equivalente é um ensaio qualitativo da refratariedade obtida a partir do amolecimento comparativo com uma referência padronizada.

como a alumina calcinada para ajuste do teor de Al_2O_3 , gipsita ou outro material para controle do início de pega⁶ e plastificantes para adequação reológica da fluidez.

Os cimentos de baixa pureza são fabricados a partir da bauxita, fonte de Al_2O_3 , a qual também contém até 18%-p Fe_2O_3 e 9%-p SiO_2 . O alto grau de impurezas limita o seu uso a 1.425°C .

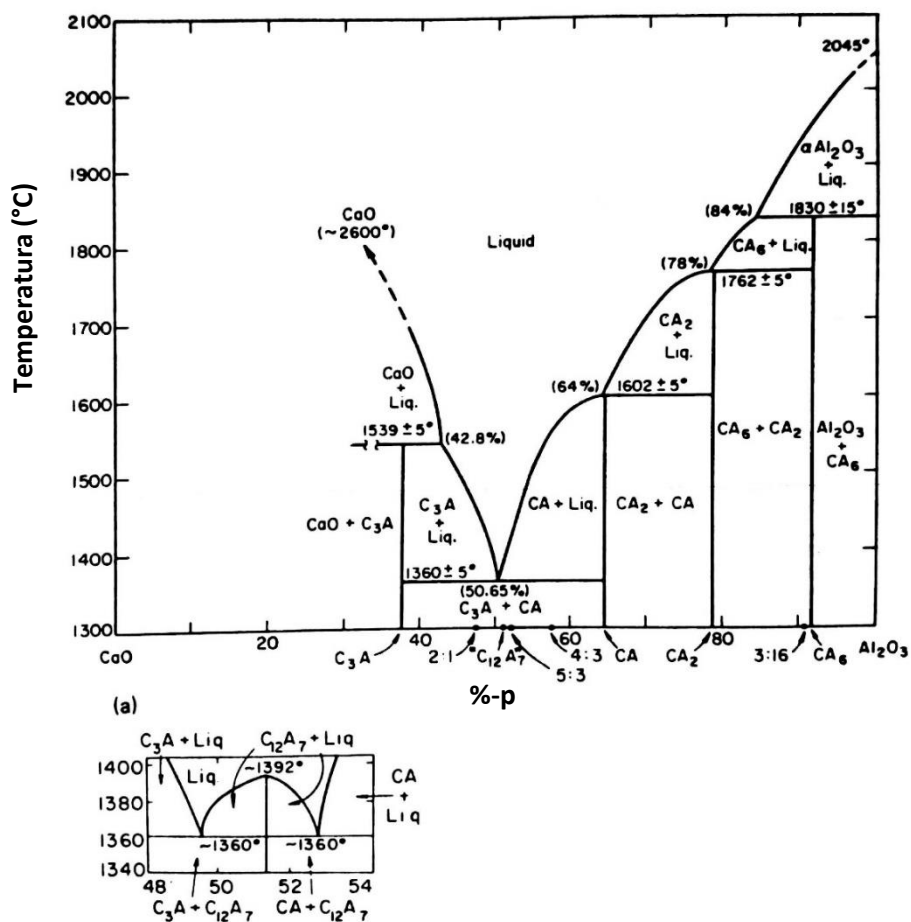


Figura 2.8 Diagrama de fases do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. [39]

Bauxitas com baixo ferro (2–4%-p Fe_2O_3) e sílica (5–7%-p SiO_2) são sinterizadas com calcário para a fabricação de cimentos de aluminato de cálcio com pureza intermediária. Este tipo de cimento pode ser usado em concretos que

⁶ Segundo a ABNT [15] o início de pega é caracterizado pelo começo do endurecimento dos concretos.

trabalham em temperaturas até 1.650 °C. Por sua vez, os cimentos de alta pureza são fabricados com alumina calcinada, resultando em menos de 2%-p de impurezas e permitindo temperaturas de serviço tão altas quanto 1.870 °C, dependendo dos agregados do concreto. [17]

A composição e propriedades das principais fases mineralógicas dos cimentos de aluminato de cálcio estão relacionadas na **Tabela 2.8**. O percentual das fases tipicamente presentes em cimentos comerciais de alta pureza está indicado na **Tabela 2.9**.

Tabela 2.8 Composição e propriedades das principais fases do cimento de aluminato de cálcio. (Adaptado de [27]).

Fase	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Temperatura de Fusão (°C)	Massa Específica (g/cm ³)	Resistência a Compressão (MPa)
C	99,8	...	2.570	3,32	...
C ₁₂ A ₇	48,6	51,4	1.415–1.495	2,69	15
CA	35,4	64,6	1.600	2,98	60
CA ₂	21,7	78,3	1.750–1.765	2,91	25
C ₂ S	65,1	...	2.066	3,27	...
C ₄ AF	46,2	20,9	1.415	3,77	...
C ₂ AS	40,9	37,2	1.590	3,04	...
CA ₆	8,4	91,6	1.830	3,38	...
α-A	...	99,8	2.051	3,98	...

Tabela 2.9 Composição (%-p) de alguns cimentos de aluminato de cálcio comerciais de alta pureza. [35]

Cimento Comercial	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	α-A
Secar® 71 ⁽¹⁾	6	44	30	20
Secar® 80 ⁽¹⁾	2	37	17	44
CA25 ⁽²⁾	6	46	13	35

Notas: (1) Kerneos Inc.; (2) Almatiss.

Em geral, quanto maior o teor de CaO contido na respectiva fase, maior será a sua reatividade com a água, conforme indicado na **Tabela 2.10**. As fases hidratáveis mostradas são responsáveis pela coesão dos agregados e dos finos da

matriz, desenvolvendo resistência mecânica a verde após mistura com a água e cura em ambiente úmido.

O aluminato de monocálcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou CA) é a principal fase presente nos cimentos de aluminato de cálcio (correspondendo de 40–70%-p), sendo de fundamental importância para o concreto por gerar os hidratos de maior resistência mecânica do cimento. Esta fase tem temperatura de fusão relativamente alta (1.600 °C) e hidrata suficientemente rápido para atender a necessidade da indústria em reparos de manutenção [27].

As fases CA_2 e C_{12}A_7 estão presentes em menor proporção no cimento, porém também contribuem para o aumento da resistência mecânica dos concretos [25]. O dialuminato de cálcio (CA_2) é a fase secundária do cimento, normalmente contido em teores menores que 30%-p, e apresenta temperatura de fusão mais alta que o CA, porém é menos reativo. O teor de CA_2 influencia na aceleração da reação do CA, entretanto o oposto não é verdade, sendo a percepção da sua participação na taxa de reação atenuada pelo CA.

Tabela 2.10 Taxa de hidratação das fases mineralógicas típicas dos cimentos de aluminato de cálcio. [37]

Taxa de hidratação relativa	Tipo		
	Baixa Pureza	Pureza Intermediária	Alta Pureza
Rápida	C_{12}A_7	C_{12}A_7	C_{12}A_7
Moderada	CA	CA	CA
Lenta	CA_2	CA_2	CA_2
	C_2S	C_2S	...
	C_4AF	C_4AF	...
Fases não hidratáveis	C_2AS	C_2AS	CA_6
	CT	CT	...
	$\alpha\text{-A}$	$\alpha\text{-A}$	$\alpha\text{-A}$

F = Fe_2O_3 ; T = TiO_2

O hepta-aluminato de dodeca-cálcio (C_{12}A_7) é a fase mais reativa contida nos cimentos de aluminato de cálcio e possui ponto de fusão relativamente baixo. Por reagir rapidamente com a água, liberando calor, seu teor (< 6%-p) é controlado

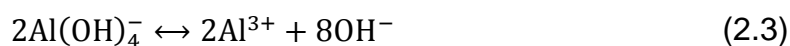
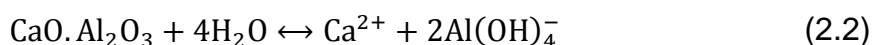
para ajuste do início de pega [27]. Em concretos de baixo cimento é fundamental que o teor de $C_{12}A_7$ seja o mais baixo possível [17].

O hexa-aluminato de cálcio (CA_6) e o coríndon ($\alpha-Al_2O_3$) são fases não hidratáveis. O CA_6 pode ser formado em altas temperaturas a partir do CA_2 , não sendo um constituinte comum no cimento, enquanto a $\alpha-Al_2O_3$ é adicionada para ajuste do teor de alumina, aumentando a refratariedade e resistência mecânica da matriz [27,28].

De uma maneira geral, as características do cimento de aluminato de cálcio estão relacionadas com o teor de alumina, calcia e de impurezas. Quanto maior o teor de alumina, maior será a refratariedade, enquanto a calcia aumenta a resistência a verde do ligante. Impurezas contendo ferro podem reduzir a resistência ao ataque pelo monóxido de carbono e teores de sílica tendem a fragilizar o concreto em atmosferas contendo hidrogênio em alta temperatura [27,40].

Em decorrência da complexidade do processo de hidratação do CAC, os mecanismos não são plenamente compreendidos, apesar dos diversos estudos sobre o assunto. Entretanto, três principais passos podem ser identificados durante a hidratação: dissolução, nucleação e precipitação.

Quando misturado com água, as fases hidratáveis do cimento são dissolvidas rapidamente, saturando a solução com íons Ca^{2+} e $Al(OH)_4^-$ [equação (2.2)]. Por sua vez, os íons $Al(OH)_4^-$ se dissociam formando Al^{3+} e OH^- (hidroxila) [equação (2.3)].



Em estado de saturação, os íons de cálcio e de alumínio dissolvidos permanecem em constante movimento, assim como as moléculas de água, ocorrendo a colisão frequente entre eles, proporcional ao aumento da temperatura e concentração dos íons. A colisão constante faz com que ligações temporárias sejam estabelecidas de forma aleatória, se formando e se desfazendo constantemente, até a nucleação do primeiro hidrato [41], obtido após a extrapolação da barreira energética de ativação necessária para a reação.

A precipitação subsequente dos hidratos se dá a partir do crescimento dos núcleos previamente formados (menor energia ativação), consumindo os íons de cálcio e alumínio em solução. O empobrecimento da solução faz com que novos aluminatos sejam dissolvidos até a ocorrência de uma nova condição de saturação, retroalimentando o ciclo de precipitação. Estas transformações podem ser representadas pelo ciclo de *Le Chatelier* esquematizado na **Figura 2.9**.

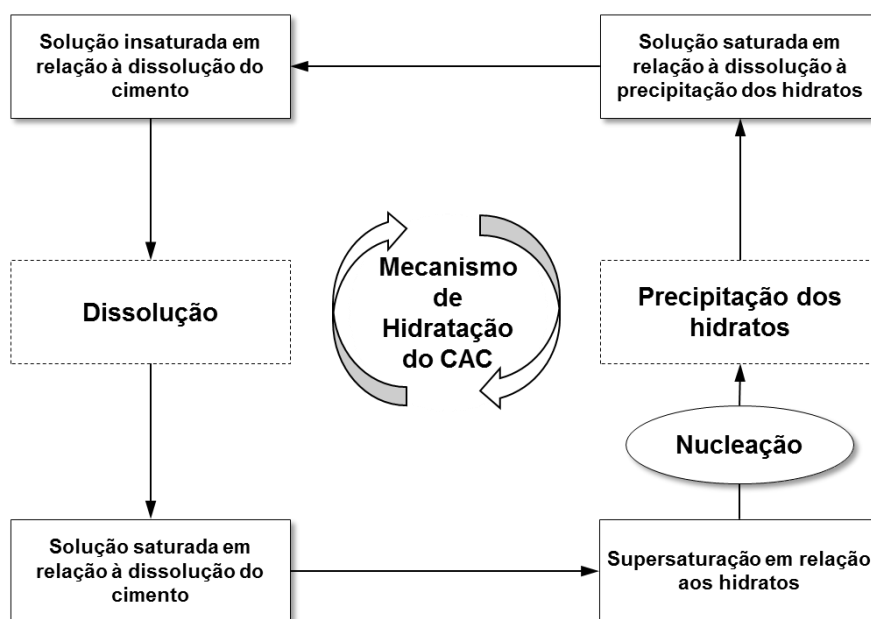


Figura 2.9 Ciclo de *Le Chatelier* para a hidratação do CAC. (Adaptado de [28]).

A nucleação dos hidratos e a subsequente precipitação dos cristais produzem uma rede interconectada de grãos que promove a pega e a resistência mecânica a verde após cura. As taxas de hidratação são fortemente influenciadas pela razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A) inicial, da temperatura de cura e da quantidade de água disponível. A **Figura 2.10** ilustra as reações de hidratação do CA, CA_2 e C_{12}A_7 . O aumento da temperatura e do tempo tendem a privilegiar a formação de C_3AH_6 (hidrato mais estável). A precipitação de C_3AH_6 também é favorecida quando há pouca disponibilidade de água.

A **Figura 2.11** mostra a influência da temperatura de cura na proporção de conversão dos hidratos CAH_{10} , C_2AH_8 e C_3AH_6 . Dependendo da cristalinidade dos aluminatos, a fase hidratada CAH_{10} pode ser detectada entre 6–24 horas, enquanto

o C_2AH_8 somente após 24 h. Entretanto, a estabilização da formação destes hidratos em geral só é atingida após 3 a 6 meses em temperatura ambiente ou em 24 h se a cura for realizada em temperaturas mais altas [27].

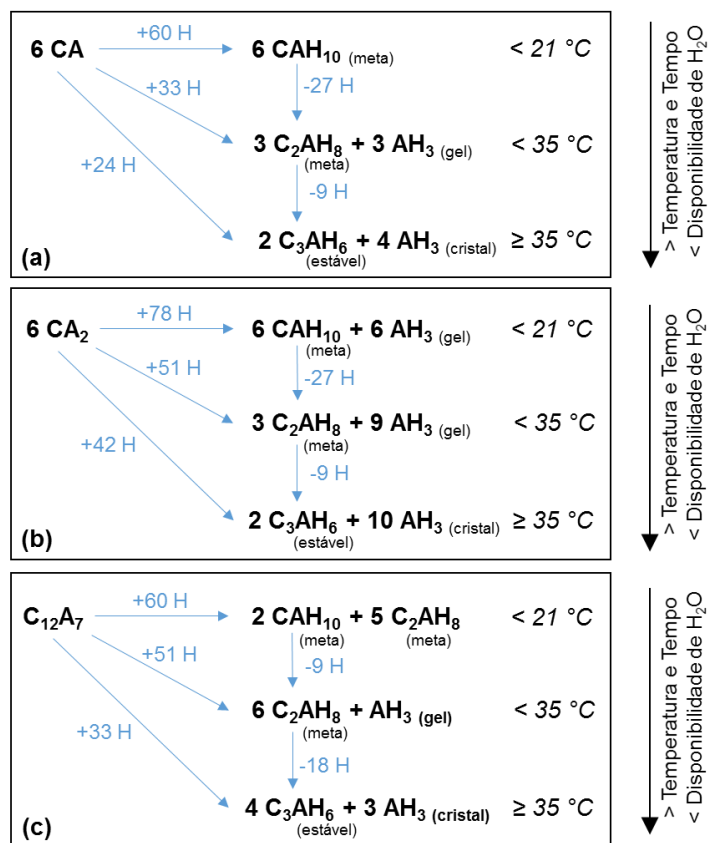


Figura 2.10 Esquemas de reação para hidratação do (a) CA, (b) CA_2 e (c) C_{12}A_7 . (Adaptado de [25,27,28,35]).

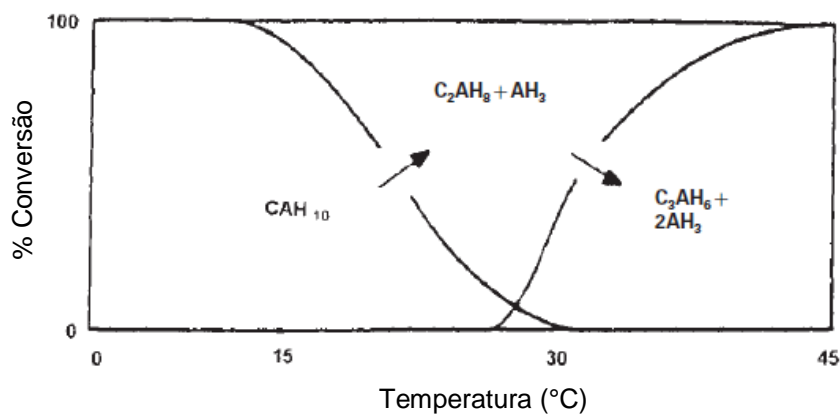


Figura 2.11 Influência da temperatura na formação dos hidratos de aluminato de cálcio [42].

A estrutura dos principais hidratos varia significativamente (conforme listado na **Tabela 2.11**), entretanto, em geral, o C_3AH_6 se apresenta em formato cúbico, C_2AH_8 em plaquetas, CAH_{10} em agulhas ou prismas hexagonais. A **Figura 2.12** mostra a morfologia típica dos hidratos.

Tabela 2.11 Composição e propriedades dos hidratos de aluminato de cálcio.

Hidrato	Composição química (%-p)			Sistema Cristalino	Densidade (g/cm ³)
	CaO	Al ₂ O ₃	H ₂ O		
CAH ₁₀	16,6	30,1	53,5	Hexagonal	1,72
C ₂ AH ₈	31,3	28,4	40,3	Hexagonal	1,95
C ₃ AH ₆	44,4	27,0	28,6	Cúbico	2,52
AH ₃	...	65,4	34,6	Hexagonal	2,42

A formação inicial de hidratos mais estáveis (C_3AH_6 e AH_3) em temperaturas de cura mais altas produz um material de maior porosidade e com poros de maior dimensão do que quando formado inicialmente hidratos metaestáveis e menos densos (CAH_{10} e C_2AH_8) em temperaturas mais baixas. Entretanto, apesar de produzir um material com menor resistência, a cura em temperaturas mais elevadas aumenta a permeabilidade do concreto, facilitando a sua secagem, pois evita a formação de AH_3 em gel (fase de baixa permeabilidade), minimizando o risco de explosão durante este processo. A melhor prática para a secagem segura e a obtenção da máxima resistência é a realização da cura por pelo menos 24 horas em temperaturas entre 30–38 °C [43].

A perda de resistência durante a cura do concreto deve-se a conversão de fases metaestáveis de menor densidade (CAH_{10} , com densidade de 1,72 g/cm³), formadas em baixa temperatura, em fases mais estáveis e densas (C_3AH_6 , com densidade de 2,52 g/cm³), causando a retração da matriz (até 50%), perda de água e formação de poros [27].

Em alta temperatura, a desidratação dos hidratos ocorre conforme as faixas indicadas na **Tabela 2.12**, entretanto podem ser formadas novas fases que se decompõem em temperaturas tão altas quanto 550 °C [38].

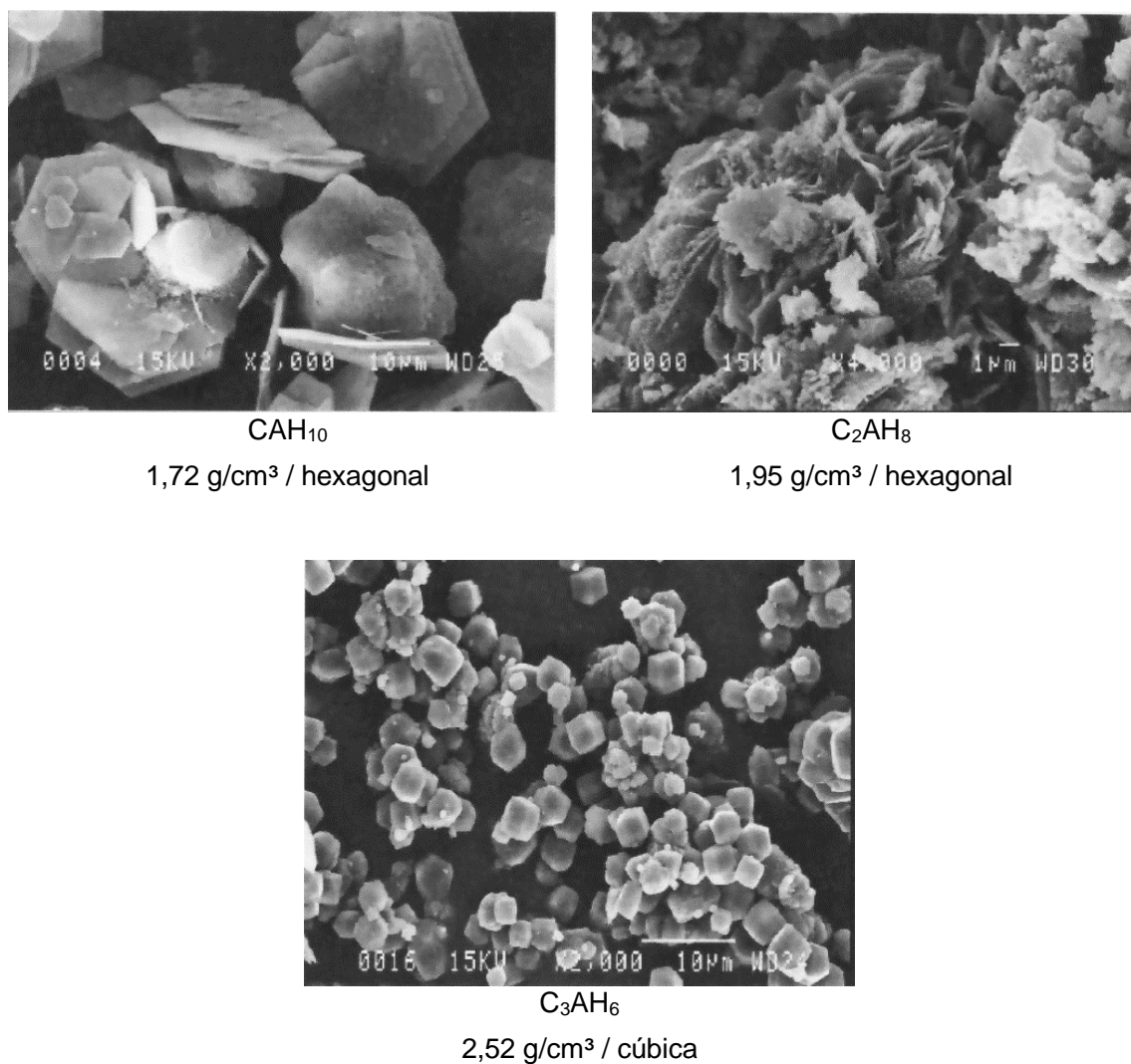


Figura 2.12 Morfologia dos principais hidratos de aluminato de cálcio (massa específica / estrutura cristalina). [44]

Tabela 2.12 Faixa de temperatura de desidratação dos principais hidratos de aluminato de cálcio. [27]

Hidrato	CAH ₁₀	C ₂ AH ₈	C ₃ AH ₆	AH ₃
Temperatura de desidratação (°C)	100–130	170–195	300–360	210–300

A decomposição dos hidratos gera um material extremamente fino e reativo [45]. Alumina e calcia reaparecem e se recombinam na matriz de forma similar aos processos de fabricação do cimento, formando aluminatos de cálcio conforme a

evolução descrita na **Tabela 2.13**. A **Figura 2.13** mostra a evolução da microestrutura da matriz conforme a temperatura de queima.

Tabela 2.13 Evolução das mudanças de fase do cimento desidratado durante aquecimento. [38]

Temperatura (°C)	CAC 70%-p Al ₂ O ₃					CAC 80%-p Al ₂ O ₃				
	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	A	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆	A
500	•	•	•
600	•	•	•
700	•	•	•	•
800	•	•	•	•	•
900	•	•	•	...	•	•	•	•	...	•
1.000	•	•	•	...	•	...	•	•	...	•
1.100	...	•	•	...	•	...	•	•	...	•
1.200	...	•	•	•	•	...	•
1.300	...	•	•	•	•	...	•
1.400	...	•	•	•	•	•
1.500	...	•	•	•	•	•

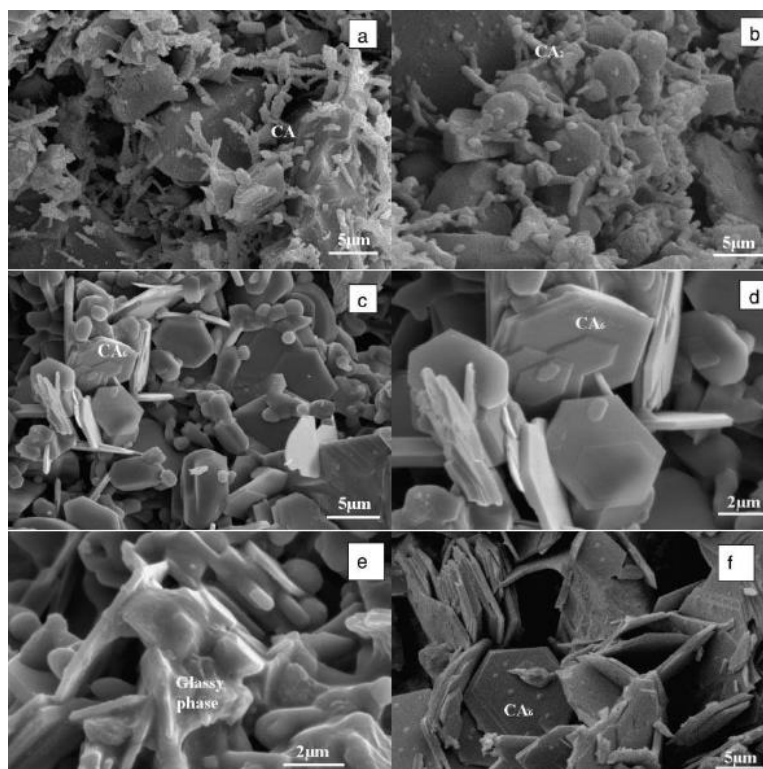


Figura 2.13 Evolução da microestrutura da matriz durante a queima do concreto: (a) 900 °C; (b) 1.200 °C; (c) e (d) 1.300 °C; (e) e (f) 1.400 °C. [46]

2.4.2 Ligantes a base de fosfatos de alumínio e magnésio

Os primeiros estudos e patentes sobre os ligantes fosfatados datam do fim do século XIX e início do século passado [47-50], abordando o uso de fosfatos de zinco na produção de cimentos odontológicos, pois estes reagem rapidamente em temperatura ambiente (pega rápida) e são inertes ao meio bucal. Por sua biocompatibilidade, os fosfatos também foram usados na medicina para a reconstrução óssea [51-53], enquanto na construção civil foram empregados para reparos de estruturas em concreto [54] e pavimentos [55], em função de sua capacidade de adesão e resistência mecânica.

Ligantes fosfatados também são de particular interesse para os refratários por sua estabilidade em alta temperatura, compondo parte integrante da microestrutura sem fundir-se ou se tornar friável. A partir da década de 20 foram depositadas diversas patentes [56-64], porém somente em 1950 foi publicado por *Kingery* [65,66] a primeira pesquisa sobre o uso de tais ligantes em refratários, avaliando os mecanismos de ligação e os resultados das reações do ácido fosfórico com diversos óxidos metálicos anfóteros e básicos, destacando-se o Al_2O_3 e MgO .

Os fosfatos de alumínio frequentemente são selecionados como ligante nos concretos de pega química em decorrência de sua solubilidade em água, alta resistência mecânica, refratariedade e velocidade de reação controlada. Além disso, estes são de particular interesse por sua capacidade de adesão e baixo risco de explosão ou danos durante a secagem com aquecimento após cura.

A revisão dos sistemas ligantes baseados nos fosfatos de alumínio e de magnésio tem por objetivo a compreensão dos mecanismos de coesão, pega, aumento da resistência mecânica e secagem dos concretos que contém este tipo de ligante, sendo fundamental para o desenvolvimento da análise comparativa dos produtos usados na indústria de refino de petróleo.

Conforme pesquisa desenvolvida por *Kingery* [66], as reações do ácido fosfórico podem ocorrer com diversos óxidos, entretanto, requerem cátions com características específicas. Óxidos de natureza ácida ou quimicamente estáveis não reagem com o ácido fosfórico em temperatura ambiente [SiO_2 , H_2SiO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 (fundido), PbO_2]. Além disso, as reações devem ocorrer em taxa compatível com a organização da estrutura dos produtos resultantes, a fim de

formar um material coeso. Óxido de zinco, lantânio e óxidos alcalinos terrosos reagem de forma violenta, formando uma estrutura friável e porosa. A taxa de reação pode ser reduzida pela calcinação do óxido, e conseqüente redução da reatividade superficial, ou pela neutralização parcial do ácido. Entre os alcalinos terrosos, o óxido de berílio é o único que reage com o ácido fosfórico formando um sólido coeso. Também é possível a reação com os óxidos de magnésio e de cálcio, desde que estes sejam calcinados, sendo que o último ainda requer a neutralização parcial do ácido. Os óxidos de bário e estrôncio, mesmo com a calcinação e neutralização, não produzem um material coeso.

O efeito da basicidade é também notado na força de ligação, pois bases fortes produzem ligação cátion-oxigênio fraca, permitindo que seja quebrada com maior facilidade que a ligação hidrogênio-oxigênio, devido à ausência de ligações covalentes, carga positiva baixa, maior raio iônico e baixa eletronegatividade. Estas condições estão presentes no grupo I e nos elementos de maior número atômico dos grupos II e III da tabela periódica, pois formam fosfatos de estrutura cristalina. Óxidos anfóteros ou bases fracas, como os de alumínio, berílio e magnésio, geram hidrogenofosfatos de estrutura polimérica amorfa flexível, permitindo a acomodação da mútua atração dos campos de força residuais na superfície, originados pelas múltiplas ligações hidrogênio O–H–O nestes compostos, conferindo poder de adesão adicional ao ligante [65]. A partir dos ensaios de flexão da **Figura 2.14**, é possível correlacionar o efeito da basicidade e do raio iônico na resistência mecânica dos produtos resultantes, conforme mostrado na **Tabela 2.14**.

De acordo com *Wahe* [67], o P_2O_5 (pentóxido de fósforo) é altamente higroscópico e reage rapidamente com a água, formando H_3PO_4 (ácido ortofosfórico ou simplesmente fosfórico, como será referenciado daqui em diante). O ácido fosfórico reage com vários compostos alcalinos, formando fosfatos poliméricos lineares, em cadeia, cíclicos ou em anel, ou ainda em cadeias ramificadas. Em decorrência da formação polimérica, os fosfatos produzem uma estrutura contínua e genericamente podem ser representados pela equação (2.4):

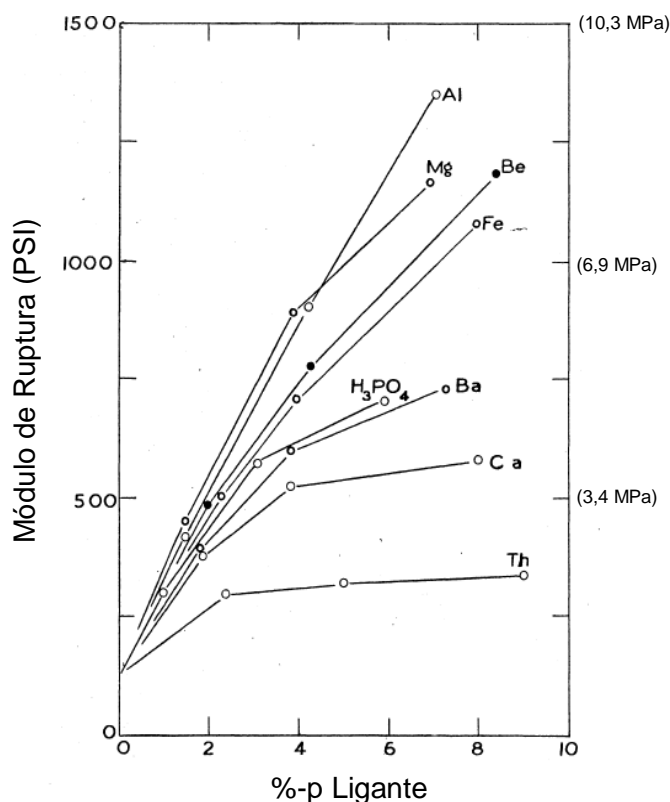


Figura 2.14 Módulo de ruptura de concretos a base de alumina fundida (90%-p), ligados com solução de ácido fosfórico e diversos óxidos, após secagem por 72 h a temperatura ambiente e a 105 °C por 24 h. Composição molar dos ligantes: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{MgO} \cdot 1,1\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{BeO} \cdot 2,5\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7,6\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{BaO} \cdot 2,6\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO} \cdot 1,6\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{ThO}_2 \cdot 8,4\text{P}_2\text{O}_5$. (Adaptado de [65,66]).

Tabela 2.14 Efeito da reação de cátions com o ácido fosfórico na força de ligação. (Adaptado de [65]).

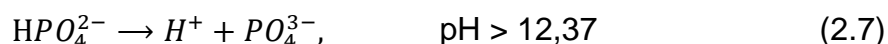
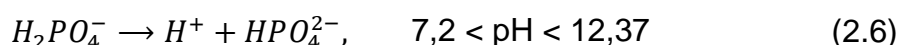
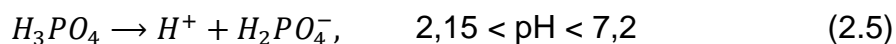
Cátion	Basicidade	Raio Iônico (Å)	Efeito na Força de Ligação ⁽¹⁾
Al^{+++}	Anfótero	0,50	Aumenta
Mg^{++}	Base fraca	0,65	Aumenta
Be^{++}	Anfótero	0,31	Aumenta
Fe^{+++}	Base fraca	0,60	Aumenta
Ba^{++}	Base forte	1,35	Diminui
Ca^{++}	Base forte	0,99	Diminui
Th^{++++}	Base fraca	1,1	Diminui

Nota: (1) Em relação à composição ligada com ácido fosfórico puro.



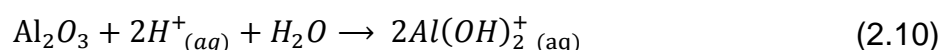
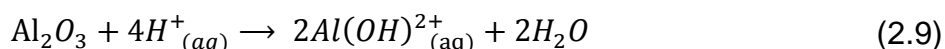
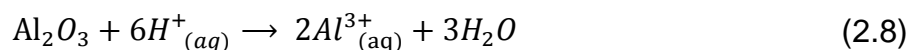
onde, M é um cátion de valência x e n um número inteiro, sendo que nx representa o número de átomos de fósforo na molécula ou o “comprimento da cadeia”. Para o caso do H_3PO_4 , M é o hidrogênio ($x = 1$) e $n = 1$.

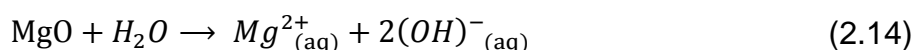
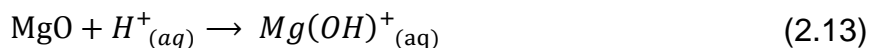
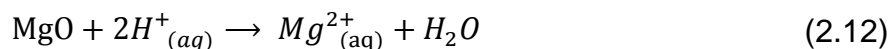
A dissolução do ácido fosfórico em água forma prótons H^+ e ânions de fosfatos ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}), a depender do pH do meio, conforme equações (2.5) a (2.7) [67]:



Em pH menor que 2,15, a ocorrência de H_3PO_4 (não iônico) será dominante, não contribuindo para as reações ácido-base necessárias para a formação do ligante. Além disso, as reações nesta condição ocorrem de maneira violenta, ocasionando a formação de sólidos porosos. A faixa de 2,15–7,2 é a ideal para as reações ácido-base, pois as transformações ocorrerem sob taxas mais lentas [67].

Óxidos metálicos, como Al_2O_3 e MgO , se dissolvem lentamente em solução ácida, liberando cátions que reagem com os ânions do fosfato, precipitando hidrogenofosfatos (ou simplesmente fosfatos), que atuam como agentes ligantes responsáveis pela pega e coesão do concreto. A dissolução da alumina e magnésia ocorre em meio ácido de acordo com as equações (2.8) a (2.11) e (2.12) a (2.14) respectivamente [67]:





A coesão do ligante pode ser desencadeada pela adição direta do fosfato de monoalumínio [$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \equiv \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou MAP] ou geração *in situ* a partir de reações do ácido fosfórico (H_3PO_4) com alumina reativa ou hidróxido de alumínio [67]. Diferentes rotas podem induzir a geração *in situ* do $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ nos concretos: (i) mistura da solução de H_3PO_4 com a fração seca do concreto contendo alumina reativa ou hidróxido de alumínio; (ii) mistura da alumina reativa e/ou hidróxido de alumínio com a solução de ácido fosfórico antes de sua mistura com o concreto; ou ainda (iii) a adição de alumina hidratável ao concreto, favorecendo a formação de hidróxido de alumínio durante a mistura [$2\rho\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (n - 2)\text{H}_2\text{O}$] [68], quando em contato com a solução, garantindo a efetiva interação entre H_3PO_4 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ [69].

Os aditivos usados em produtos comerciais [70] tipicamente são formulados com razão molar $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3$ de 3 e concentração de 50%-p de MAP [71]. Estudos [72] demonstram que razões molares menores que 3 produzem aditivos metaestáveis. As formulações com 2,3 precipitam e endurecem após o armazenamento prolongado, enquanto razões molares menores são ainda mais instáveis [71].

Segundo a literatura [73,74], a solução ácida (H_3PO_4) dissolve e reage com o óxido de alumínio acima de 127 °C ou com o hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$] na temperatura ambiente (25–90 °C), resultando no MAP, conforme as equações (2.15) e (2.16). Quando o ácido fosfórico é misturado com refratários aluminosos, este reage formando um filme em torno de cada partícula, atuando como agente ligante a frio [56]. O MAP formado, que é solúvel em água, torna a solução pegajosa e viscosa [75]. O aumento da concentração de MAP causa o aumento da viscosidade, evoluindo até a formação de material sólido. A **Figura 2.15** mostra que

a viscosidade da solução aumenta lentamente até a concentração de 50%-p de MAP, entretanto há um rápido incremento desta propriedade em teores mais altos, chegando em torno de 500 cP a 67,5%-p. Concentrações altas, seja pela perda de água por evaporação ou pela preparação de soluções acima de 50%-p, tendem a formar material precipitado após armazenamento prolongado.

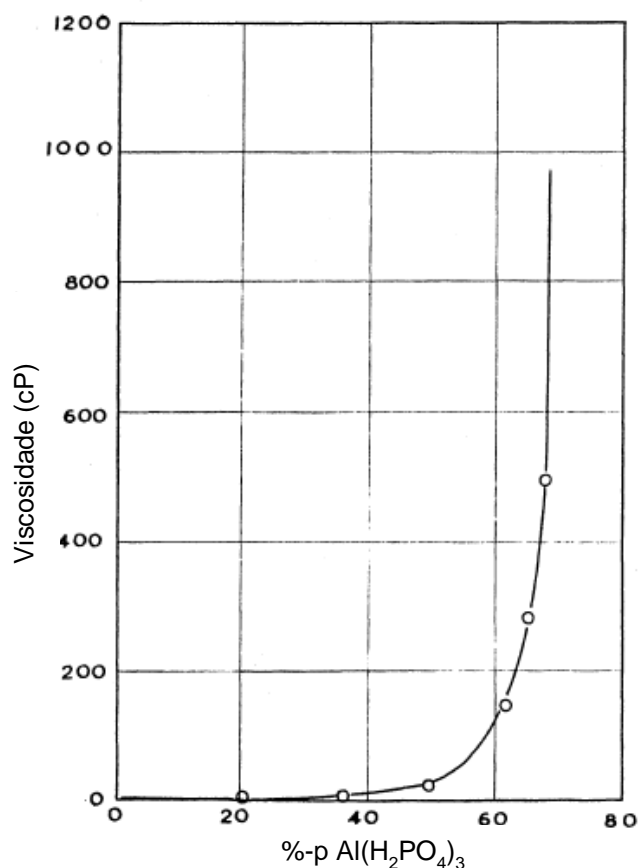


Figura 2.15 Efeito da concentração de MAP na viscosidade. (Adaptado de [65]).

Conforme esperado, o aumento da temperatura causa redução significativa da viscosidade. A 50 °C a viscosidade é reduzida pela metade quando comparada na temperatura ambiente (**Figura 2.16**).

A partir da saturação da solução do MAP ocorre a precipitação de $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em gel (fase amorfa), conforme a equação (2.17), ocasionando o enrijecimento e perda da trabalhabilidade do concreto [76].

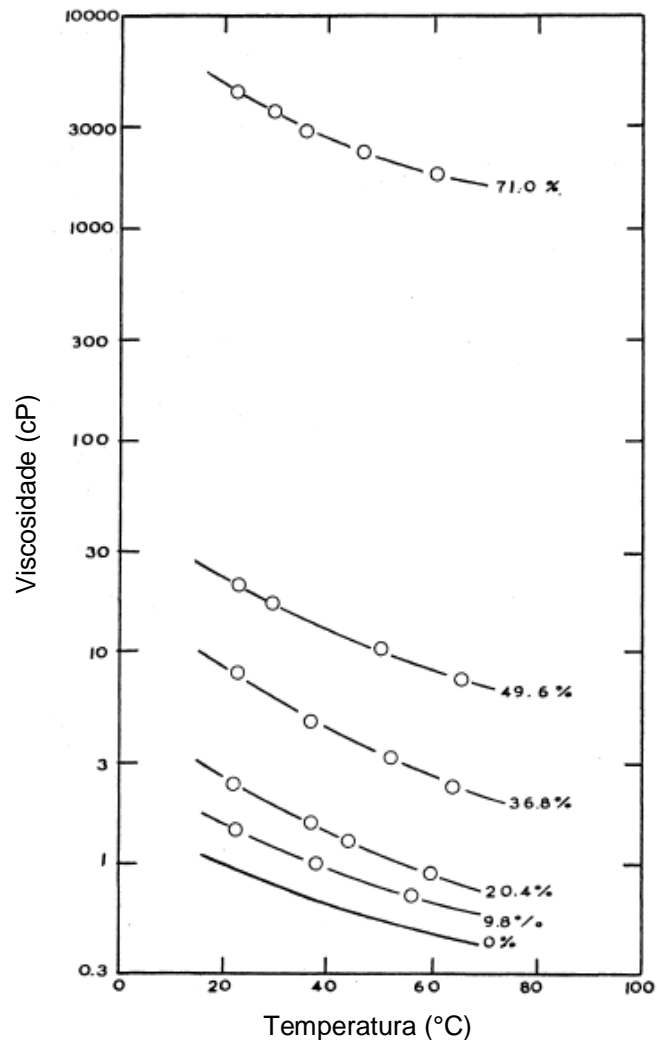
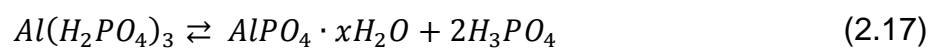
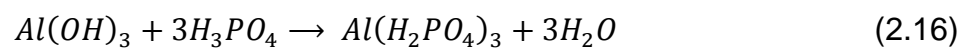
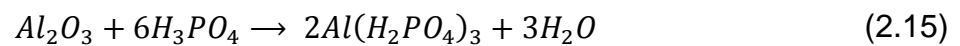


Figura 2.16 Efeito da temperatura na viscosidade da solução de MAP. (Adaptado de [65]).



De acordo com os estudos desenvolvidos por *Kingery* [66], ao contrário dos concretos convencionais ligados com cimento, as progressivas reações que se

desenvolvem a partir do MAP fazem com que este material no estado queimado (após tratamento térmico) apresente maior resistência mecânica do que na condição verde (**Figura 2.17**).

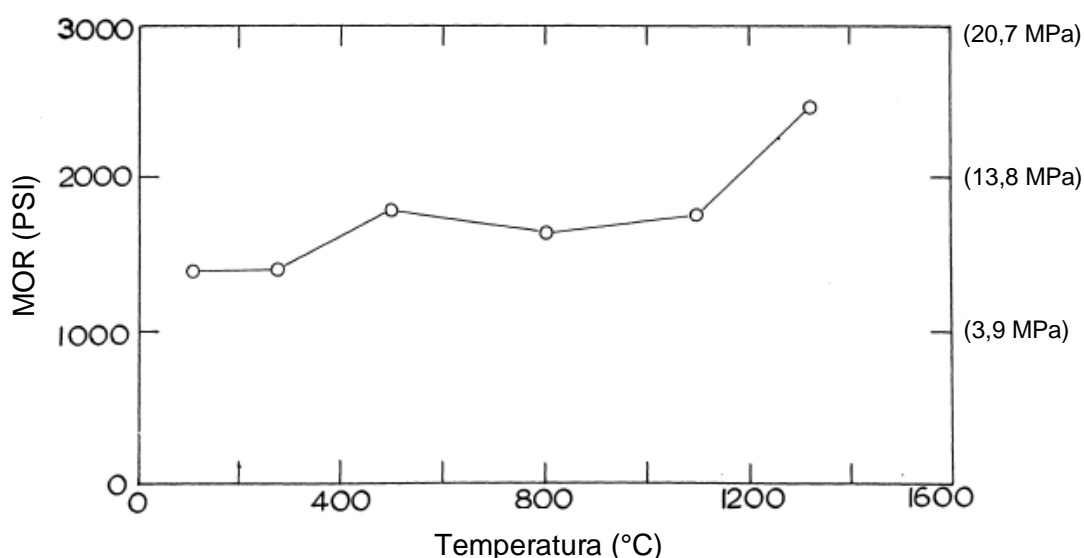


Figura 2.17 Efeito da temperatura de secagem (a massa constante) na resistência mecânica a frio. (Adaptado de [65]).

Durante o aquecimento do MAP a perda de massa atinge as maiores taxas em 250 °C e 490 °C, sendo concluída a 800 °C (**Figura 2.18**), com a formação de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Os picos na curva sugerem a formação de um produto de transição intermediário.

A perda de água combinada (até massa constante) do MAP em várias temperaturas (**Figura 2.19**) demonstra a transição gradual das fases hidratadas até 500 °C, apresentando leve descontinuidade a 3 mols de H_2O , indicando presença de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [ou $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$]. Investigação por difração de raios X mostra que o produto formado pela desidratação do MAP é essencialmente amorfo, se cristalizando parcialmente a 500 °C, formando metafosfato de alumínio [$\text{Al}(\text{PO}_3)_3 \equiv \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$]. A análise térmica diferencial (**Figura 2.20**) confirma as observações acima (pico endotérmico a 255 °C), desenvolvendo reação levemente exotérmica até 900 °C, sendo notado efeito endotérmico em torno de 450 °C.

A decomposição térmica do MAP ocorre acima de 257 °C e gera componentes insolúveis, conforme indicado nas equações (2.18) e (2.19) [74]:

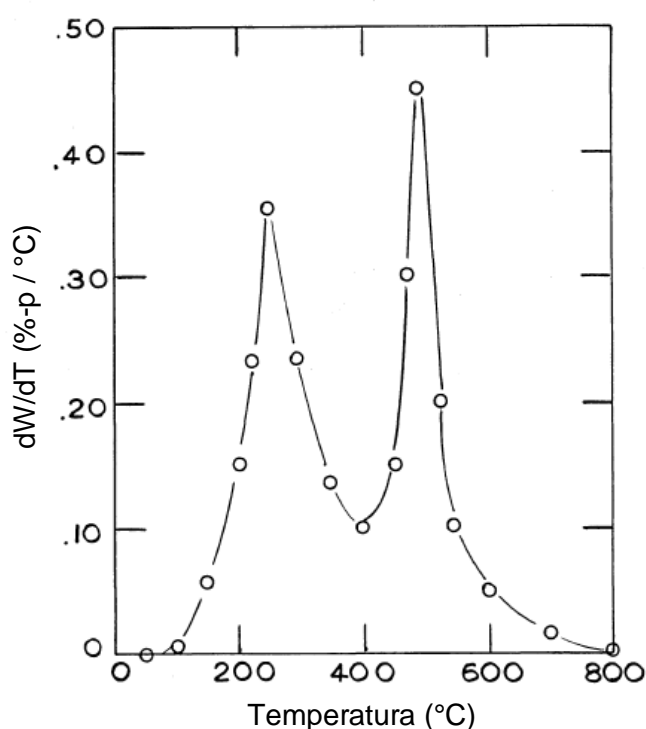
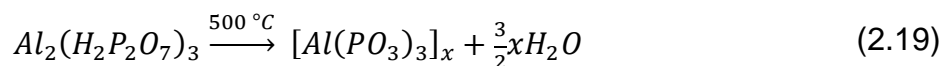
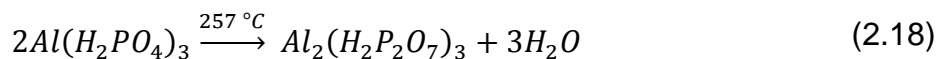


Figura 2.18 Taxa de perda de massa do MAP, sob taxa constante de aquecimento. (Adaptado de [65]).

A formação cristalina do metafosfato de alumínio e seu contínuo crescimento se prolonga por uma ampla faixa de temperatura, aumentando o número de ligações na microestrutura [67]. Em presença de Al_2O_3 , o $Al(PO_3)_3$ pode ser convertido em ortofosfato de alumínio ($AlPO_4$) entre 800–1.000 °C. O $AlPO_4$ apresenta polimorfismo similar à sílica, sendo a berlinita correspondente ao quartzo, enquanto que estruturas equivalentes à cristobalita e tridimita também ocorrem, podendo representar instabilidade dimensional para o concreto em alta temperatura.

A **Figura 2.21** apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) da berlinita totalmente formada e contida em uma cerâmica aluminosa [67].

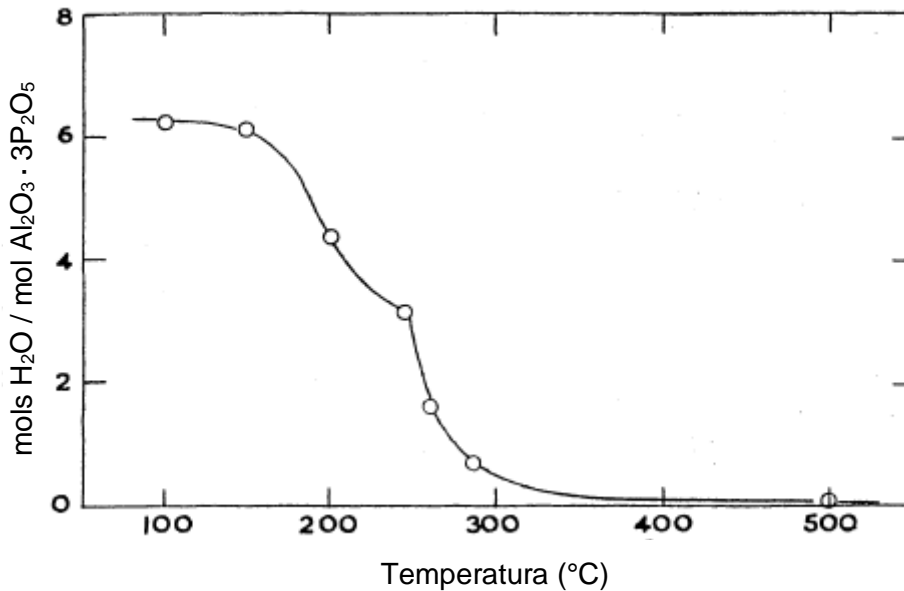


Figura 2.19 Evolução da desidratação do MAP [65].

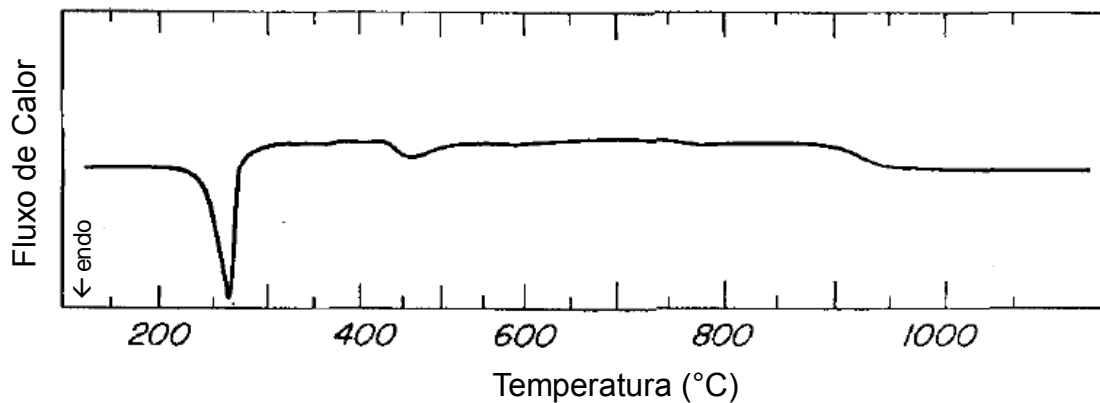


Figura 2.20 Curva da análise térmica diferencial do MAP. (Adaptado de [66]).

A reação do MAP com alumina pode levar ainda a formação de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ e $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dependendo da razão molar de $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3$ [73,74]. Como referência, a **Figura 2.22** resume as conversões de fase de um ligante a base de fosfato de alumínio com razão molar $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,3 [73]. Nesse

sistema, o hidrato de fosfato de alumínio [$\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] é a fase predominante na produção da ligação química, formando AlPO_4 a partir de $150\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ a partir de $1.090\text{ }^\circ\text{C}$.

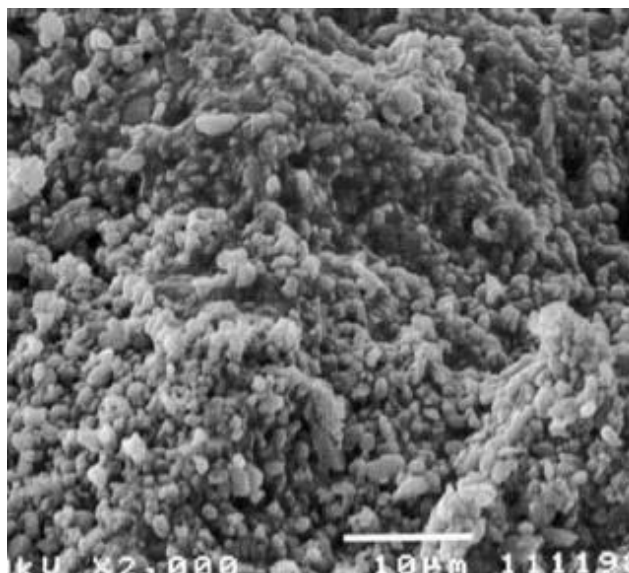


Figura 2.21 MEV da Berlinita (totalmente formada) ligada em uma cerâmica aluminosa [67].

Um aspecto importante em relação a cinética das transformações do MAP é que normalmente as reações deste ligante levam ao endurecimento (a verde em temperatura ambiente) lento dos concretos (especialmente os de alta alumina) [69], sendo esta uma característica indesejável para aplicações industriais. Para solucionar este problema, agentes de pega (como MgO , CaO e CAC) podem ser adicionados ao concreto. Estes aditivos induzem reações ácido-base, resultando na formação de fosfatos (amorfos/cristalinos) que afetam o endurecimento inicial do concreto e outras propriedades.

O uso de MgO como agente de pega resulta em reações exotérmicas, que aumentam significativamente a temperatura do concreto. Não somente a quantidade (%-p) adicionada, mas também o grau de cristalinidade e a granulometria deste componente devem ser corretamente selecionadas, tal que a taxa de reação não prejudique a resistência mecânica do sólido resultante. A principal reação é representada pela equação (2.20) [71], formando $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalino e $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2$ em gel:

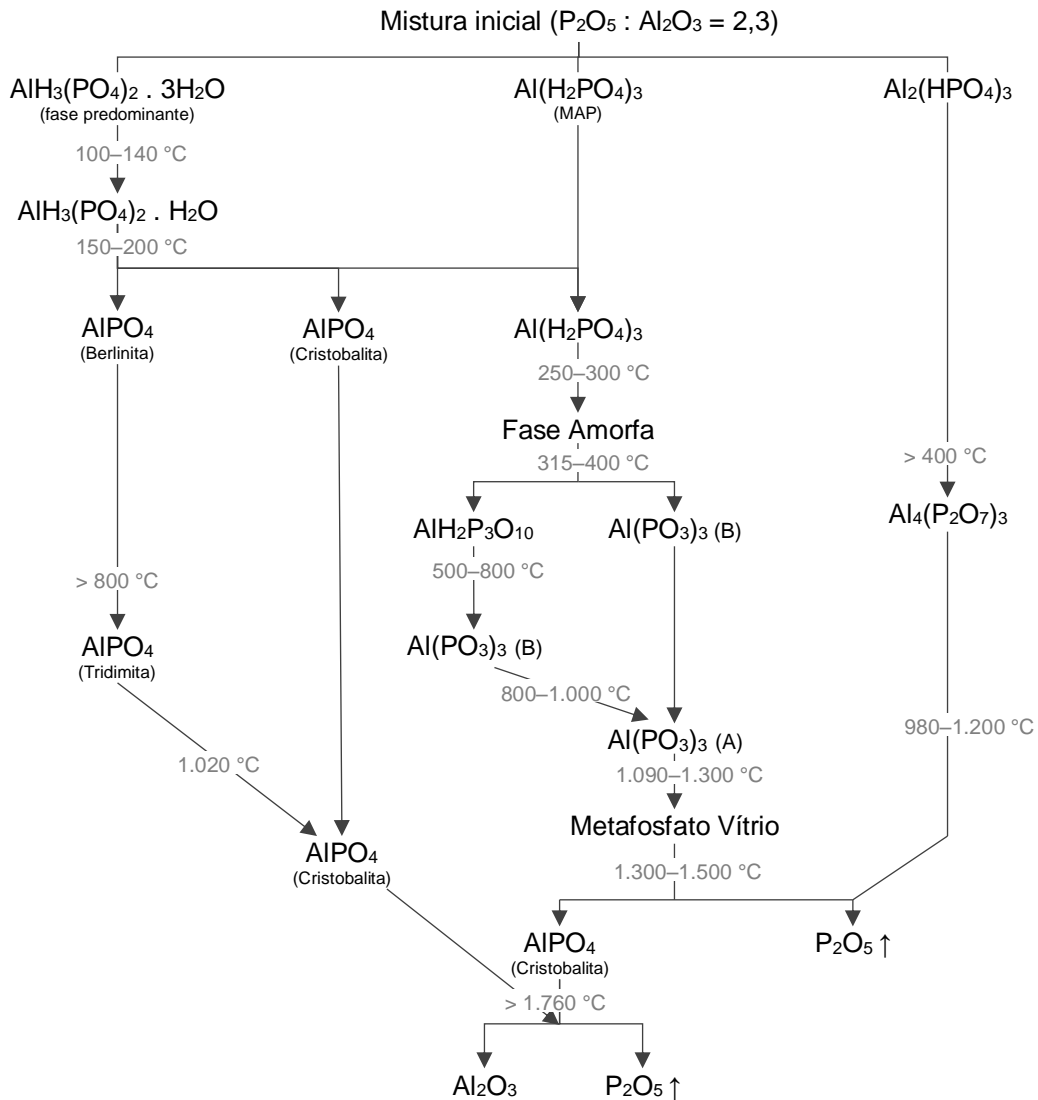
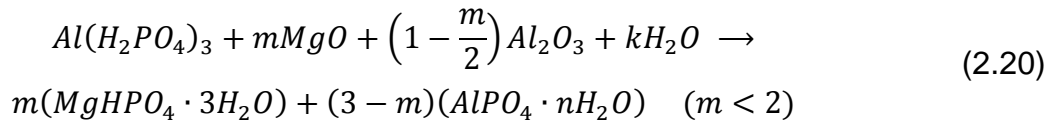
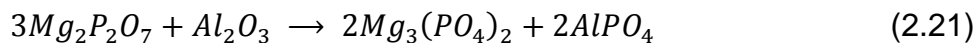


Figura 2.22 Efeito da temperatura na formação de fases do ligante de fosfato de alumínio (Adaptado de [73]).

Conforme verificado para sistemas com razão P : (Al + Mg) de 1,0, entre 200–400 °C a fase $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ é amorfa. Em temperaturas maiores que 650 °C, $AlPO_4$ (Tri) e uma pequena quantidade de $Mg_2P_2O_7$ são formados, e acima de 900 °C surge $Mg_3(PO_4)_2$ [71], segundo a equação (2.21) [71]:



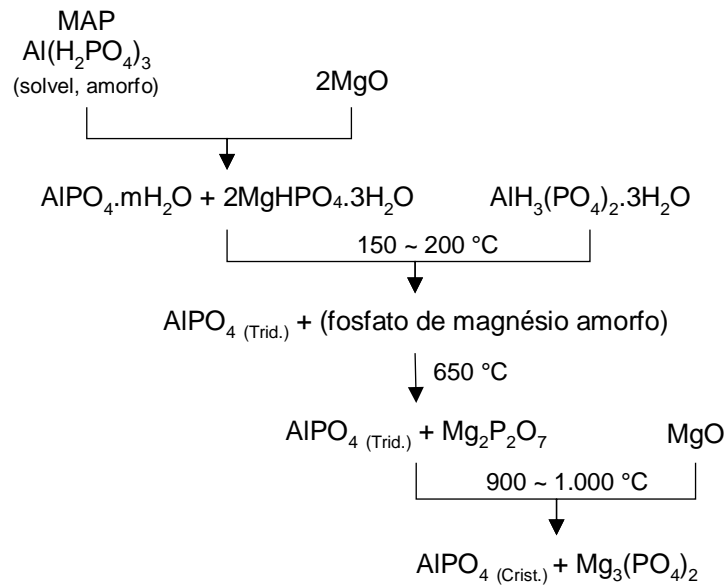
Conforme descrito na literatura [28] e apresentado na **Figura 2.23**, diversas transformações ocorrem durante a interação do MgO com o MAP, evoluindo conforme o aumento da temperatura.

A desvantagem do uso de MgO como agente de pega é a formação de compostos de baixo ponto de fusão [como o $Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg(PO_3)_2$], conforme mostrado no diagrama de fases MgO– P_2O_5 da **Figura 2.24**. Além disso, MgO pode quebrar a ligação tridimensional do fosfato de alumínio, diminuindo a resistência mecânica do refratário. Por estas razões, apesar do MgO aumentar a resistência mecânica em baixa temperatura, o efeito inverso será observado em alta temperatura.

Os concretos fosfatados normalmente são aplicados por vibração ou projeção pneumática [20,28,32] e, segundo a literatura consultada, não há publicações sobre formulações auto-escoantes para este tipo de sistema ligante. Entretanto, o desenvolvimento deste tipo de material é desejável, pois simplifica procedimentos e recursos necessários para a sua instalação, sendo uma opção interessante para alguns serviços de manutenção.

A principal dificuldade para produzir um concreto fosfatado auto-escoante está relacionada com a dispersão de partículas no meio ácido e as transformações químicas que ocorrem durante a sua mistura. De acordo com *Greenwood, Kendall e Shin et al.* [78,79], a ocorrência de pH extremamente baixo e alta concentração iônica podem afetar a eficiência da dispersão por meio dos aditivos orgânicos de uso comum em sistemas cerâmicos. Estes estudos mostram que dispersantes com grupo funcional COOH têm seu efeito limitado ou até anulado em suspensões com alumina em pH ácido (onde cargas positivas são geradas na superfície das partículas). Nestas condições, as cargas contidas nas cadeias poliméricas são blindadas pela alta força iônica do meio líquido e pela conformação de tais moléculas.

a) $P_2O_5 : (Al_2O_3 + MgO) = 1$ (temperatura ambiente)



b) $P_2O_5 : (Al_2O_3 + MgO) = 1,5$ (temperatura ambiente)

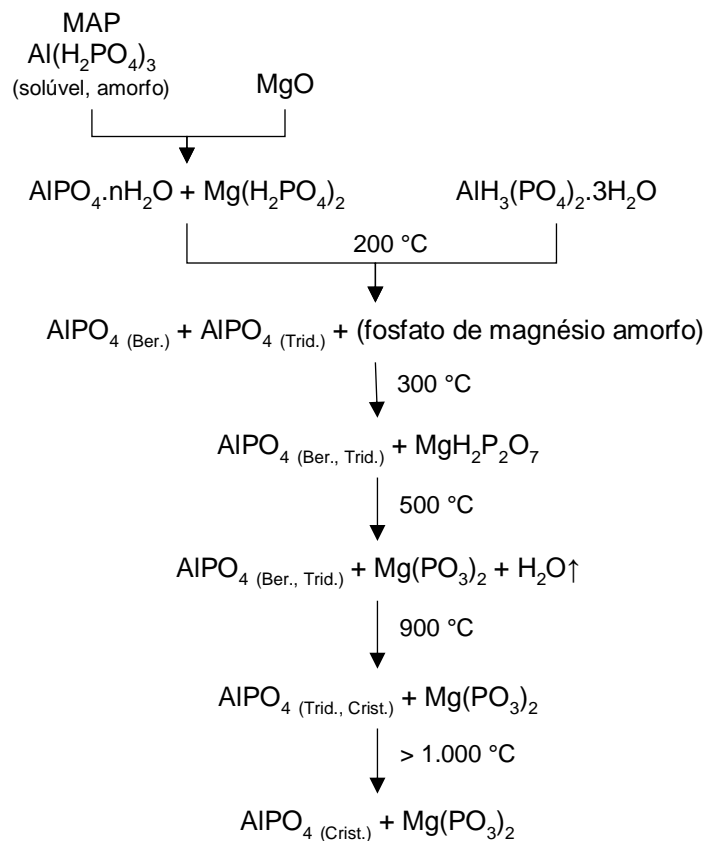


Figura 2.23 Reações do MAP com MgO. (Adaptado de [28]).

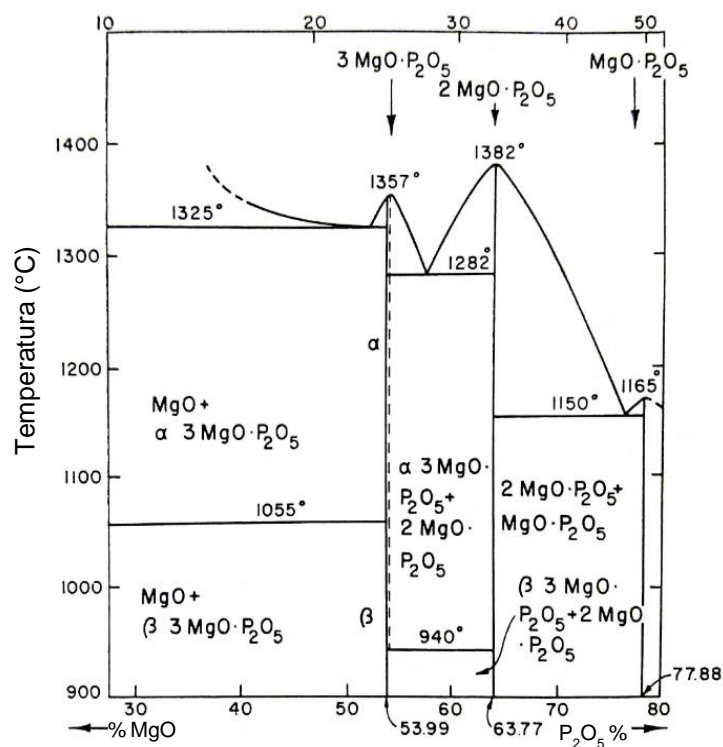


Figura 2.24 Diagrama de fases MgO–P₂O₅ [77].

Por atuarem via mecanismos eletroestáticos em pH ácido, os poliálcoois poderiam ser uma opção para dispersão de concretos de pega química. Entretanto, segundo *Lyon et al.* [76], estes formam compostos complexos na presença de cátions Al³⁺, que inibem as reações do sistema ligante fosfatado ao invés de induzirem a dispersão da alumina. PO₄³⁻ e HPO₄²⁻ (responsáveis pela formação de fases insolúveis a partir da interação com a alumina) competirão com H₂PO₄⁻ e R^{x-} (o último é derivado de ânions do aditivo orgânico), formando compostos adicionais no meio aquoso. Consequentemente, este tipo de dispersante inibe a formação de fosfatos insolúveis (AlPO₄) e retardam o tempo de pega.

Conforme estudo recente [80], a formulação de concretos fosfatados auto-escoantes é possível a partir do emprego de polifosfatos de sódio como agente dispersante. A atuação destes compostos pode ser explicada de acordo com: (i) o mecanismo eletrostático derivado da adsorção das moléculas na superfície dos óxidos; (ii) repulsão estérica devido a longa cadeia polifosfática; e (iii) remoção de cátions multivalentes que são adsorvidos preferencialmente na superfície das

partículas, levando à floculação do sistema devido à redução da dupla camada elétrica.

Dados experimentais comprovam o uso bem sucedido do polifosfato de sódio (0,5%-p) em concretos de alta alumina ligados com 25%-p MAP (solução 35%-p P_2O_5) e 75%-p H_3PO_4 (solução 48%-p). As composições testadas apresentaram fluidez livre maior que 55% até 30–40 min após a mistura e propriedades mecânicas superiores a outros concretos de pega química comerciais (vibrados), como mostrado na **Figura 2.25**.

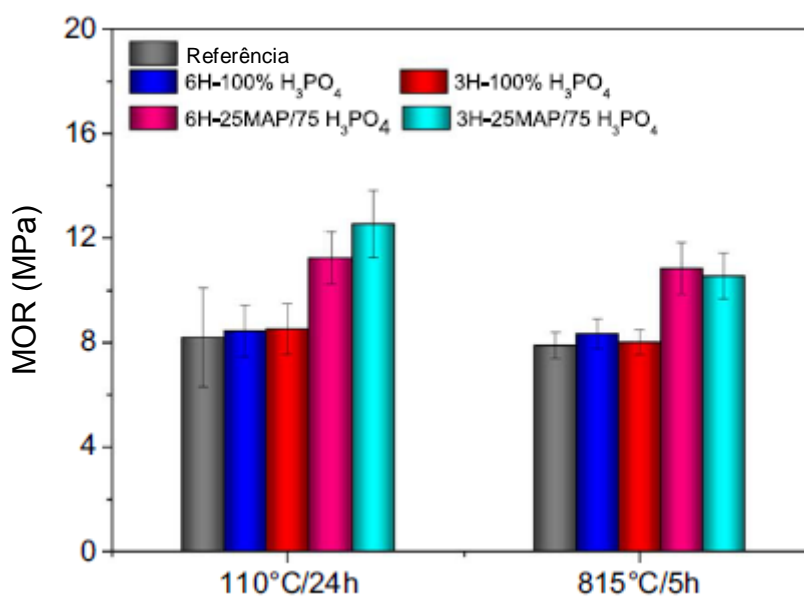


Figura 2.25 Módulo de ruptura (3 pontos) de amostras secas (110 °C/24 h) e queimadas (815 °C/5 h) de um concreto fosfatado comercial de alta alumina vibrado (Referência) e das composições auto-escoantes testadas com 0,5%-p de polifosfato de sódio (3H e 6H), com os sistemas ligantes compostos por 100% H_3PO_4 e 25% MAP + 75% H_3PO_4 . (Adaptado de [80]).

2.4.3 Outros ligantes fosfatados

Além dos ligantes a base de fosfatos de alumínio e magnésio, outros também merecem uma breve apresentação pela relevância de seu uso e características, à título de revisão, apesar de não ser o foco principal deste trabalho.

Fosfatos de Cromo-Alumínio

Sistemas ligantes baseados em soluções coloidais de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{P}_2\text{O}_5/\text{xCr}_2\text{O}_3$ apresentam excelente estabilidade em água e reagem com o ácido fosfórico a $200\text{ }^\circ\text{C}$. As fases fosfatadas formadas permanecem amorfas até $900\text{ }^\circ\text{C}$. Este tipo de ligante apresenta melhor estabilidade térmica que os fosfatos de alumínio [81].

Hexametáfosfato de Sódio

Este ligante é comumente empregado em concretos refratários básicos, pois podem reagir com agregados magnesianos causando o seu enrijecimento por coagulação. Também podem ser usados como agente defloculante em sistemas ligantes a base de cimento e fosfatos de alumínio. O hexametáfosfato de sódio forma ligação polimérica vítrea conforme representado na **Figura 2.26** [71,82].

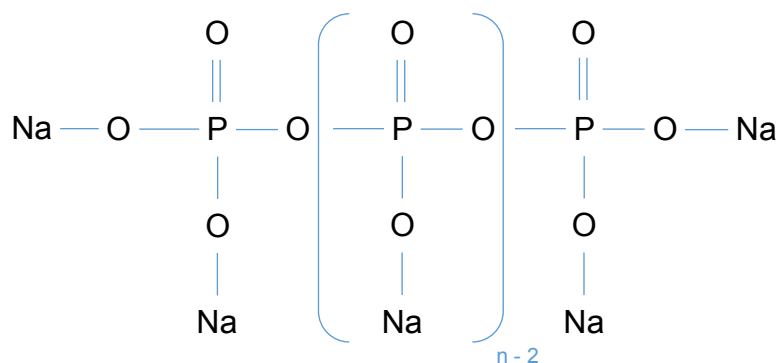


Figura 2.26 Representação da cadeia do hexametáfosfato de sódio (n de 6–21).

Hidrato de Clorofosfato de Alumínio

Pó altamente solúvel em água, que se decompõe quando aquecido, formando AlPO_4 , sem a formação de metafosfatos intermediários. Pode ser usado tanto em produtos de pega a quente ou a frio. Adição de álcoois acetilênicos evita o ataque do HCl ao Fe metálico contido nos agregados. Permite altas taxas de

secagem sem a ocorrência de trincamento ou *spalling* em concretos refratários [83,84].

Fosfato de Amônia

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ é um ligante utilizado para agregados básicos. Misturas com fosfato de alumínio e fosfatos de amônia ou ureia foram desenvolvidos para composições de alta alumina mono componente de pega a quente [85,86].

2.5 Uso dos refratários na indústria de refino de petróleo

Os mais diversos tipos de unidades para o refino de petróleo e tratamento de seus derivados dependem de processos físicos ou de transformações químicas e catalíticas que envolvem altas temperaturas, demandando o emprego de equipamentos revestidos com concretos refratários. Estes materiais estão fortemente relacionados com a confiabilidade dessas unidades, pois exercem a função de proteção das partes metálicas estruturais, mantendo a temperatura dentro dos limites mecânico e metalúrgico admissíveis, tal que evite o colapso do equipamento. Além do importante papel para a integridade, ainda proporcionam a redução da troca de calor entre o meio interno e o ambiente externo, otimizando o uso de energia para o aquecimento de fluidos e reduzindo o consumo de combustíveis. Em equipamentos que operam com o escoamento de gases e material particulado em altas velocidades e temperaturas, também tem a função de proteção de elementos estruturais, devendo ser capaz de resistir às condições severas de erosão, como tipicamente ocorre em ciclones de FCC.

Os equipamentos de processo revestidos por refratários são normalmente vasos de pressão, reatores, fornos, caldeiras, dutos e chaminés, variando a temperatura de operação entre valores tão baixos quanto 150 °C, como em chaminés de fornos de processo, e tão altos quanto 1.400 °C, como na câmara de reação de um conversor de amônia.

Como referência, a **Figura 2.27** indica as temperaturas de operação típicas dos principais equipamentos de processo e utilidades.

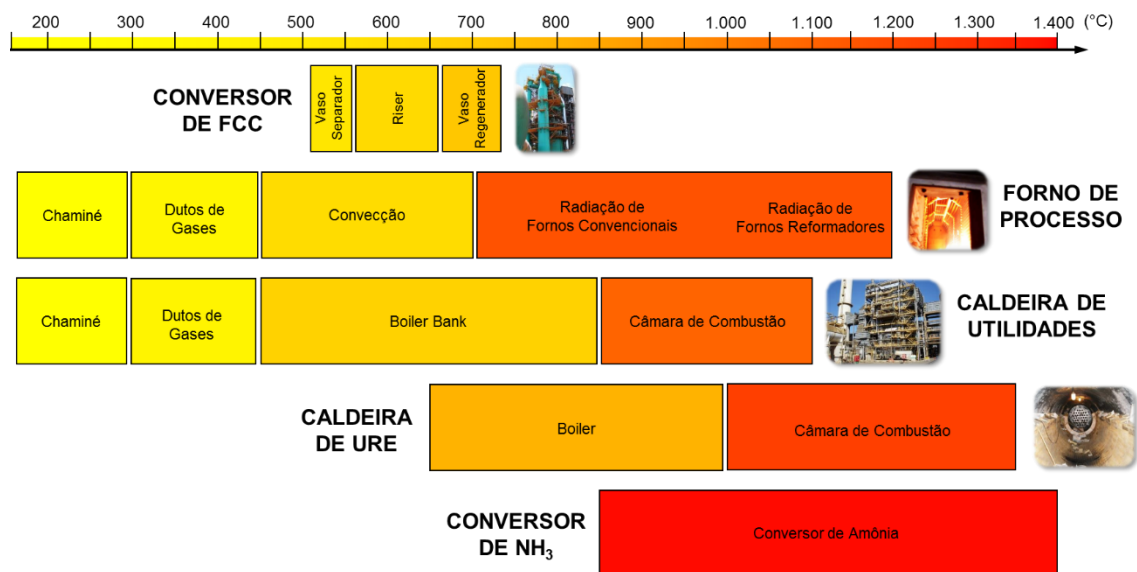


Figura 2.27 Temperaturas típicas de operação de equipamentos refratados em unidades de refino de petróleo.

Para o atendimento a esta ampla faixa de temperatura e das diversas condições de serviço, é necessária a seleção de refratários com propriedades variadas, sendo cada um adequado para uma determinada aplicação. A **Tabela 2.15** mostra as especificações de refratários tipicamente empregados em unidades de refino pelo mundo.

No Brasil, a PETROBRAS padroniza os concretos refratários aplicados em fornos e unidades de FCC conforme os requisitos da norma N-1728 (**Tabela 2.16**). A comparação entre os materiais tipicamente especificados (**Tabela 2.15**) e os padronizados pela PETROBRAS, nos permite observar a similaridade entre as propriedades dos concretos usados no Brasil e no restante do mundo.

Embora os requisitos da N-1728 sejam baseados em concretos ligados com cimento, as experiências recentes mostram que os mesmos também são aplicáveis aos concretos fosfatados.

Tabela 2.15 Propriedades típicas dos refratários empregados em equipamentos de unidades de refino de petróleo. [87]

Tipo	MEA ⁽¹⁾	CCS ⁽²⁾	MOR ⁽³⁾	k ⁽⁴⁾	Erosão ⁽⁵⁾
<i>Concretos (resistentes a erosão)</i>					
Convencional	2,08–2,16	34–68	6,9–14	0,87–1,08	10–20
Projetado	1,92–2,24	28–83	8,3–12	0,72–1,15	8–16
Baixo Cimento	2,24–2,72	34–103	6,9–8,3	1,01–1,44	4–10
Fosfatado	2,64–2,72	28–62	11–14	1,44–2,31	3–8
<i>Concretos especiais e de alta condutividade</i>					
Convencional	2,24–2,64	28–55	6,9–10	6,5–8,6	13–20
Projetado	2,18–2,56	21–83	6,9–14	7,2–9,4	7–10
Resistente ao choque térmico	1,84–2,00	28–83	4,8–10	0,65–0,94	8–20
<i>Concretos Isolantes (convencionais)</i>					
Baixa resistência	0,80–0,96	2,1–4,8	0,3–1,4	0,19–0,26	...
Resistência moderada	1,28–1,44	2,8–7,6	1,4–1,7	0,36–0,50	...
<i>Concretos Isolantes (projetados)</i>					
Baixa resistência	0,80–1,04	2,8–7,6	0,7–1,4	0,20–0,32	...
Resistência moderada	1,36–1,44	7,6–12	2,1–2,8	0,39–0,52	...
<i>Massas de Socar</i>					
65% Al ₂ O ₃	2,48–2,51	6,9–14	8,3–9,7	0,72–0,87	13–15
70% Al ₂ O ₃	2,61–2,71	13–14	11–14	1,15–1,30	7–8
85% Al ₂ O ₃	2,72–2,88	28–48	13–17	1,59–2,02	6–8
SiC – 80% SiC	2,56–2,69	12–23	7,6–9,0	8,65–10	12
<i>Conformados (tijolos)</i>					
40 a 45% Al ₂ O ₃	2,27–2,40	17–45	9,0–17	1,30–1,66	...
60% Mulita	2,42–2,51	34–41	9,0–13	1,30–1,44	...

Notas: (1) Massa específica aparente, em g/cm³; (2) Resistência a compressão a temperatura ambiente, em MPa; (3) Módulo de ruptura, em MPa; (4) Condutividade térmica, em W/m.K; e (5) Perda por erosão, em cm³. Observação: os valores informados são valores limites típicos de referência, não sendo informado pelo autor a temperatura de queima dos corpos de prova ou temperatura de medição da condutividade térmica.

Conforme revisão da literatura apresentada, o baixo risco de explosão sob altas taxas de secagem após cura e a capacidade de adesão química em refratários pré-queimados, tornam os concretos fosfatados uma excelente alternativa para redução do tempo de manutenção dos equipamentos. Tais vantagens justificam o aprofundamento da avaliação do desempenho e esforços para ampliação de

fornecedores para este tipo de material, contribuindo para o aumento da disponibilidade operacional das unidades de refino.

Tabela 2.16 Requisitos mínimos para os concretos refratários usados em fornos e unidades de FCC na PETROBRAS, conforme norma N-1728. [88]

Classe	MEA ⁽¹⁾	VLD ⁽²⁾	CCS 110 °C ⁽³⁾	CCS 815 °C ⁽⁴⁾	k ⁽⁵⁾	Erosão ⁽⁶⁾
<i>Denso</i>						
Antierosivo Classe A	≥ 2.500	-0,5	≥ 50	≥ 75	...	≤ 3,5
Antierosivo Classe B	≥ 2.500	-0,5	≥ 45	≥ 40	...	≤ 12
Antierosivo Classe C	≤ 2.600	-0,5	≥ 35	≥ 30	≤ 1,29–1,24	≤ 12/20 ⁽⁷⁾
Regular Classe A	≥ 2.300	-0,5	≥ 40	≥ 35
Regular Classe B	≤ 2.300	-0,5	≥ 20	≥ 12
Alta Alumina	≥ 2.600	-0,3	≥ 30	≥ 40
<i>Semi-Isolante</i>	≤ 1.750	-0,5	≥ 6,9	≥ 4,4	≤ 0,45–0,50	...
<i>Isolante</i>						
Classe A	≤ 1.300	-0,5	≥ 5,4	≥ 2,9	≤ 0,38–0,45	...
Classe B	≤ 1.000	-1,2	≥ 2,4	≥ 1,2	≤ 0,26–0,33	...
Classe C	≤ 850	-1,5	≥ 0,7	≥ 0,3	≤ 0,17–0,22	...

Notas: (1) Massa específica aparente, de uma amostra seca a 110 °C, em kg/m³; (2) Variação linear dimensional mínima, entre uma amostra queimada a 815 °C e uma seca a 110 °C; (3) Resistência a compressão a temperatura ambiente mínima, de uma amostra seca a 110 °C, em MPa; (4) Resistência a compressão a temperatura ambiente mínima, de uma amostra queimada a 815 °C, em MPa; (5) Condutividade térmica máxima, de amostras queimadas a 815, medida através de método calorimétrico nas temperaturas de 200 a 600 °C, em W/m.K; (6) Perda por erosão máxima, de amostras queimadas a 815 °C, em cm³; (7) Menor que 20 cm³ para concretos convencionais e menor que 12 cm³ para baixo cimento; e (8) Além das propriedades apresentadas, a N-1728 também especifica limites para os óxidos predominantes (Al₂O₃, SiO₂, CaO e Fe₂O₃), constituindo parâmetro do tipo de composição para cada classe.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O processo tradicional de avaliação de concretos refratários na PETROBRAS é baseado na análise da conformidade dos resultados de ensaios químicos, físicos e térmicos em relação às especificações técnicas desta empresa, associada a testes de campo. Nesta última etapa, o concreto é instalado em equipamento industrial e seu desempenho é avaliado na próxima oportunidade de parada da unidade, após campanha de 4–6 anos. A aprovação se dá mediante a comprovação da facilidade de instalação do material e, principalmente, da avaliação de sua integridade após operação, por meio de ensaios não destrutivos, tais como: inspeção visual, evolução da perda de espessura pelos diversos mecanismos de dano presentes (erosão, laminação, corrosão etc.), teste de percussão⁷ e inspeção termográfica durante a campanha.

Assim como em outras companhias de refino, e até mesmo em diferentes segmentos da indústria, este processo qualificatório (de campo) complementa os requisitos técnicos estabelecidos em cada empresa. A prática comum de avaliações adicionais às especificações técnicas se deve a fatores relacionados à natureza dos materiais, complexidade que envolve a verificação de sua adequação ao uso, razões comerciais e inexistência de instrumentos normativos que estabeleçam os parâmetros de projeto baseado no serviço.

Uma alternativa para a dispensa das avaliações de campo seria a elaboração de especificações a partir da formulação de concretos com histórico de alto desempenho. Entretanto, diferente de outros materiais, essa estratégia é de difícil implementação para os concretos refratários, pois a maior parte dos agregados utilizados em aplicações industriais tem origem em matérias primas naturais, cujo teor de cada fase presente e propriedades podem variar significativamente. A possibilidade de variação da qualidade dos insumos torna essa modalidade de especificação ineficaz quanto ao desempenho e restritiva quanto ao fornecimento, não sendo a solução usual do mercado.

Por razões comerciais, a formulação de cada material é tratada com confidencialidade pelos fabricantes, sendo disponibilizada para os usuários, por

⁷ Teste sonoro, a partir do martelamento do concreto refratário, que permite identificar falhas, como vazios, laminações internas, rompimento da ancoragem etc.

meio da Folha de Dados Técnicos (FDT), somente informações gerais sobre a composição química (teor de óxidos predominantes), ensaios mecânicos em temperatura ambiente (compressão uniaxial e MOR), propriedades térmicas (condutividade térmica) e físicas (densidade e porosidade). Apesar de úteis como referências comparativas, estas informações não são suficientes para garantir o desempenho em alta temperatura, exigindo ensaios de maior complexidade e custo para a sua validação.

Pela ausência de instrumentos normativos e informações mais detalhadas sobre os materiais, é comum a construção de especificações técnicas a partir da FDT de produtos comerciais com histórico de uso bem-sucedido, servindo de referência para projetistas e usuários em compras futuras. Em razão de sua fonte tecnicamente limitada, as especificações por si só não são capazes de garantir adequação ao serviço, justificando a necessidade de avaliação complementar em condições operacionais reais para o preenchimento dessas lacunas.

Entretanto, com o objetivo de eliminar esta etapa, esse trabalho propõe a comparação de concretos fosfatados bi-componentes previamente qualificados com outros que ainda não foram testados em campo, buscando mensurar a sua equivalência de desempenho a partir da caracterização destes materiais. Tal comparação permite avaliar a adequação ao uso de forma rápida e segura, reduzindo o tempo necessário para a qualificação de novos produtos.

Como foram analisadas as propriedades de materiais comerciais, não é o intuito deste trabalho apresentar a formulação dos mesmos, mas sim a comparação de seu desempenho, preservando as informações comerciais de cada fabricante.

3.1 Seleção e avaliação dos concretos de referência

Para estabelecer parâmetros balizadores de desempenho, foram selecionados dois concretos fosfatados (bi-componentes) qualificados e ainda em uso em unidades de refino e/ou de fertilizantes nitrogenados.

Os materiais de referência selecionados foram classificados conforme norma PETROBRAS N-1728 na **Tabela 3.1** e as propriedades típicas informadas em FDT estão resumidas na **Tabela 3.2**, não sendo disponibilizado pelo fabricante detalhes sobre o(s) ligante(s), aditivo ou principais agregados.

Tabela 3.1 Concretos refratários fosfatados escolhidos como referência.

Identificação	Classe N-1728	Método de Aplicação
RF.1	Denso, Alta Alumina	Vibração
RF.2	Denso, Antierosivo Classe C	Projeção pneumática (seco)

Tabela 3.2 Propriedades e características dos concretos fosfatados de referência, conforme informadas em FDT na época da qualificação (2007–2009).

Propriedades	RF.1	RF.2	
Análise Química (%-p)	Al ₂ O ₃	93,8	63,6
	SiO ₂	0,04	25,4
	Fe ₂ O ₃	0,13	0,96
	P ₂ O ₅	3,5	5,0
	Outros	2,5	5,0
Temperatura Máxima de Uso (°C)	1.816	1.649	
Massa Específica (kg/m ³), após queima 816 °C	2.883	2.082	
Variação Linear Dimensional (%), seco 110 °C a queimado 815 °C	-0,20	-0,20	
Resistência a Compressão Temp. Ambiente (MPa), queimado a:	815 °C	34	21
	1.093 °C	...	28
	1.371 °C	48	55
Módulo de Ruptura (MPa), queimado a:	815 °C	8	6
	1.093 °C	...	6
	1.371 °C	9 ⁽¹⁾	12
Condutividade Térmica (W/m.K), na temperatura média de:	316 °C	2,62	1,30
	649 °C	2,21	1,33
	982 °C	2,09	1,37
	1.316 °C	2,14	1,44
Resistência a Erosão (cm ³)	< 6	< 20	
Aditivo / Fração Seca (%-p)	10,3–11,3	12,1–13,3	

Nota: (1) Queimado a 1.482 °C

A partir de amostras dos materiais de referência foram preparados corpos de prova conforme o item 3.3 e realizados os ensaios descritos no item 3.4.

3.2 Avaliação dos concretos refratários fosfatados comerciais nacionais

Foram consultados três fabricantes nacionais quanto ao fornecimento de concretos fosfatados com propriedades típicas para as aplicações de refino de petróleo. A partir deste contato, os fabricantes apresentaram a FDT de cada produto comercial disponível, sendo verificada a conformidade destas com as especificações da norma PETROBRAS N-1728. A classe de cada material comercial avaliado e as respectivas propriedades informadas em FDT estão indicadas nas **Tabela 3.3** e **3.4**.

Tabela 3.3 Concretos refratários fosfatados comerciais avaliados.

Identificação	Classe N-1728	Método de Aplicação
PC.1	Denso, Alta Alumina	Vibração
PC.2	Denso, Antierosivo Classe A Denso, Alta Alumina	Compactação manual
PC.3	Denso, Alta Alumina	Vibração
PC.4	Denso, Antierosivo Classe C	Projeção pneumática (seco)

Além da FDT, também foram solicitadas a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) e Folha de Dados de Aplicação (FDA), reunindo a documentação necessária para uso industrial dos materiais (transporte, armazenamento, manuseio, processamento, instalação, cura e secagem).

Após a conclusão desta etapa preliminar, os fabricantes foram informados sobre os procedimentos de caracterização dos produtos, sendo então acordadas visitas às respectivas instalações para acompanhamento da preparação dos corpos de prova, que foi conduzida pela própria equipe do fabricante, conforme procedimentos descritos no item 3.3.

Concluídas as etapas de cura, secagem e queima dos corpos de prova, estes foram encaminhados para o laboratório do GEMM/DEMa/UFSCar para caracterização conforme técnicas descritas no item 3.4. Tais ensaios foram definidos e acompanhados pelo mestrando, que analisou e compilou os resultados obtidos.

Tabela 3.4 Propriedades e características típicas dos concretos fosfatados comerciais, conforme informadas em FDT.

Propriedades		PC.1	PC.2	PC.3	PC.4
Análise Química (%-p)	Al ₂ O ₃	93,0	94,9	94,0	62,0
	SiO ₂	0,1	0,1	0,6	32,5
	Fe ₂ O ₃	0,1	...	0,1	1,0
	P ₂ O ₅	3,5	4,1	2,8	4,5
	Outros	3,3
Temperatura Máxima de Uso (°C)		1.200	1.650	1.600	1.400
Massa Específica (kg/m ³), após queima 815 °C		3.040	3.020	2.900	2.150
Variação Linear Dimensional (%), seco 110 °C a queimado 815 °C		-0,15	-0,04	-0,3	-0,1
Resistência a Compressão Temp. Ambiente (MPa), queimado a:	110 °C	29 ⁽¹⁾	54 ⁽¹⁾	30	40
	815 °C	75	85	30	30
	1.200 °C	100	132
Condutividade Térmica (W/m.K), na temperatura média de:	200 °C	0,9
	400 °C	1,3
	600 °C	1,5
Resistência a Erosão (cm ³)		4,0	1,7	10,0	10,0
Aditivo / Fração Seca (%-p)		9,0	12,6	11,0	14,0

3.3 Processamento dos corpos de prova

Tanto os materiais escolhidos como referência, quanto os produtos comerciais avaliados, são concretos refratários fosfatados bi-componentes, sendo fornecidos em sacos de papel multifolhados, contendo a fração seca do concreto, e em galão plástico, com a fração líquida (ou aditivo). Salvo as exceções dos concretos aplicados por projeção pneumática (RF.2 e PC.4), a dosagem dos produtos pode ser obtida pela mistura do conteúdo de um único saco com um (ou dois) galão(ões) do aditivo. Para todas as avaliações realizadas, a dosagem acompanhou as orientações de cada fabricante, a partir da pesagem das frações seca e líquida, independente da proporção pré-estabelecida pelo conteúdo dos

sacos e galões, evitando variações decorrentes das tolerâncias de cada fabricante em relação à sacaria e ao envase.

Para preparação do concreto, a fração sólida foi previamente misturada a seco, por 1 a 2 min em velocidade lenta, visando a sua homogeneização. Em seguida, a fração líquida foi adicionada gradualmente durante a mistura por 4 a 5 min, conforme as orientações de dosagem de cada fabricante.

Após a mistura, os moldes foram preenchidos com concreto, em no máximo 5 min. Para as formulações aplicadas por projeção pneumática, vibração ou compactação manual, o molde foi montado em mesa vibratória para adensamento da massa, enquanto as misturas aplicadas por socagem manual foram compactadas sem o auxílio de ferramentas especiais. Imediatamente após a moldagem, os corpos de prova foram curados em estufa a 30 °C durante 24 h (sem controle de umidade) e posteriormente desmoldados.

Para os materiais de projeção pneumática, além da confecção dos corpos de prova em moldes, também foi aplicado um painel de, no mínimo, 600 x 600 x 100 mm³, na posição vertical, conforme as orientações do fabricante e procedimento de aplicação previamente qualificado para este método. Após cura em temperatura ambiente por 24 h (sem controle de umidade), o painel foi desmontado e cortado a seco para confecção dos corpos de prova.

Com exceção das amostras moldadas para o ensaio de explosão, que foram apenas curadas, todos os demais corpos de prova moldados em forma e cortados do painel (aplicado por projeção pneumática) ainda foram secos a 110 °C em estufa por 24 h. Para os ensaios realizados em temperaturas mais altas, as amostras ainda foram queimadas por 5 h em forno na temperatura exigida pelo respectivo ensaio. A **Tabela 3.5** apresenta o tratamento térmico final, as dimensões e a quantidade de corpos de prova para cada ensaio.

Tabela 3.5 Tratamento térmico final, quantidade e dimensões dos corpos de prova.

Ensaio	Tratamento							Dimensões (mm)
	Cura 30 °C 24 h ⁽¹⁾	110 °C 24 h ⁽¹⁾	500 °C/5 h	600 °C/5 h	700 °C/5 h	815 °C/5 h	1.500 °C 5 h	
XRF (item 3.4.1)	Não aplicável
MEA/PA (item 3.4.2)	...	5	25 x 25 x 152
Fluidez (item 3.4.3)	Não aplicável
VLD (item 3.4.4)	3	...	228 x 114 x 64 ou 76
CCS (item 3.4.5)	...	5	5	...	Ø51 x 51
MOR (item 3.4.6) (densos)	5	...	25 x 25 x 152
MOR (item 3.4.6) (isolantes)	5	...	51 x 51 x 228
HMOR (item 3.4.7)	5	5	5	5	...	25 x 25 x 152
Erosão (item 3.4.8) (densos)	5	5	5	5	...	115 x 115 x 25
Choque térmico (item 3.4.9)	4	...	4	...	25 x 25 x 152
RUL (item 3.4.10)	3	Ø _{ext} 51 x Ø _{int} 12,7 x 51
SSC (item 3.4.11)	3	Ø _{ext} 51 x Ø _{int} 12,7 x 51
Condut. Térmica (item 3.4.12)	3	...	228 x 114 x 64 ou 76
Explosão (item 3.4.13)	3	Ø50 x 50
Explosão (item 3.4.13)	2	25 x 25 x 152
Adesão (item 3.4.14)	10	...	40 x 40 x 160

Nota: (1) Todos os corpos de prova são previamente curados a 30 °C por 24 h. Com exceção dos corpos de prova para o ensaio de explosão, todos também são secos em estufa a 110 °C por 24 h.

3.4 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização foram selecionadas com o objetivo de comparar os materiais de referência com os produtos comerciais, permitindo avaliar o desempenho perante ao uso em equipamentos da indústria de refino de petróleo, explorando as características específicas dos concretos fosfatados, como a aderência e resistência à explosão. Cada técnica de caracterização foi conduzida conforme os procedimentos descritos nos itens a seguir.

3.4.1 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (XRF, *X-ray fluorescence*) é uma técnica analítica capaz de identificar e quantificar os elementos químicos presentes em uma amostra. Esta é baseada na excitação dos átomos da amostra através da emissão de raios X, provocando a ionização dos elétrons das camadas mais internas. O preenchimento dessas vacâncias por elétrons periféricos induz a emissão (fluorescência) de raios X característica de cada elemento constituinte da amostra, conforme o respectivo comprimento de onda. A intensidade da energia emitida permite o correlacionamento com a concentração de cada elemento presente, possibilitando uma análise quantitativa da amostra. Os procedimentos de ensaio seguiram as orientações da norma ISO 12677:11 [89].

3.4.2 Massa específica e porosidade aparentes

A massa específica aparente (MEA) e a porosidade aparente (PA) foram medidas por meio do método baseado no princípio de Arquimedes, utilizando-se querosene como fluido de imersão, conforme procedimentos da ASTM C830-00 [90].

Os resultados dos ensaios para medição da massa específica e da porosidade aparentes são obtidos pelas equações (3.1) a (3.3):

$$MEA = \frac{D}{V} \quad (g/cm^3) \quad (3.1)$$

$$V = \frac{W - S}{\rho_{fluido}} \quad (cm^3) \quad (3.2)$$

$$PA = \left(\frac{W - D}{W - S} \right) \times 100\% \quad (\%) \quad (3.3)$$

onde, D é o massa do corpo de prova curado a 30 °C por 24 h, seco a 110 °C por 24 h ou também queimado a 815 °C por 5 h (g), S é a massa imersa [$(D - V_{sólido} \cdot \rho_{fluido})$, em g], W é a massa úmida [$(D + V_{poros} \cdot \rho_{fluido})$, em g], V é o volume aparente da amostra [$(V_{sólido} + V_{poros})$, cm^3], V_{poros} é o volume dos poros aparentes

(cm³), $V_{sólido}$ é o volume do sólido aparente (cm³) e ρ_{fluido} é a massa específica do fluido de imersão (g/cm³).

3.4.3 Fluidez

O ensaio de fluidez avalia o comportamento reológico dos concretos antes do início de pega, sendo útil para a verificação da condição de aplicação das composições vibradas e auto-escoantes, conforme os procedimentos das normas ASTM C1445-13 [91] e ASTM C1446-11 [92] respectivamente.

Neste ensaio o concreto misturado é vertido em um molde cônico (sem fundo) apoiado sobre uma base com graduação concêntrica, a partir da qual a fluidez é medida após o escoamento. Para acomodar a mistura no molde e provocar o seu escoamento, a base é dotada de um sistema de came⁸ e manivela, que ao girar causa impacto equivalente à queda da altura de 13 mm.

Para os concretos vibrados, o molde cônico deve ser preenchido e acomodado por 20 impactos, nos casos em que o material requer pouca energia para adensamento, ou por meio de mesa vibratória para os que demandam maior nível de vibração. Após a remoção do molde, a mesa deve sofrer 15 impactos em 9 s, e após estabilização deve ser medido o diâmetro médio após espalhamento.

Para os concretos auto-escoantes, o molde deve ser preenchido e removido sem a aplicação de impactos, devendo aguardar 120 s para a medição do diâmetro médio após espalhamento.

Tanto para os vibrados quanto para os auto-escoantes, a fluidez é medida conforme a equação (3.4):

$$Fluidez = \left(\frac{D_{exp} - D_{inf}}{D_{inf}} \right) \times 100\% \quad (\%) \quad (3.4)$$

onde, D_{exp} é o diâmetro médio de espalhamento (mm) e D_{inf} é o diâmetro inferior do molde cônico (100 mm).

⁸ Elemento de máquina de formato excêntrico, que ao girar produz o deslocamento de um segundo elemento em contato (seguidor).

A ASTM C1446-11 estabelece a fluidez mínima de 25% para aplicação de concretos auto-escoantes. A ABNT NBR 13320-12 [93], que considera em seu procedimento de fluidez livre o repouso por 240 s após a remoção da forma cônica, admite fluidez mínima de 50% (para garantia do preenchimento do molde) e máxima de 110% (para evitar a segregação) para os concretos auto-escoantes.

3.4.4 Variação linear dimensional

Este ensaio mede a variação linear dimensional (VLD) permanente, normalmente associada à retração, entre o corpo de prova queimado a 815 °C e seco a 110 °C, medido na temperatura ambiente, conforme procedimentos da norma NBR 8385-13 [94]. A VLD é medida conforme a equação (3.5):

$$VLD = \left(\frac{L_f - L_i}{L_i} \right) \times 100\% \quad (\%) \quad (3.5)$$

onde, L_f é o comprimento médio do corpo de prova queimado a 815 °C (mm), L_i é comprimento médio do corpo de prova seco a 110 °C (mm) e VLD é a variação linear dimensional (%).

3.4.5 Resistência à compressão uniaxial

Os ensaios de compressão uniaxial a temperatura ambiente (CCS) usam corpos de prova cilíndricos com diâmetro e comprimento de 50 mm, obtidos após cura a 30 °C por 24 h, secagem a 110 °C por 24 h e queima a 815 °C por 5 h. Os procedimentos de ensaio seguiram a norma ASTM C133-97 [95], com a utilização de uma máquina universal de ensaios Instron (modelo 5500), sob a taxa de deslocamento de 1,3 mm/min. A tensão compressiva máxima é calculada a partir da equação (3.6).

$$\sigma_e = \frac{4 \cdot P_{m\acute{a}x}}{\pi \cdot D^2} \quad (MPa) \quad (3.6)$$

onde, $P_{m\acute{a}x}$ é a força de esmagamento máximo (N), D é o diâmetro do corpo de prova (mm) e σ_e é a tensão máxima de compressão uniaxial (MPa).

3.4.6 Resistência à flexão

Esta técnica mede a resistência mecânica do concreto quando submetido ao momento fletor causado por carga concentrada no centro do vão de apoio do corpo de prova, conforme procedimentos descritos na norma ASTM C133-97 [95]. As amostras ensaiadas têm formato prismático, nas dimensões de 25 x 25 x 150 mm³ para materiais densos e de 51 x 51 x 228 mm³ para isolantes. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal MTS (modelo 810), sob a taxa de deslocamento de 1,3 mm/min. A tensão de ruptura é calculada a partir da equação (3.7).

$$\sigma_R = \frac{3}{2} \left(\frac{P_{m\acute{a}x} \cdot L}{b \cdot h^2} \right) \text{ (MPa)} \quad (3.7)$$

onde, $P_{m\acute{a}x}$ é a carga de ruptura (N), L a distância entre apoios (127 mm para densos e 178 mm para isolantes), b e h são respectivamente a largura e altura do corpo de prova, e σ_R é a resistência à flexão a frio do concreto (MPa).

Neste ensaio o momento fletor máximo é atingido na região central do vão, originando tensões trativas nas fibras inferiores (opostas à linha de aplicação da carga fletora) e compressivas nas superiores da amostra. Conforme o comportamento mecânico típico dos concretos, ao atingir a tensão trativa máxima, o corpo de prova se rompe a partir da propagação da trinca na região inferior. A **Figura 3.1** ilustra o ensaio de flexão por 3 pontos, também conhecido como módulo de ruptura (MOR). Para avaliação da adesão utilizou-se o ensaio de flexão por 4 pontos, conforme descrito no item 3.4.14.

3.4.7 Resistência à flexão a quente

O ensaio de flexão a quente (HMOR) permite medir a resistência mecânica do corpo de prova em alta temperatura. Esta técnica é realizada pela flexão por 3 pontos no interior de um forno, conforme procedimentos da norma ASTM C583-15 [96]. As amostras avaliadas possuíam as dimensões de 25 x 25 x 152 mm³, sendo curadas a 30 °C por 24 h, secas a 110 °C por 24 h e queimadas na temperatura do ensaio por 5 h. O ensaio utilizou o equipamento modelo HBST (*High Bending*

Strength Tester) 422, da marca Netzsch, sob a taxa de carregamento de 12,5 N/s. O cálculo da tensão máxima é idêntico ao praticado para o MOR, conforme a equação (3.7).

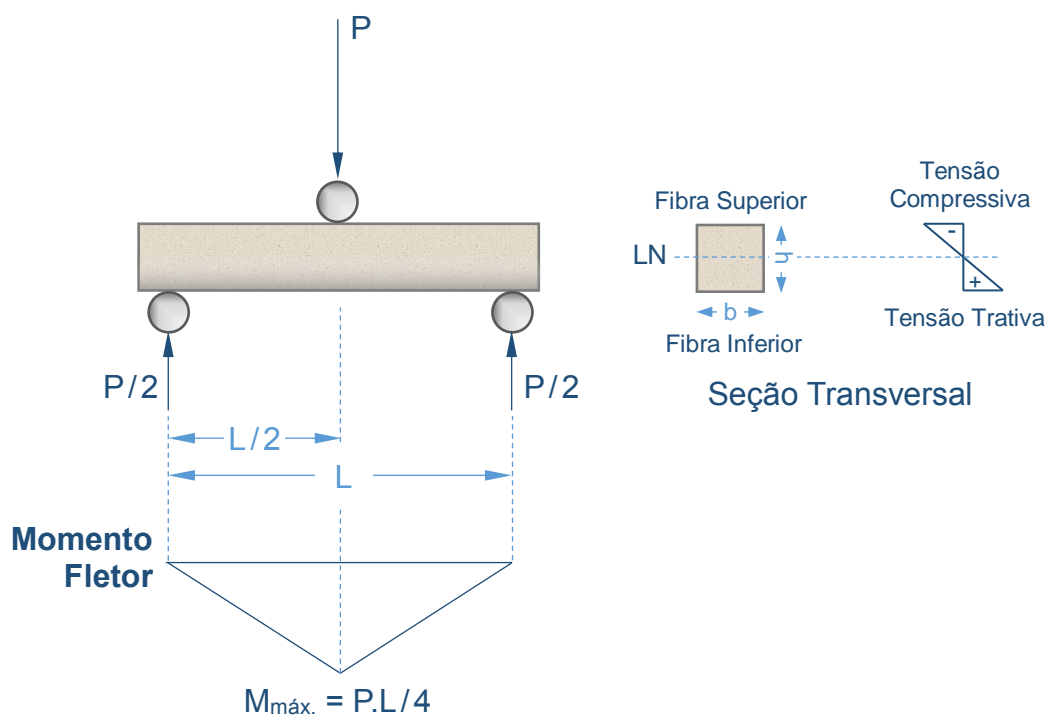


Figura 3.1 Ensaio de flexão por 3 pontos (MOR).

3.4.8 Resistência à erosão

Este ensaio mede o desgaste causado pela erosão de um jato de ar misturado com partículas de carbeto de silício, sob condições padronizadas, conforme procedimentos da norma ASTM C704-15 [97]. A comparação do volume erodido entre diferentes amostras indica o quão resistente à erosão são os materiais.

A perda por erosão está relacionada com a resistência mecânica da matriz e dos agregados, assim como a coesão dos grãos que compõem o concreto. Quando a erosão é causada por partículas diminutas, conforme ocorre neste ensaio (300 a 850 μm), a matriz é preferencialmente erodida [98], gerando o efeito de “sombra” em relação aos grãos, conforme tipicamente observado na superfície atacada após o ensaio (**Figura 3.2**).

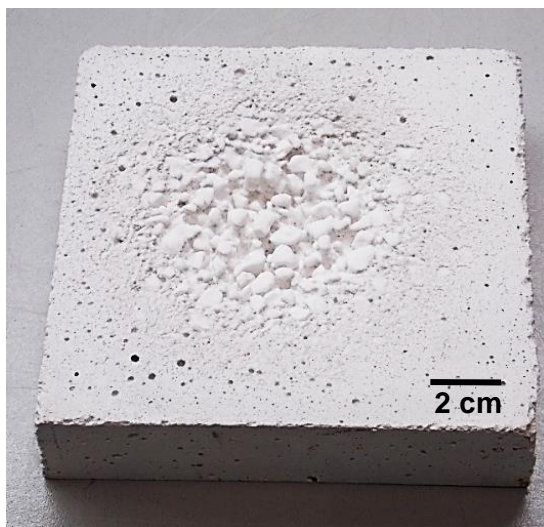


Figura 3.2 Superfície típica do corpo de prova após o ensaio de erosão, sendo possível observar o efeito de “sombra” em relação aos agregados.

Os corpos de prova possuíam as dimensões de 115 x 115 x 25 mm³, e foram curados a 30 °C por 24 h, secos a 110 °C por 24 h e queimados a 500 °C, 600 °C, 700 °C e 815 °C por 5 h. O resultado do ensaio é expresso em termos do volume erodido, calculado pela equação (3.8).

$$\Delta V = \frac{M_i - M_f}{MEA} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (3.8)$$

onde, M_i e M_f são, respectivamente, a massa do corpo de prova antes e depois do ensaio (g), MEA é a massa específica aparente (g/cm³) e ΔV é a perda volumétrica após o ensaio (cm³). A **Figura 3.3** mostra o equipamento utilizado no ensaio de erosimetria a frio.

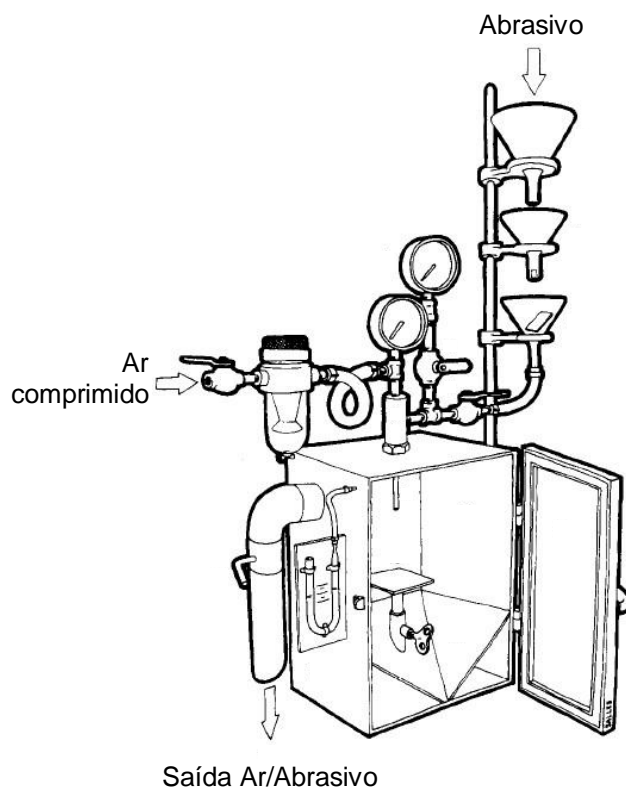


Figura 3.3 Equipamento para ensaio de erosão. (Adaptado de [99]).

3.4.9 Resistência ao choque térmico

Neste ensaio o corpo de prova é diretamente colocado em mufla (EDG 3000, EDG Equipamentos, Brasil) pré-aquecida na temperatura de 815 °C, mantido nesta condição por 15 min e resfriado ao ar ($\Delta T \approx 790$ °C) por mais outros 15 min, conforme procedimentos da norma ASTM C1171-16 [100]. O ciclo aquecimento e resfriamento é repetido 9 vezes, sendo que a cada 3 ciclos o módulo elástico é medido a temperatura ambiente pelo método de ressonância de barras (ASTM C1198-09 [101]), buscando avaliar o efeito do dano decorrente da variação de temperatura. A medição do módulo elástico foi realizada com equipamento Scanelastic (**Figura 3.4**), desenvolvido em parceria entre o GEMM/DEMa/UFSCar e a empresa ATCP (Brasil).

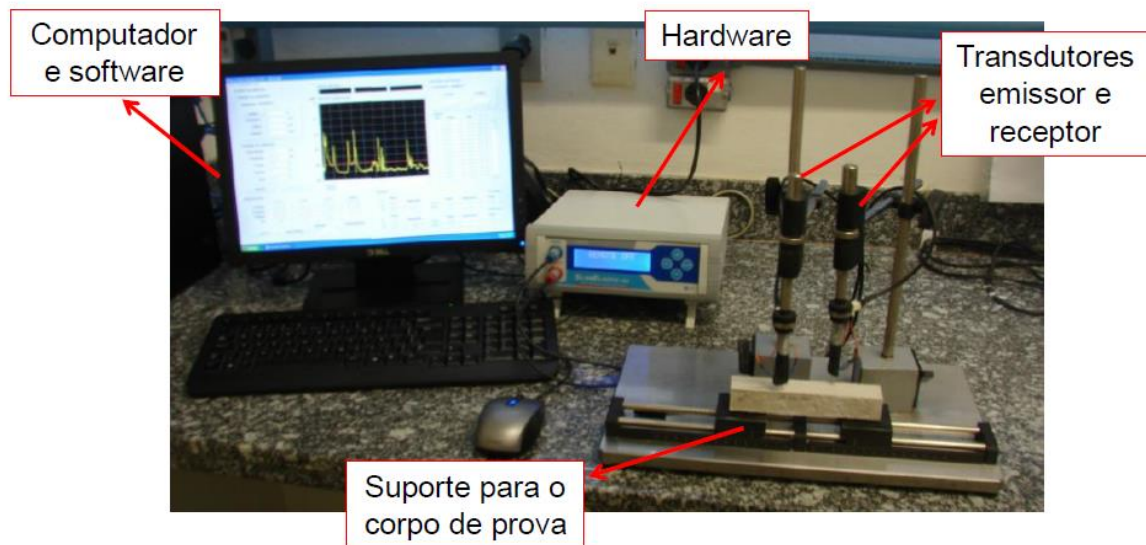


Figura 3.4 Equipamento Scanelastic 02 utilizado para a determinação do módulo elástico em temperatura ambiente.

O método é baseado na excitação da amostra e detecção do seu espectro de vibração através de transdutores piezoelétricos. O módulo elástico é obtido a partir da equação de *Pickett* [equação (3.9)].

$$E = 0,9465 \frac{m f_f^2 L^3}{b t^3} T_1 \text{ (Pa)} \quad (3.9)$$

onde, E é o módulo de Young (Pa), m a massa (g), b a largura (mm), L o comprimento (mm), t a espessura (mm), f_f a frequência fundamental da barra bi-apoiada (Hz), e T_1 o fator de correção para o modo de vibração fundamental.

Os corpos de prova avaliados são barras prismáticas nas dimensões de 152 x 25 x 25 mm³, previamente curados a 30 °C por 24 h, secos a 110 °C por 24 h e queimados a 815 °C por 5 h.

3.4.10 Refratariedade sob carga

O ensaio de refratariedade sob carga (RUL) mede a expansão ou retração linear de um material, quando submetido a tensão compressiva de 0,2 MPa (densos) ou 0,05 MPa (isolantes), e aquecido a taxa constante de 5 °C/min até a

temperatura de 1.600 °C, conforme procedimentos da norma ISO 1893:07 [102]. Os ensaios foram realizados em equipamento NETZSCH-421 (Alemanha), conforme a **Figura 3.5**.

O corpo de prova analisado é um cilindro de diâmetro e comprimento de 50 mm, contendo um furo central de 12,4 mm, curado a 30 °C por 24 h, seco a 110 °C por 24 h e queimado a 1.500 °C durante 5 h.



Figura 3.5 Equipamento NETZSCH-421 para o ensaio de refratariedade sob carga.

A ocorrência de dilatação do corpo de prova denota a predominância da expansão térmica e/ou mudança de fase(s) para outra(s) de menor densidade, enquanto a retração pode ser causada pelo aumento da deformação compressiva decorrente da redução do módulo elástico, formação de fase líquida, mudança para fase(s) mais densa(s) ou sinterização do material.

As temperaturas nas quais ocorrem as retrações de 0,5%, 1% e 2% em relação ao comprimento inicial da amostra, a partir da temperatura de expansão máxima, são conhecidas respectivamente como $T_{0,5}$, T_1 e T_2 , e são indicativos da temperatura máxima de uso de um material, conforme exemplo da **Figura 3.6**.

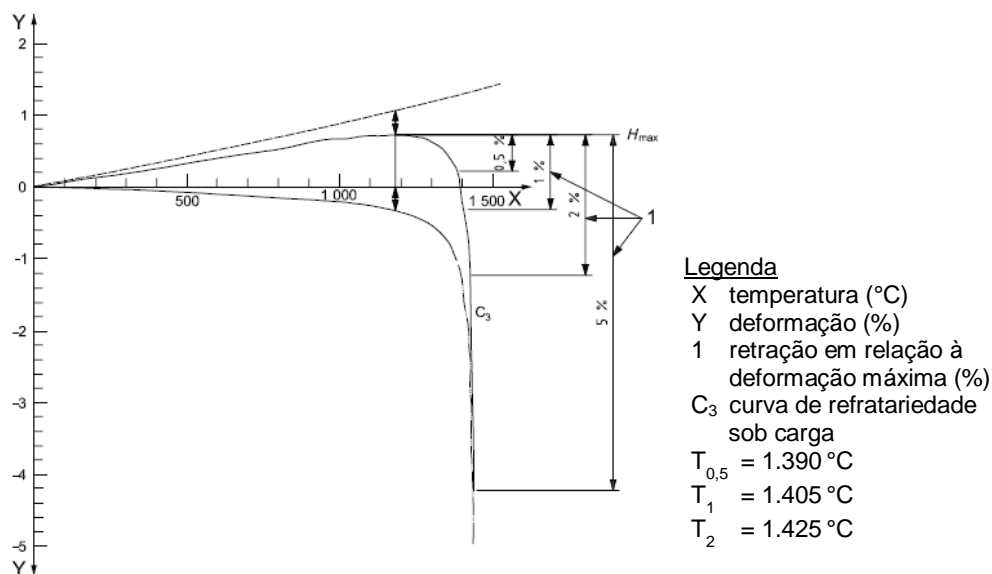


Figura 3.6 Exemplo de curva do ensaio de refratariedade sob carga. (Adaptado de [102]).

A norma ISO 1893:07 não especifica as condições de pré-tratamento térmico das amostras para o ensaio de refratariedade sob carga e nem os parâmetros para determinação da temperatura máxima de uso. Conforme estudo realizado [103], o limite de utilização de um concreto refratário depende de diversos fatores relacionados à estabilidade dimensional, comportamento termomecânico e químico, sendo necessária a avaliação complementar por meio de outros ensaios, tais como sinterabilidade assistida de amostras calcinadas, variação linear dimensional após queima, resistência à flexão a quente, fluência etc.

3.4.11 Sinterabilidade assistida

Similarmente ao ensaio de refratariedade sob carga, a sinterabilidade assistida acompanha evolução do comprimento do corpo de prova durante o aumento da temperatura. Entretanto, nesse ensaio a amostra, que foi previamente queimada a 600 °C por 5 h, é submetida a tensão compressiva de apenas 0,02 MPa, sob a taxa de aquecimento de 3 °C/min até a temperatura de 1.500 °C. Esse ensaio tem como principal objetivo avaliar o efeito dimensional das transformações de fase durante a queima do refratário.

3.4.12 Condutividade Térmica

O ensaio de condutividade térmica avalia a capacidade de um material transferir calor através da condução em meio sólido. A técnica selecionada para a medição da condutividade térmica é o método do fio quente (fio paralelo), conforme procedimentos da norma ISO 8894-2:07 [104]. A medição foi realizada nas temperaturas de 200, 400, 600 e 815 °C, utilizando corpos de prova previamente curado a 30 °C por 24 h, seco a 110 °C por 24 h e queimado a 815 °C por 5 h. Foi utilizado para o ensaio o equipamento Netzsch TCT 426 e o programa computacional TCT426 TASC 414/4 (Netzsch).

O método do fio quente consiste na aplicação de uma corrente elétrica constante em um fio padronizado de platina instalado entre dois corpos de prova (228 x 114 x 64 ou 76 mm³) estabilizados na temperatura de interesse do ensaio no interior de um forno. A taxa de aquecimento das amostras, a partir do aumento da temperatura no fio, depende da velocidade com que o calor flui no material, permitindo o cálculo da condutividade térmica pela aplicação de equações de *Fourier* e correlações com a difusividade. Um terceiro bloco é usado para acomodação de um termopar adicional para controle da temperatura do conjunto. A **Figura 3.7** mostra a montagem dos corpos de prova.

A técnica selecionada é adequada para a medição da condutividade térmica de concretos refratários até 25 W/m.K, a partir da temperatura ambiente até 1.250 °C.

Além da obtenção da curva de condutividade de cada material, foi estimado o perfil térmico resultante das condições operacionais, ambientais e das propriedades dos respectivos revestimentos refratários em suas aplicações típicas. Os procedimentos de cálculo foram realizados de acordo com a norma ASTM C680 [105] e estão apresentados no **APÊNDICE A**.

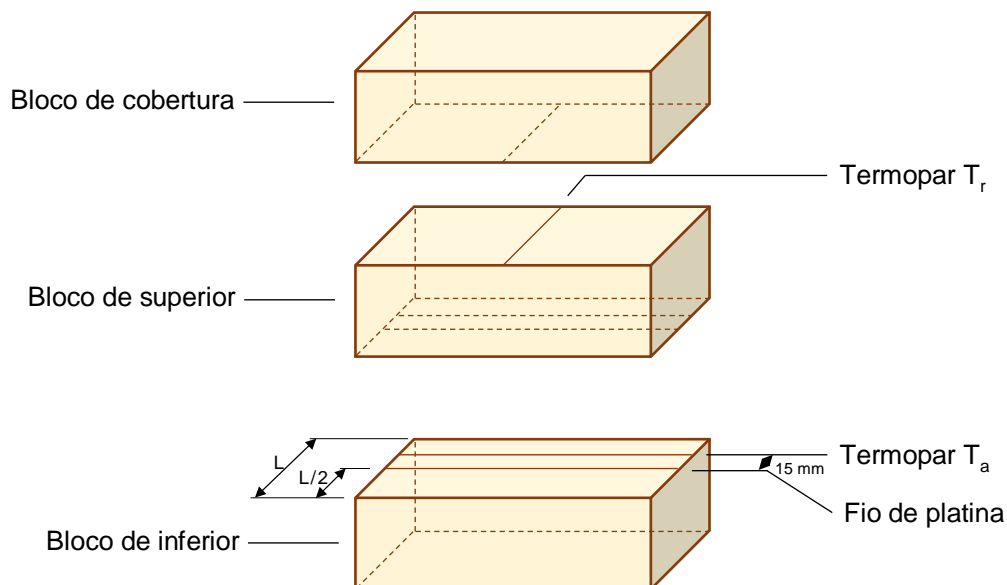


Figura 3.7 Montagem dos corpos de prova para o ensaio de condutividade térmica.

3.4.13 Resistência à explosão

Este ensaio busca verificar a suscetibilidade ao trincamento ou explosão de um concreto refratário durante o processo de secagem com aquecimento. Para avaliação desta propriedade, foi utilizado um forno elétrico equipado com uma balança digital ($400 \pm 0,002$ g) acoplada para aquecimento rápido das amostras. Um corpo de prova cilíndrico, com diâmetro e comprimento de 50 mm, curado a 30°C por 24 h, é suspenso pela balança por meio de um gancho no centro do forno, que é aquecido a taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 800°C (**Figura 3.8**).

A temperatura e a massa da amostra são registradas em intervalos de 5 s durante o ensaio. A medição da temperatura é realizada por um termopar instalado próximo ao corpo de prova.

A perda de massa durante o aquecimento é normalizada por meio do parâmetro W , que mede a fração acumulada de água perdida em relação à quantidade inicial de água. W varia de 0–100% e é definido pela equação (3.10):

$$W(t) = 100 \cdot \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \right) (\%) \quad (3.10)$$

onde, M é a massa instantânea (g) no tempo t durante o aquecimento, M_0 é a massa inicial e M_f é a final (g).

A taxa de secagem durante o aquecimento é obtida pela derivada dW/dt , conforme a equação (3.11):

$$\frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \right) (\%/min) \quad (3.11)$$

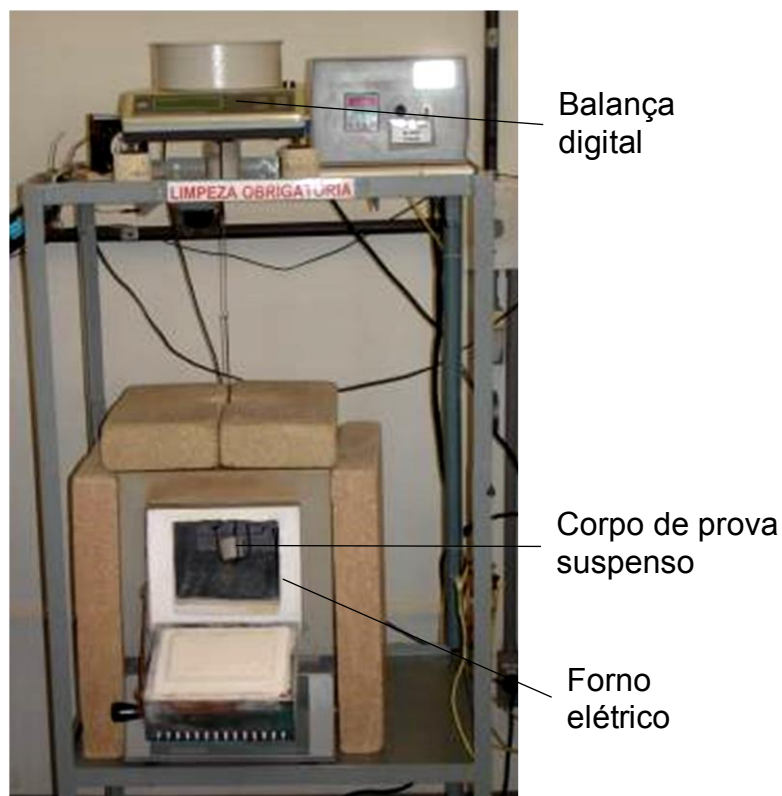


Figura 3.8 Equipamento para ensaio de explosão.

Complementarmente à secagem assistida descrita acima, os danos após secagem a 20 °C/min até 800 °C foram avaliados pela variação do módulo elástico antes e depois do ensaio, a partir de corpos de prova prismáticos de 25 x 25 x 152 mm³, curados a 30 °C por 24 h. A equação (3.12) indica a variação do módulo elástico:

$$\Delta E = \frac{E_f - E_i}{E_i} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (3.12)$$

onde, ΔE é a variação do módulo elástico (%), E_f é o módulo elástico após a secagem e E_i antes da secagem (GPa).

3.4.14 Ensaio de adesão

O ensaio de adesão tem o objetivo de verificar a intensidade da união entre dois materiais distintos. No caso dos concretos fosfatados, pretende-se verificar a sua adesão em concretos ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC).

Inspirado na prática de alguns fabricantes, esta propriedade será avaliada a partir da análise da resistência à flexão em 4 pontos, conforme ASTM C1161-13 [106], usando corpos de prova mistos, sendo metade deste composta por um concreto aluminoso ligado com CAC padronizado e a outra metade pelo concreto fosfatado que se pretende avaliar.

A preparação dos corpos de prova consiste na moldagem de barras em moldes de 160 x 40 x 40 mm³ com o concreto CAC padronizado, procedendo posteriormente a cura destas amostras a 50 °C por 24 h (em ambiente com umidade relativa de 80%), secagem a 110 °C por 24 h e queima a 815 °C por 5 h. Um entalhe transversal, com largura e profundidade de 1,5 mm, é usinado em uma das faces no centro do corpo de prova, visando orientar a fratura da amostra por meio de um ensaio de flexão por 3 pontos (ASTM C133-97 [95]), dividindo a barra em duas metades de 80 x 40 x 40 mm³. Cada metade foi reposicionada no molde, sendo preenchida a metade faltante com o concreto fosfatado a ser avaliado. Este processo produziu uma barra mista, composta pelos dois materiais refratários moldados, nas dimensões de 160 x 40 x 40 mm³. As amostras mistas foram posteriormente curadas a 30 °C por 24 h, secas a 110 °C por 24 h e queimadas a 815 °C por 5 h.

Após a preparação dos corpos de prova mistos, estes foram submetidos ao ensaio de resistência à flexão por 4 pontos. Diferente da flexão em 3 pontos, cujo momento fletor máximo (teórico) está concentrado no meio do vão de apoio, a flexão por 4 pontos submete toda a metade central ao momento fletor máximo,

conforme indicado na **Figura 3.9**. Dada a distribuição de tensões na amostra, era esperada a ruptura na interface ou em uma das duas metades do trecho central da barra. Quanto maior a tensão necessária para a ruptura do corpo de prova, mais efetiva foi a adesão resultante entre os dois materiais. A tensão máxima foi calculada a partir da equação (3.13).

$$\sigma_R = \frac{3}{4} \left(\frac{P_{m\acute{a}x} \cdot L}{b \cdot h^2} \right) \text{ (MPa)} \quad (3.13)$$

onde, $P_{m\acute{a}x}$ é a carga de ruptura (N), L a distância entre apoios (127 mm), b e h são respectivamente a largura e altura do corpo de prova, e σ_R é a resistência à flexão correspondente à adesão entre os concretos (MPa).

A **Tabela 3.6** mostra a composição do concreto aluminoso a base de CAC utilizado como referência para a preparação dos corpos de prova mistos.

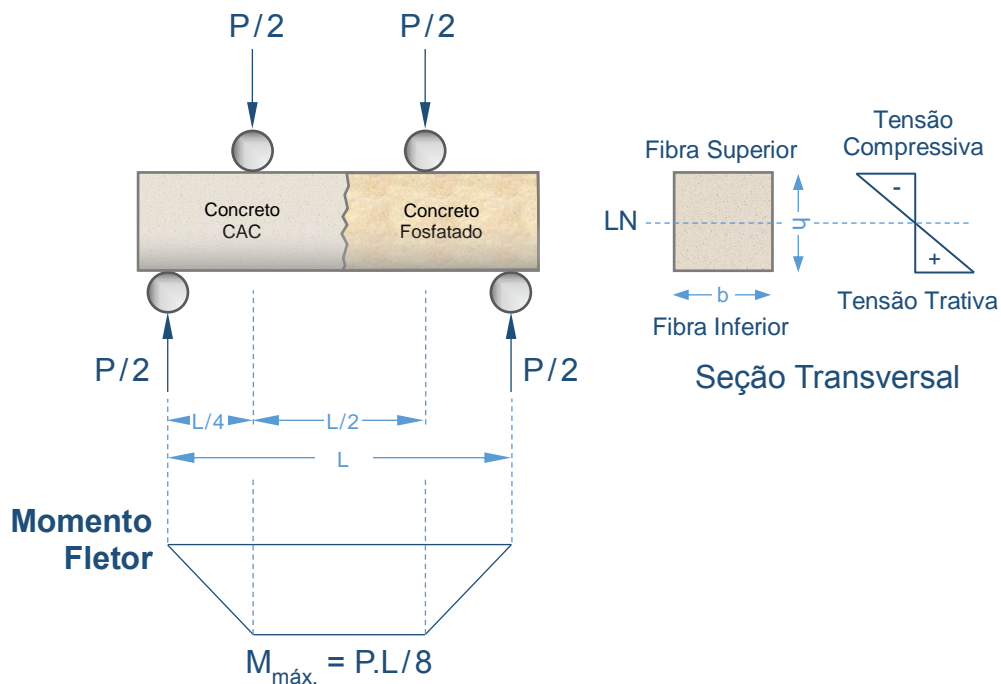


Figura 3.9 Ensaio de adesão por flexão em 4 pontos com corpo de prova misto.

Tabela 3.6 Composição do concreto CAC padrão (modelo de Alfred, $q = 0,21$).

Matérias-primas		Teor (%-peso)
Alumina tabular	6–3 mm	22
	3–1 mm	6
	1–0,5 mm	16
	0,6–0,2 mm	9
	0–0,2 mm	21
	0–0,045 mm	5
Cimento de Aluminato de Cálcio (Secar 71, Kerneos)		4
Alumina reativa (D50 = 2,5 μm , D90 = 7 μm) (CL370, Almatís)		12
Alumina calcinada (D50 = 0,5 μm , D90 = 2,0 μm) (CT3000SG, Almatís)		5

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Concreto Denso de Alta Alumina (Câmaras de Combustão de URE)

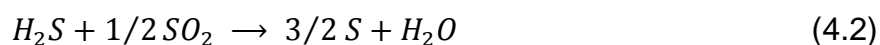
O concreto fosfatado denso de alta alumina RF.1 (**Tabela 3.1**), tomado como referência para esta classe de material, conforme especificado na N-1728, foi qualificado após testes de desempenho realizados em reparos de manutenção em câmaras de combustão de Unidades de Recuperação de Enxofre (UREs).

As UREs têm o objetivo de produzir enxofre elementar a partir de correntes gasosas ricas em H_2S , chamadas de gás ácido. Além de fornecer enxofre para indústrias químicas e de fertilizantes, as UREs também exercem papel legal e ambiental na refinaria, pois reduzem emissões de poluentes, tais como os óxidos de enxofre (SO_x), que seriam produzidos pela queima do H_2S , caso estes fossem diretamente incinerados. As correntes que compõem o gás ácido são geradas pelos tratamentos com aminas para a remoção de enxofre das frações leves efluentes das unidades de FCC (gás combustível e GLP), coqueamento retardado e hidrotratamentos, assim como pelos gases produzidos pelas unidades de tratamento de águas ácidas. A **Tabela 4.1** descreve a composição típica do gás ácido processado nas UREs.

Tabela 4.1 Composição típica do gás ácido processado nas UREs.

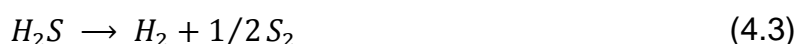
Composição	%-molar
H_2S	40–60
CO_2	10–40
H_2O	0–6
Hidrocarbonetos	0,1–2
NH_3	0,5–10

A transformação do gás ácido em enxofre elementar ocorre em duas etapas em série, sendo a primeira térmica e a última catalítica. A câmara de combustão tem função central na etapa térmica, pois é responsável pela combustão parcial do gás sulfídrico (H_2S), gerando SO_2 [conforme a equação (4.1)], que por sua vez reage com a fração não oxidada resultando em enxofre elementar e vapor d'água [equação (4.2)].



Apesar das reações de oxidação parcial do gás ácido e de transformação do enxofre elementar ocorrerem a partir de 850 °C, temperaturas mais elevadas favorecem maiores taxas de conversão. A razão “ar/gás ácido” deve ser tal que permita a oxidação de um terço do H₂S contido, e portanto, quanto mais rica for a carga, maiores serão as vazões de ar consumido e as temperaturas de combustão. A presença de NH₃ e hidrocarbonetos no gás ácido processado requer a completa oxidação dos mesmos durante a combustão, evitando a obstrução dos equipamentos com sais de amônio nas partes frias da unidade ou a formação de coque na etapa catalítica. A queima dos contaminantes requer vazões ainda maiores de ar e condições operacionais ainda mais severas, sendo comum a ocorrência de temperaturas acima de 1.200 °C para gases com teores de até 10%-m de amônia.

Outro aspecto relevante para a caracterização da atmosfera da câmara de combustão é a possibilidade de decomposição térmica do H₂S em enxofre elementar e hidrogênio (sem consumo de O₂), conforme equação (4.3).



Devido às altas temperaturas e condições agressivas de serviço, os poços⁹ e termopares existentes na câmara têm vida curta, entretanto, durante os períodos iniciais de operação é possível registrar a evolução da temperatura, conforme trecho de uma campanha (sem queima de amônia) representada na **Figura 4.1**. A partir desse gráfico é possível observar que a temperatura no interior da câmara oscila entre 1.100–1.200 °C, a depender da composição do gás ácido processado em cada período e do balanço estequiométrico (relação entre gás e ar) praticado,

⁹ Poço (ou termopoço) é um acessório, geralmente de formato cilíndrico, que protege o termopar da atmosfera do equipamento, porém o mantém em “contato térmico” com os fluidos processados.

ocorrendo picos acima de 1.300 °C. As câmaras de combustão projetadas para a destruição de NH_3 operam em temperaturas ainda mais altas, em torno de 1.350 °C.

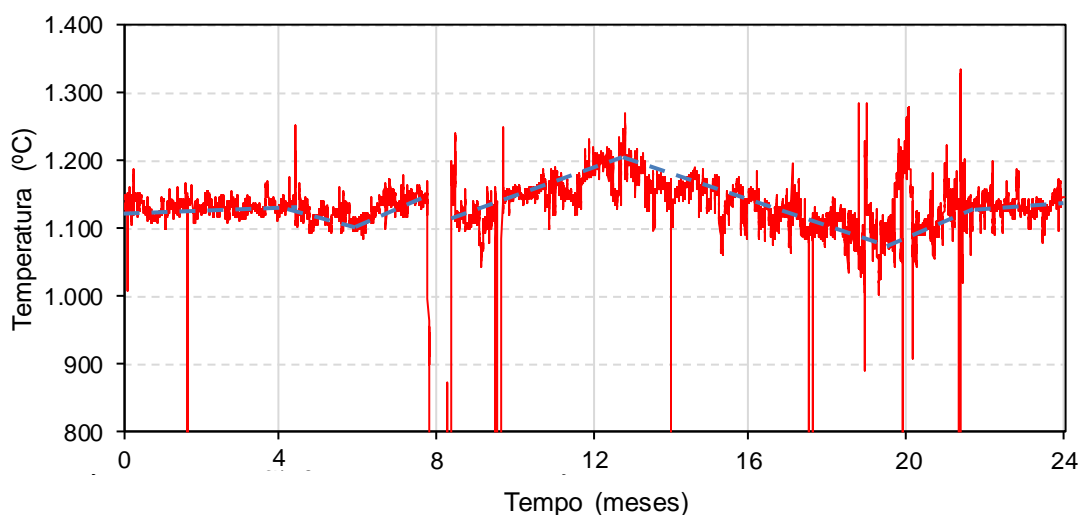


Figura 4.1 Perfil de temperatura típico na câmara de combustão (sem queima de NH_3).

A câmara de combustão tem casco cilíndrico horizontal, sendo equipada com um queimador concêntrico ao tampo e limitada na extremidade oposta por um espelho de tubos¹⁰. Este espelho é compartilhado com uma caldeira recuperadora utilizada para resfriamento dos gases exaustos e geração de vapor. Há diversas configurações possíveis para o revestimento refratário, porém tipicamente as câmaras são construídas com uma camada de tijolos (densos com alto teor de alumina) e uma de concreto isolante. Conforme esquematizado na **Figura 4.2**, os concretos densos de alta alumina revestem a câmara no tampo do queimador (2ª camada, posição ①), ao redor de bocas de visita (BVs) e bocais (2ª camada, posição ②), e no espelho de tubos da caldeira (camada única, posição ③).

No processo de qualificação do concreto denso de alta alumina RF.1 (**Tabela 3.2**), este material foi instalado em cinco câmaras distintas, sendo aplicado

¹⁰ Espelho de tubos é um componente do equipamento, geralmente fabricado em chapa plana com múltiplos furos, por onde são fixadas as extremidades dos tubos por meio de soldagem ou mandrilamento.

em torno de BVs e bocais (posição ②), tampos (posição ①) e espelhos (posição ③), apresentando desempenho satisfatório em todos os casos avaliados. O concreto RF.1 também foi usado em reparo emergencial de um bloco de queimador e em substituição temporária de tijolos densos de alta alumina (2ª camada do costado cilíndrico).

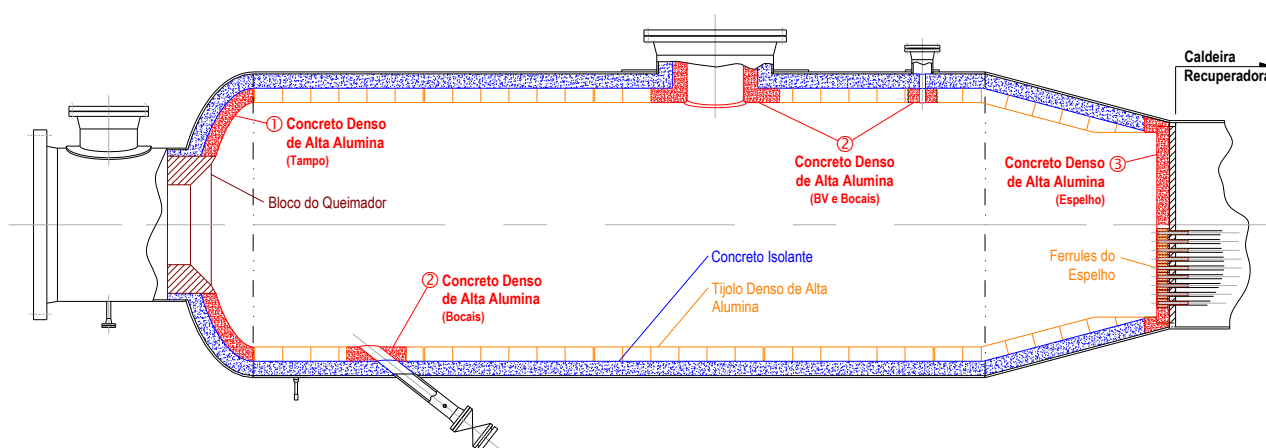


Figura 4.2 Desenho esquemático da câmara de combustão da URE e materiais refratários usados em cada região.

Os concretos comerciais PC.1, PC.2 e PC.3 se enquadram na classificação de materiais densos de alta alumina da norma N-1728, permitindo a comparação com a referência RF.1, conforme será exposto a seguir.

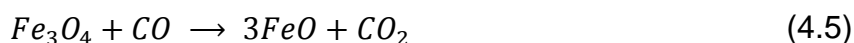
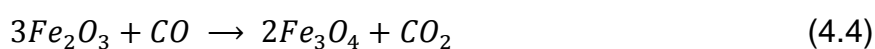
A análise química (XRF) das amostras indica a similaridade das composições, contendo alto teor de alumina ($> 93\%-p$), baixa sílica ($< 0,2\%-p$), em torno de $4\%-p$ de óxido de fósforo e menos de $0,1\%-p$ de MgO, conforme detalhado na **Tabela 4.2**. Todas as amostras contêm calcia inferior a $1\%-p$, e apesar de fosfatados, também podem ser classificados pela ASTM como de ultra baixo cimento (ULCC).

Em decorrência da combustão parcial do gás ácido na câmara, é esperada a presença de CO e CO₂ gerados pela queima de hidrocarbonetos, e de H₂ a partir da decomposição térmica do H₂S [equação (4.3)], da pirólise da água contida na carga e das demais reações de combustão.

Tabela 4.2 Composição química dos concretos densos de alta alumina analisados.

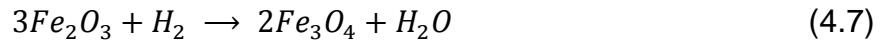
Análise Química (%-p)	N-1728	RF.1	PC.1	PC.2	PC.3
Al ₂ O ₃	≥ 94,0	94,78	93,92	94,30	93,89
SiO ₂	...	0,02	0,10	0,19	0,57
P ₂ O ₅	...	3,80	4,05	3,89	2,81
MgO	...	0,08	0,06	0,09	0,05
CaO	≤ 4,0	0,80	0,59	0,62	0,31
Fe ₂ O ₃	≤ 0,4	0,07	0,06	0,25	0,08
Na ₂ O + K ₂ O + TiO ₂	...	0,28	1,10	0,27	0,25

A atmosfera redutora e a presença de CO na câmara de combustão em alta temperatura pode ocasionar a redução do Fe₂O₃ contido no concreto [107], conforme equações (4.4) a (4.6), válidas para temperaturas acima de 560 °C:



As etapas de redução do Fe₂O₃ → Fe₃O₄ e Fe₂O₃ → FeO causam o aumento volumétrico destes óxidos entre 20% e 27%, respectivamente, levando ao fissuramento inter e transgranular durante as transformações [108]. Para minimizar danos decorrentes deste efeito expansivo, os concretos densos de alta alumina devem conter teor de Fe₂O₃ reduzido, conforme de fato constatado em todas as amostras avaliadas, variando de 0,06–0,25%-p (**Tabela 4.2**). Outras especificações e referências [109] que tratam de refratários para este tipo de serviço consideram valores típicos de 0,2%-p, estando coerente com o obtido para as amostras avaliadas.

O hidrogênio presente na câmara tem efeito redutor do Fe₂O₃ similar ao CO, conforme equações (4.7) a (4.9), reforçando a importância da seleção de composições com baixo teor de ferro.



A presença de hidrogênio também causa a deterioração do refratário por meio do ataque à sílica contida no mesmo. De acordo com os experimentos de Crowley [40,110], as reações são dependentes da temperatura, do teor de SiO_2 , da pressão e vazão do gás, ocorrendo a partir de 840–980 °C conforme o gráfico da **Figura 4.3** e a equação (4.10).

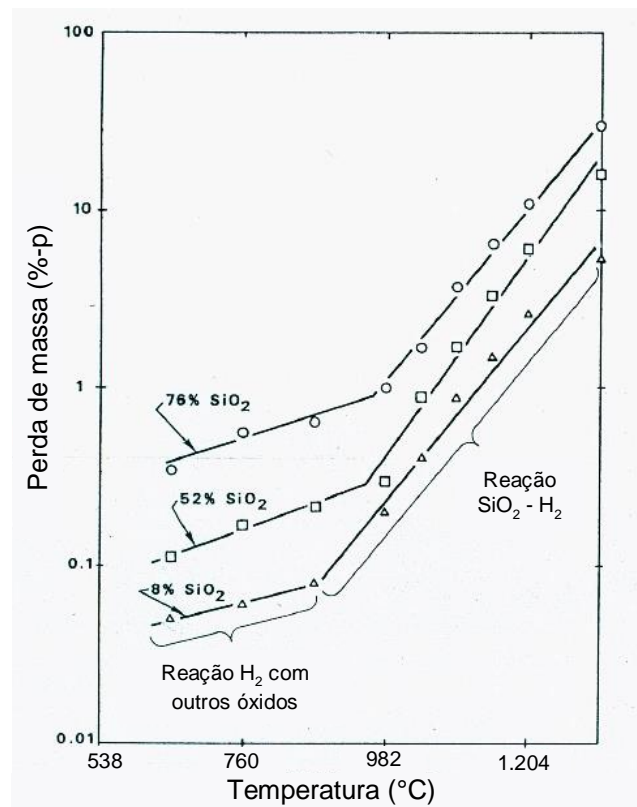
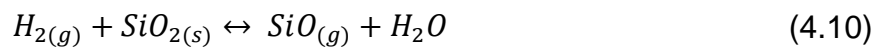


Figura 4.3 Efeito da temperatura na perda de massa após 6 h de ensaio sob vazão de 35 l/min de hidrogênio e pressão de 1 atm. (Adaptado de [110]).

Crowley também observou que, apesar de perderem massa, os concretos fosfatados e os ligados com cimento são mecanicamente menos afetados pelo ataque que os blocos conformados sinterizados, pois o ligante sofre menor deterioração, mantendo a coesão entre grãos.

A massa específica e a porosidade aparentes das amostras são propriedades não seletivas, pois não determinam a adequação ao uso do material, porém são relevantes para a classificação dos refratários e para as etapas de controle da qualidade da aplicação. Por seu caráter apenas comparativo, a massa específica e porosidade aparente foram medidas em amostras secas a 110 °C por 24 h e queimadas a 815 °C por 5 h, acompanhando a especificação da N-1728 e parâmetros amplamente aceitos para controle da qualidade. A **Figura 4.4** mostra que a massa específica aparente dos concretos avaliados são muito próximas, variando de 2,90–3,07 g/cm³.

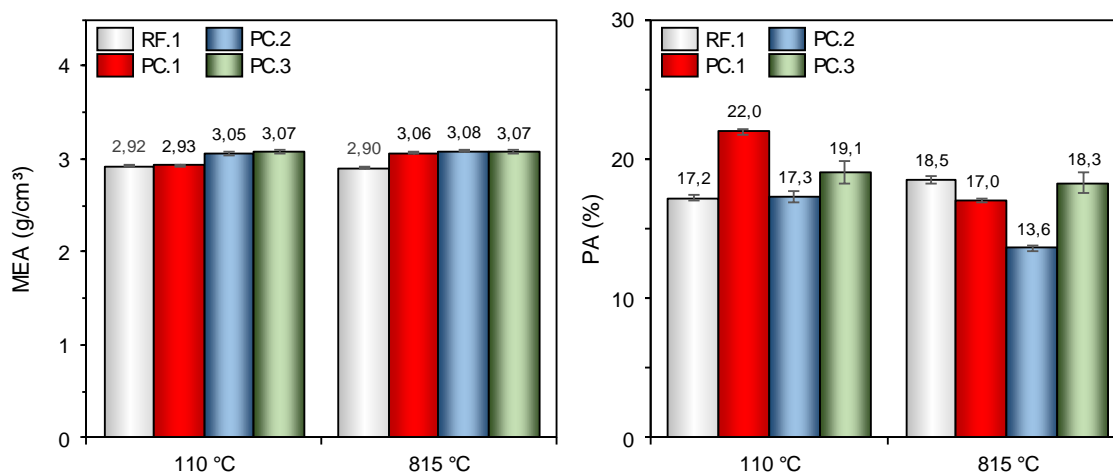


Figura 4.4 Massa específica (MEA) e porosidade aparentes (PA) dos concretos densos de alta alumina (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).

Entre os materiais avaliados, o concreto PC.1 apresentou maior densificação após queima a 815 °C, acompanhada de redução da porosidade aparente, enquanto os demais materiais mantiveram sua MEA praticamente inalterada após queima. O PC.2 também sofreu redução da porosidade após

queima, porém sem alteração da densidade. A densificação e redução da porosidade aparente após queima a 815 °C podem significar a formação de fase líquida, o que será melhor analisado em outros ensaios adiante. Todas as composições estão enquadradas no limite mínimo de 2,60 g/cm³ (amostras secas a 110 °C) estabelecido pela N-1728 para esta classe de concreto.

A variação linear dimensional das amostras variou de -0,19 a -0,10%, apresentando a maior retração o concreto PC.1, acompanhando a densificação observada na massa específica aparente (**Figura 4.5**). A retração de todos os produtos comerciais foi coerente com a referência qualificada. A N-1728 estabelece VLD mínimo de -0,30%, estando todas as composições acima deste limite.

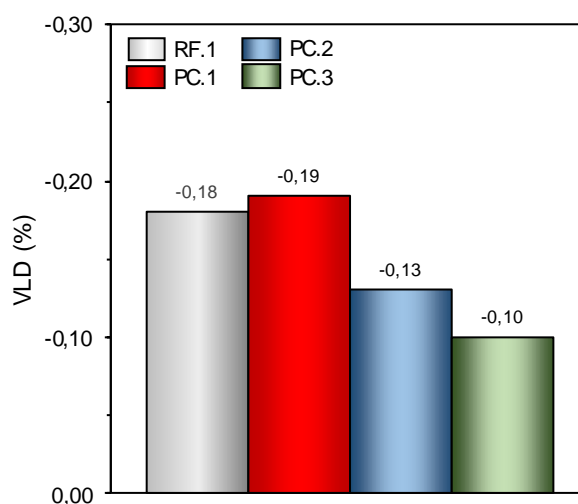


Figura 4.5 Variação linear dimensional (VLD) dos concretos densos de alta alumina (queimados a 815 °C em relação a secos a 110 °C).

Apesar de não existir garantia de correspondência em relação ao comportamento a quente, a resistência mecânica avaliada em temperatura ambiente é um parâmetro amplamente usado para a seleção e especificação de concretos refratários, sendo de fundamental interesse para a comparação entre os materiais. Nos gráficos da **Figura 4.6** estão representados os resultados dos ensaios de compressão uniaxial (CCS) e módulo de ruptura (MOR) em temperatura ambiente, sendo estes dois ensaios universalmente aceitos para a caracterização da resistência mecânica dos materiais refratários.

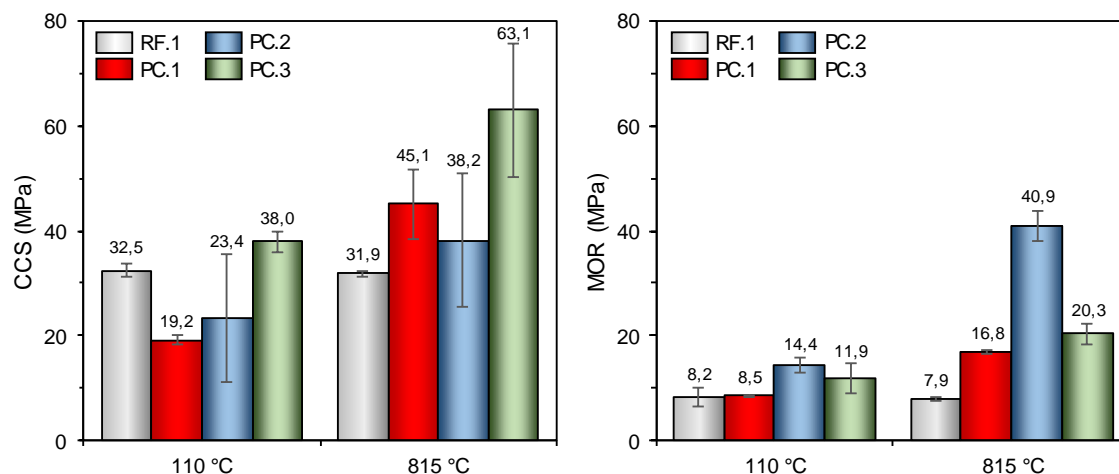


Figura 4.6 Resistência a compressão (CCS) e módulo de ruptura (MOR) em temperatura ambiente para os concretos densos de alta alumina (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).

Os resultados indicam que todos os produtos comerciais avaliados possuem maior resistência à compressão e flexão que a referência, exceto na compressão das amostras secas a 110 °C, cujos produtos PC.1 e PC.2 obtiveram resultados inferiores. A menor resistência a seco possivelmente foi influenciada pelo teor e reatividade dos agentes de pega adicionados, tais como o cimento de aluminato de cálcio e a magnésia, sendo esta uma prática comum para este tipo de concreto, dada a baixa resistência a verde dos fosfatos de alumínio [83]. Esta hipótese é reforçada pela maior presença de CaO e relativamente alto MgO na referência RF.1.

Tanto nas amostras secas a 110 °C quanto nas queimadas a 815 °C, o PC.2 exibiu ampla variação dos resultados de compressão. Nos dois ensaios as amostras PC.1, PC.2 e PC.3 apresentaram aumento da resistência mecânica após queima a 815 °C, diferente do ocorrido com a referência RF.1, que sofreu leve redução após queima.

Embora os produtos PC.1 e PC.2 tenham menor resistência para as amostras seca a 110 °C, os resultados obtidos não necessariamente representam ameaça para o seu uso, pois a face fria do concreto denso de alta alumina instalado na câmara de combustão trabalha sob tensões circunferenciais trativas e em

temperatura acima de 200 °C. Nas demais condições e ensaios os concretos avaliados superam a referência RF.1.

A partir dos resultados obtidos para as amostras queimadas a 815 °C, cabe destacar a superior CCS do PC.3 e MOR significativamente maior do PC.2. Este último apresentou comportamento mecânico inesperado após queima, pois o rompimento das amostras em compressão uniaxial e flexão ocorreram sob tensões de mesma magnitude (~40 MPa), quando eram esperados resultados distintos para os dois estados de tensão.

As propriedades típicas informadas em FDT da referência RF.1 são coerentes com os resultados dos ensaios, entretanto, para os produtos comerciais as diferenças foram significativas. Os resultados em compressão do PC.1 e PC.2 correspondem a aproximadamente a metade do indicado em FDT, enquanto para o PC.3 o resultado foi maior que o dobro do especificado. A amplitude destes desvios alerta sobre a possibilidade de variação ou instabilidade das formulações, de procedimentos inadequados para a preparação de corpos de prova ou para a execução de ensaios, e podem sinalizar também algum grau de conservadorismo na elaboração das folhas de dados técnicos.

A N-1728, que é baseada em concretos ligados com cimento, estabelece CCS mínimo de 30 MPa para as amostras secas a 110 °C e de 40 MPa para as queimadas a 815 °C. Contudo, em função das reações de hidratação dos aluminatos de cálcio (em temperatura ambiente), é esperada maior resistência a verde e a seco nos concretos com cimento, pois as transformações do MAP, responsáveis pelo aumento da resistência mecânica das composições fosfatadas, só ocorrerão em temperaturas mais altas (250–800 °C). Sendo assim, os limites especificados pela N-1728 para CCS a 110 °C devem ser reavaliados para tais materiais, cabendo a flexibilização destes valores sem prejuízo para o desempenho do revestimento.

Conforme cálculos analíticos propostos por *Schacht* [111], o gradiente térmico em revestimentos cilíndricos provoca a expansão diferencial ao longo da espessura, induzindo tensões compressivas circunferenciais na face quente e trativas junto ao costado. Dado o comportamento termomecânico esperado, a

comparação do MOR a frio e do CCS em alta temperatura é coerente com a análise de adequação ao uso.

Fundamental para a comparação do comportamento mecânico a quente, o módulo de ruptura em alta temperatura é um parâmetro útil para seleção dos concretos, pois avalia o grau de coesão do material sob regime de tração. Os resultados dos ensaios (**Figura 4.7**) comprovam que o material de referência RF.1 tem resistência mecânica estável até 815 °C, suportando inclusive maiores tensões que no ensaio a frio (MOR). Até 600 °C o PC.1 tem comportamento compatível com o RF.1, entretanto, com o aumento da temperatura, a resistência mecânica é drasticamente reduzida, chegando a 0,8 MPa a 815 °C. O baixo desempenho a quente o torna inadequado ao uso na câmara de combustão.

Apesar de apresentar a resistência mais baixa a 700 °C, o PC.2 suportou maiores tensões que a RF.1 em temperaturas entre 500–600 °C e a 815 °C foi necessário 32 MPa para o seu rompimento, sendo o mais resistente nesta condição. O aumento do HMOR a 815 °C possivelmente foi decorrente da adição de agentes sinterizantes nesta composição.

O PC.3 exibiu comportamento satisfatório até 700 °C, sendo o mais resistente a 600 °C, entretanto, a partir desta temperatura houve decaimento de seu desempenho, resultando em menor resistência que a RF.1 a 815 °C.

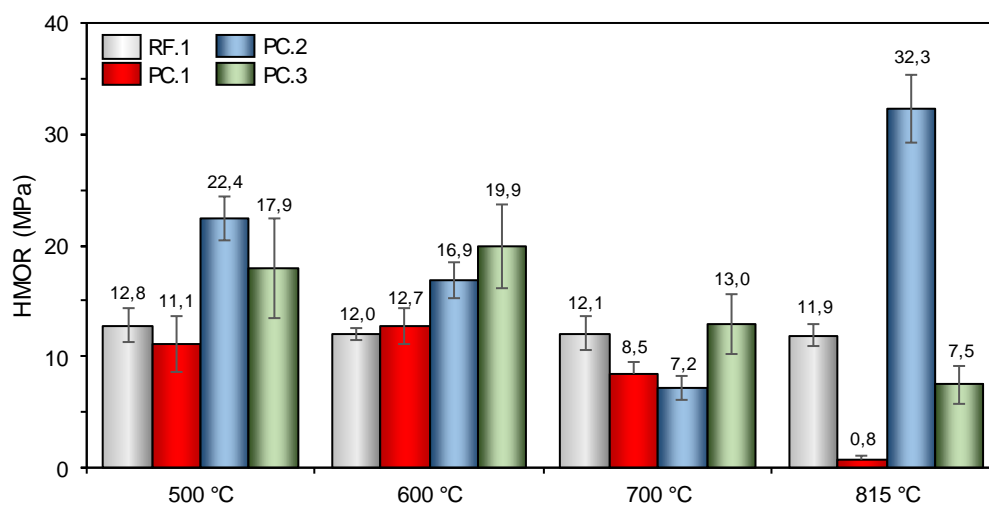


Figura 4.7 Módulo de ruptura a quente (HMOR) dos concretos densos de alta alumina.

A queima dos gases ácidos na câmara de combustão não cria condições severas para o desgaste por erosão do refratário, entretanto, em razão de comparação, esta propriedade também foi avaliada e os resultados são mostrados na **Figura 4.8**.

Com o aumento da temperatura de queima, houve redução da resistência a erosão a 600 °C do material de referência RF.1, porém este se manteve praticamente constante em temperaturas mais altas. O único material com perda menor que a referência em todas as condições foi o PC.2, que a 815 °C atingiu 2,0 cm³. A N-1728 não estabelece limite de erosão para os concretos densos de alta alumina, não sendo um ensaio seletivo para este tipo de material.

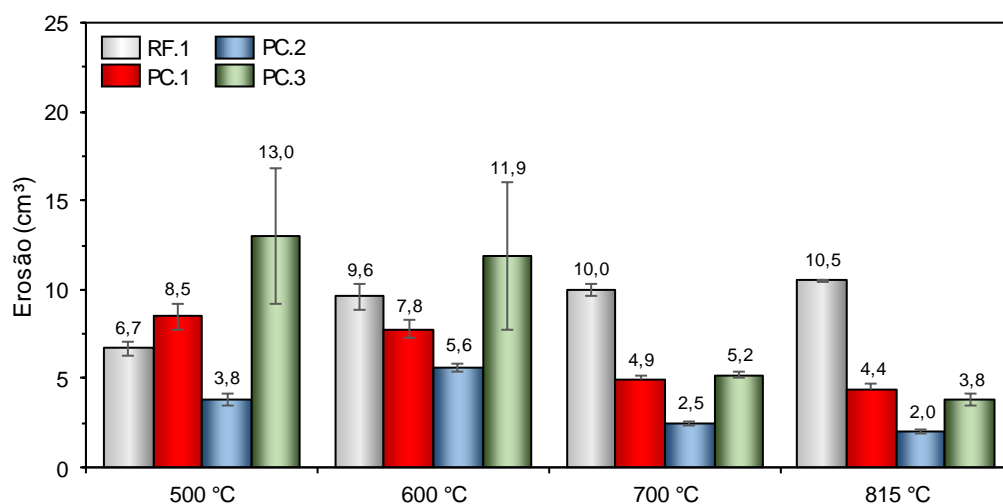


Figura 4.8 Volume erodido em temperatura ambiente para os concretos densos de alta alumina (amostras queimadas de 500–815 °C).

Embora não especificado limites pela N-1728, a resistência ao choque térmico é uma característica fundamental para os concretos densos de alta alumina instalados na URE. Variações bruscas de temperatura podem ocorrer na câmara de combustão em função de (i) mudanças na composição do gás ácido, (ii) dos procedimentos de parada da unidade, que incluem a transição do gás ácido para a queima de gás combustível, visando evitar a condensação de enxofre no equipamento, e (iii) dos procedimentos de partida. Conforme os registros da **Figura 4.1**, no período em questão a câmara experimentou taxas de aquecimento

tão altas quanto 13 °C/min e resfriamento de até 11 °C/min. Estas flutuações de temperatura submetem o concreto a tensões térmicas adicionais que reduzem a vida do revestimento ou até mesmo causam a sua falha.

Para comparação da resistência ao choque térmico, foi analisada a variação do módulo elástico dos concretos após sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento, conforme os resultados exibidos na **Figura 4.9**.

Após 3 ciclos térmicos de 790 °C, a referência RF.1 teve redução de 15,2% de seu módulo elástico inicial e, após 9 ciclos, de 18,7%. A comparação com a referência revela que os três produtos comerciais sofreram menos danos nas condições testadas, apresentando desempenho superior ao do RF.1. O concreto PC.2 demonstrou o melhor comportamento ao choque térmico, com redução de apenas 2,6% do módulo elástico após 6 ciclos, mantendo-se estável até o 9º ciclo. O PC.1 exibiu comportamento similar, perdendo apenas 4,2% após 9 ciclos.

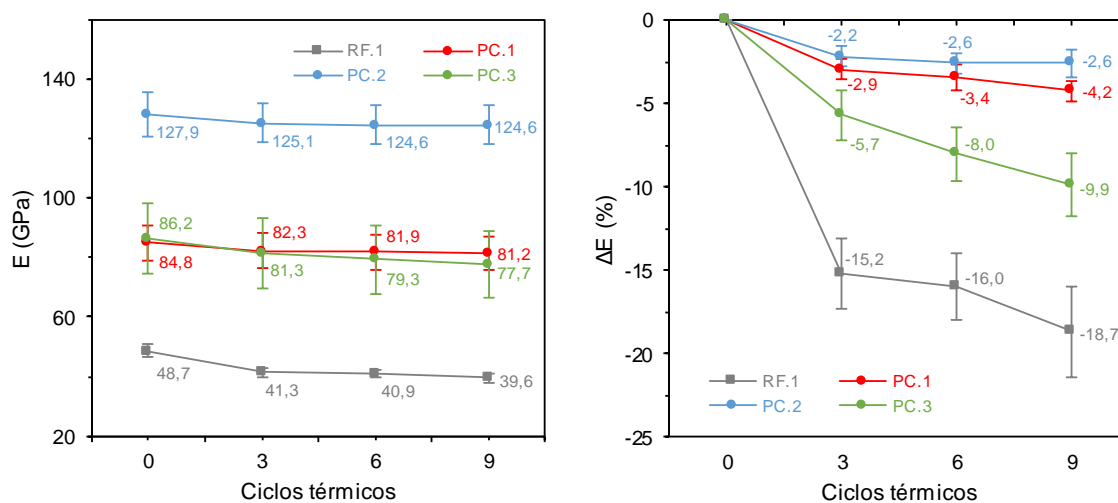


Figura 4.9 Dano por choque térmico após 3, 6 e 9 ciclos térmicos, com variação de 790 °C, dos concretos densos de alta alumina (amostras inicialmente queimadas a 815 °C), avaliado a partir da redução do módulo elástico (E).

A resistência à explosão durante a secagem é uma característica típica dos concretos fosfatados, sendo uma vantagem importante em relação aos ligados com

cimento. Na maior parte dos casos, permite a dispensa da curva de secagem na partida do equipamento após reparo, poupando de 20–40 h do tempo de manutenção.

Para avaliação da resistência à explosão foi analisada a redução do módulo elástico após aquecimento a 20 °C/min até 800 °C, partindo das amostras curadas, gerando os resultados da **Figura 4.10**. Também foi comparada a perda de massa durante o aquecimento, como mostrado na **Figura 4.11**.

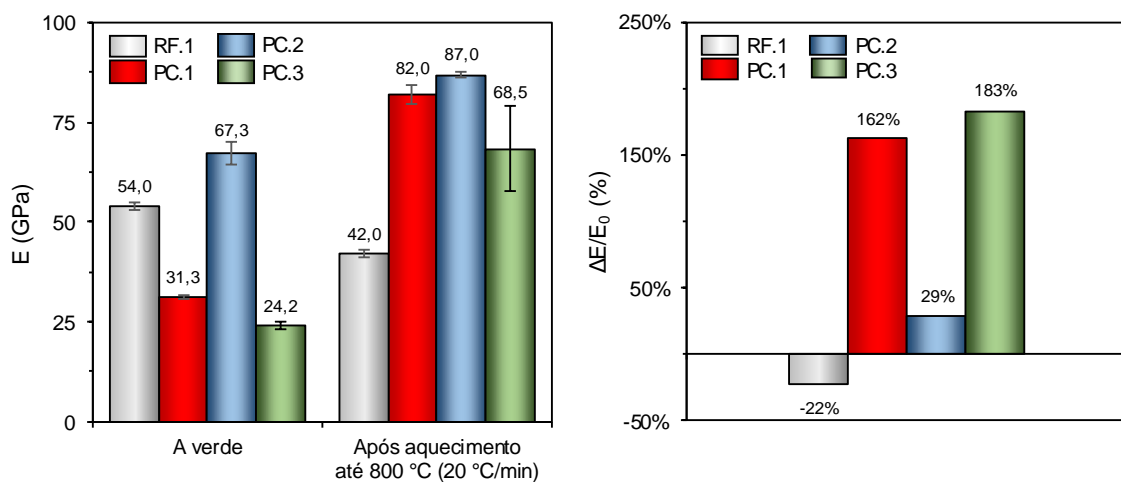


Figura 4.10 Variação do módulo elástico (E) antes e após o ensaio de explosão dos concretos densos de alta alumina.

Após aquecimento a referência RF.1 reduziu em 22% o seu módulo elástico e apresentou trincamento superficial generalizado (**Figura 4.12**), porém não demonstrou sinais visuais de explosão. Quando comparado o módulo elástico da referência queimada a 815 °C por 5 h e após o ensaio de explosão, nas duas condições a rigidez foi próxima, atingindo 86% da amostra queimada.

Todas as amostras comerciais exibiram aumento do módulo elástico após o ensaio, não sendo possível identificar fragilização dos mesmos, e também não houve sinais de trincamento ou explosão, indicando baixa suscetibilidade a falha durante o primeiro aquecimento e desempenho superior a referência RF.1.

Maior aumento da rigidez foi observada nos concretos PC.3 (183%) e PC.1 (162%), atingindo 79% e 97% dos respectivos módulos elásticos na condição

queimada a 815 °C por 5 h. Embora durante o ensaio tenha ocorrido aumento de apenas 29% do módulo elástico do PC.2, este atingiu a maior rigidez após aquecimento até 800 °C, entretanto, quando queimado a 815 °C por 5 h, é esperada rigidez ainda mais alta, conforme apresentado na **Figura 4.9** (128 GPa).

Sob a taxa de aquecimento de 20 °C/min, foi acompanhada a perda de massa dos concretos (**Figura 4.11**). Todos os materiais avaliados apresentaram comportamento similar, com perda de massa de 4,7–5,8%-p. Como não houve explosão em nenhuma das amostras, a perda de massa está relacionada com a eliminação de água livre, decomposição de fases hidratadas (principalmente hidrogenofosfatos de alumínio), além de materiais voláteis contidos nas composições.

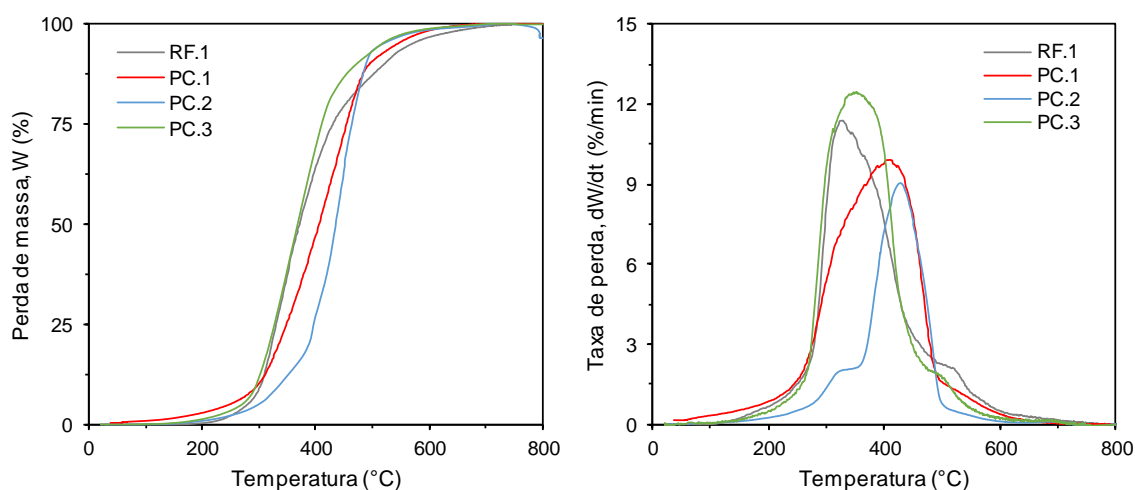


Figura 4.11 Perda de massa (W) e taxa de perda de massa (dW/dt) durante o ensaio de explosão dos concretos densos de alta alumina (análise termogravimétrica a 20 °C/min).

O concreto PC.4 e a referência RF.1 tiveram as maiores taxas de perda de massa, respectivamente de 12,5 e 11,3%/min (**Tabela 4.3**), porém os picos ocorreram em temperaturas mais baixas que nos demais concretos (354 e 331 °C). Apesar do PC.2 ter perdido massa mais lentamente, estas foram concentradas em um intervalo menor de temperatura.

Tabela 4.3 Perda de massa dos concretos densos de alta alumina.

Material	Perda de massa total (%)	Faixa de temperatura com maior perda de massa ⁽¹⁾ (°C)	Pico de perda de massa ⁽²⁾ (°C)	Taxa máxima de perda de massa (%/min)
RF.1	4,7	306–521	331	11,3
PC.1	5,3	301–494	412	9,9
PC.2	5,8	337–488	429	9,0
PC.3	4,7	297–472	353	12,5

Notas: (1) Faixa de temperatura correspondente a perda de massa (acumulada) entre 10% e 90% do total; (2) temperatura correspondente à taxa máxima de perda de massa.

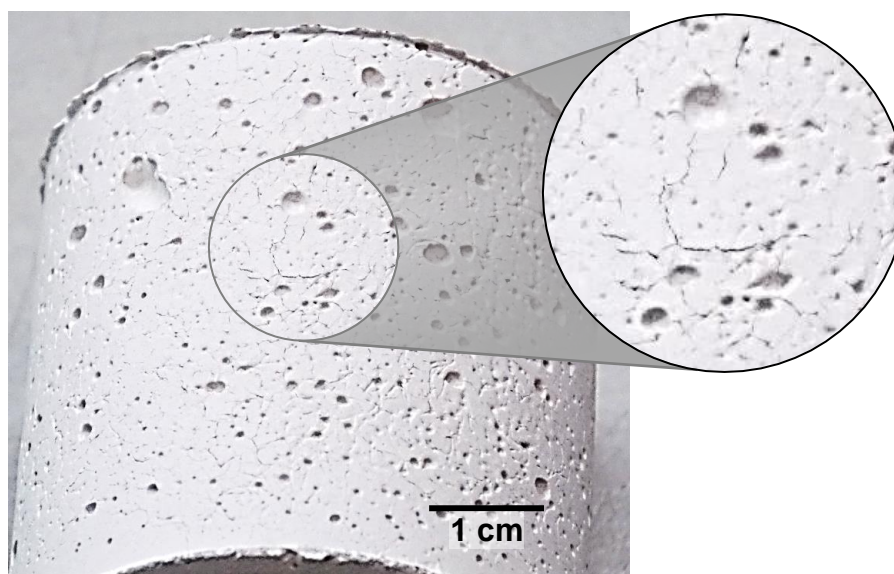


Figura 4.12 Trincamento superficial da amostra do concreto de referência RF.1 após o ensaio de explosão.

A sinterabilidade assistida analisa a evolução de uma amostra pré-queimada a 600 °C durante a sua sinterização, sendo possível detectar mudanças microestruturais que causem variação dimensional ou da resistência mecânica a quente. A **Figura 4.13** mostra a curva da sinterabilidade assistida para os materiais avaliados.

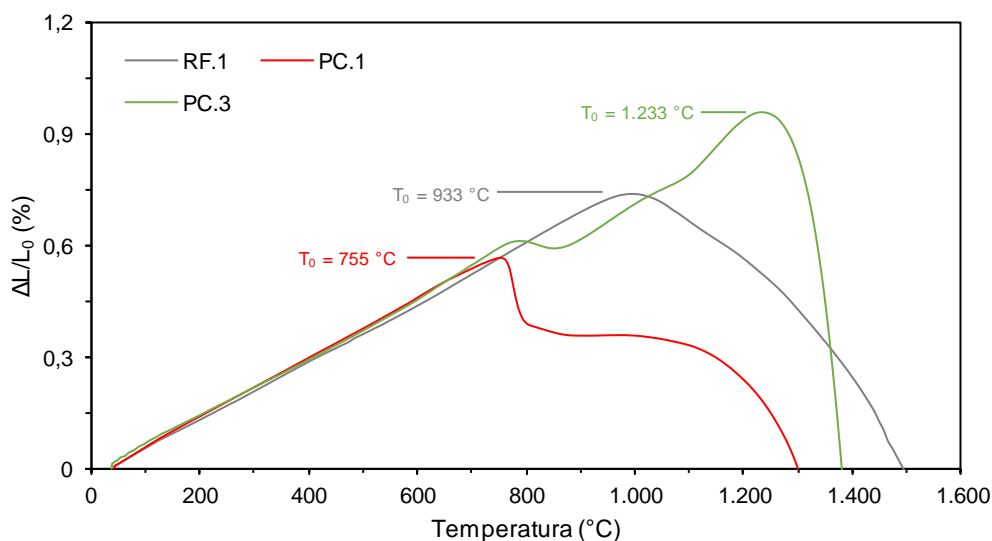


Figura 4.13 Sinterabilidade assistida (SSC) dos concretos densos de alta alumina.

A curva de sinterabilidade assistida da referência RF.1 indica a expansão estável de +0,74% até 933 °C, seguida de redução volumétrica até 1.494 °C, decorrente do processo de sinterização. O concreto PC.1 expandiu linearmente +0,56% até 755 °C, com posterior abrupta retração de -0,18% até 800 °C. A variação do PC.1 entre 755–800 °C provavelmente ocorreu pela formação de fase líquida transiente nesta faixa de temperatura, pois acima de 1.000 °C este se comportou similarmente ao RF.1. Essa hipótese é reforçada pela maior densificação e redução da porosidade experimentada pelo PC.1 (**Figura 4.4**), entretanto, o baixo HMOR medido a 815 °C (**Figura 4.7**) mostra excesso de fase líquida nesta temperatura, prejudicando o desempenho do material a quente.

O PC.3 apresentou leve retração de -0,02% entre 790–850 °C, porém a expansão foi retomada até 1.233 °C (+0,96%), limite no qual houve rápida redução linear até 1.400 °C, possivelmente decorrente de fase líquida presente e do processo de sinterização em alta temperatura.

Posto que o PC.2 é uma reformulação do PC.1, que por sua vez apresentou baixa refratariedade (conforme mostrado à diante), inclusive causando danos ao equipamento e instrumentos usados no ensaio, preventivamente, foi decidido não

realizar a sinterabilidade assistida para o PC.2, visto que neste ensaio a amostra é apenas pré-queimada a 600 °C.

Conforme estudo realizado [103], a avaliação da máxima temperatura de uso de um concreto refratário depende de diversos fatores que influenciam a estabilidade dimensional, as propriedades físicas e químicas do material, não devendo se limitar a sinterabilidade assistida das amostras previamente calcinadas. De forma complementar, também foi verificada a refratariedade sob carga das amostras pré-queimadas a 1.500 °C, permitindo acompanhar o comportamento após as transformações decorrentes do primeiro aquecimento e sinterização. As curvas obtidas a partir deste ensaio estão mostradas na **Figura 4.14** e os resultados resumidos na **Tabela 4.4**.

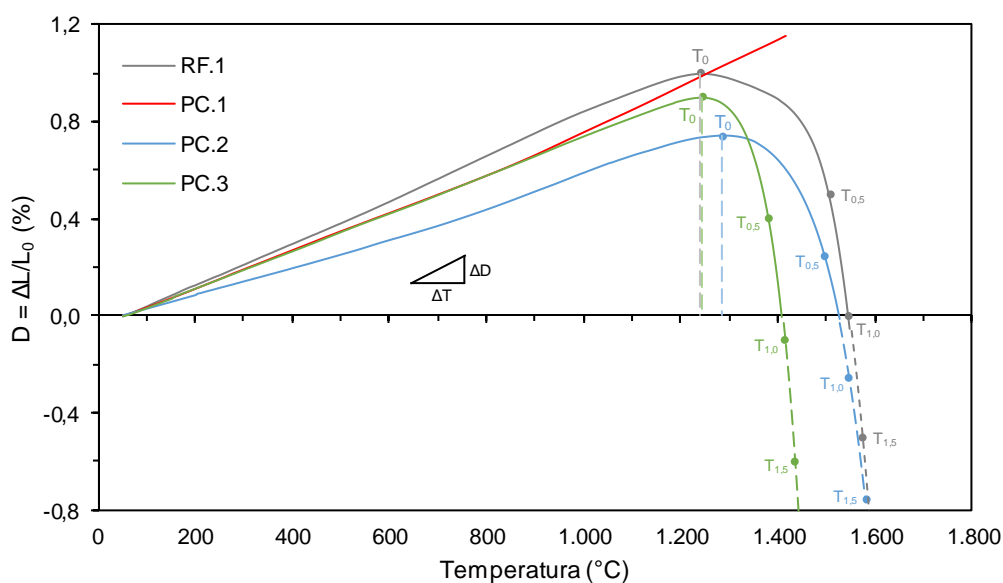


Figura 4.14 Refratariedade sob carga (RUL) dos concretos densos de alta alumina.

Todas as amostras exibiram comportamento linear até T_0 , não sendo possível identificar transformações relevantes nesta etapa do ensaio. A referência RF.1 atingiu T_0 a 1.241 °C com expansão de +0,998%, chegando a $T_{1,0}$ a 1.547 °C. A expansão linear inicial dos concretos PC.1, PC.2 e PC.3 foi menos acentuada que na RF.1, sendo este o efeito resultante principalmente da combinação do coeficiente de expansão térmica e do módulo elástico de cada material. Apesar dos

concretos PC.2 e PC.3 atingirem menor grau de expansão máxima ($D_{m\acute{a}x}$), ambos alcançaram maior T_0 que a referência, sendo o PC.3 o mais próximo desta. Pela comparação de $T_{0,5}$, $T_{1,0}$ e $T_{1,5}$, é possível classificar os concretos avaliados, sendo o PC.2 o com maior refratariedade, porém muito próximo da referência RF.1. O PC.3 apresentou refratariedade sob carga mais baixa, porém ainda adequada para uso. Em decorrência de seu decaimento rápido em temperaturas mais altas, pode não ser segura a seleção do PC.3 para temperaturas maiores que 1.300 °C, não sendo recomendado para câmaras de combustão com queima de NH_3 .

Tabela 4.4 Resultados dos ensaio de refratariedade sob carga dos concretos densos de alta alumina.

Material	$\Delta D/\Delta T$ ⁽¹⁾ (%/°C)	T_0 (°C)	$D_{m\acute{a}x}$ (%)	$T_{0,5}$ (°C)	$T_{1,0}$ (°C)	$T_{1,5}$ (°C)
RF.1	$8,66 \cdot 10^{-4}$	1.241	0,998	1.507	1.547	1.574 ⁽²⁾
PC.1	$7,97 \cdot 10^{-4}$
PC.2	$6,27 \cdot 10^{-4}$	1.285	0,741	1.495	1.548 ⁽²⁾	1.581 ⁽²⁾
PC.3	$7,78 \cdot 10^{-4}$	1.244	0,899	1.381	1.414 ⁽²⁾	1.435 ⁽²⁾

Notas: (1) Taxa média de expansão inicial, antes de T_0 ; (2) Valores estimados por extrapolação.

Embora a RUL do concreto PC.1 tenha indicado comportamento linear crescente até 1.414 °C, nesta temperatura houve a interrupção do ensaio, pois foi verificada a ocorrência de colapso da amostra, conforme mostrado na **Figura 4.15**. A mudança geométrica comprometeu a medição da variação dimensional do corpo de prova, falseando os resultados do PC.1. Não foi possível precisar o ponto de início da falha, entretanto, a ocorrência do colapso na faixa de temperatura testada demonstra a baixa refratariedade e inadequação ao uso deste concreto, reforçando a suposição de excessiva formação de fase líquida identificada na sinterabilidade assistida.

O fabricante da referência RF.1 recomenda em FDT o uso deste material até, no máximo, 1.816 °C, porém os resultados do ensaio mostram que tal limite ultrapassaria $T_{1,5}$. O fabricante do concreto PC.2 limita a sua utilização a temperatura máxima de 1.650 °C, sendo este um valor acima de $T_{1,5}$. Para o PC.3 o fabricante permite o seu uso até 1.600 °C, entretanto este valor também extrapola

T_{1,5}. A N-1728 especifica para os concretos densos de alta alumina a temperatura máxima de serviço de pelo menos 1.800 °C.



Figura 4.15 Amostra do concreto PC.1 após ensaio de refratariedade sob carga.

A norma N-1728 não estabelece valores para a condutividade térmica de concretos densos de alta alumina, entretanto, como restringe a densidade mínima de 2,6 g/cm³ e teores de Al₂O₃ maiores que 94%-p, de maneira indireta, define também a condutividade por influência destas características.

Os ensaios de condutividade térmica dos concretos avaliados (**Figura 4.16**) mostram que a referência RF.1 varia de 6,46–3,28 W/m.K entre 200–815 °C. Apesar de muito próximas, a curva de condutividade térmica dos três produtos comerciais indica que estes são menos isolantes que a referência, o que em princípio desfavorece o uso destes materiais.

Embora a referência RF.1 tenha menor condutividade que os demais concretos, a ausência de parâmetros que especifiquem os limites aceitáveis para esta propriedade exige uma análise mais detalhada do comportamento térmico do revestimento, tal que permita avaliar a sua adequação ao serviço. Para isso, é preciso estimar o perfil térmico ao longo de cada componente e verificar se as condições que determinam o seu bom desempenho serão atendidas, conforme as diretrizes de projeto de cada equipamento.

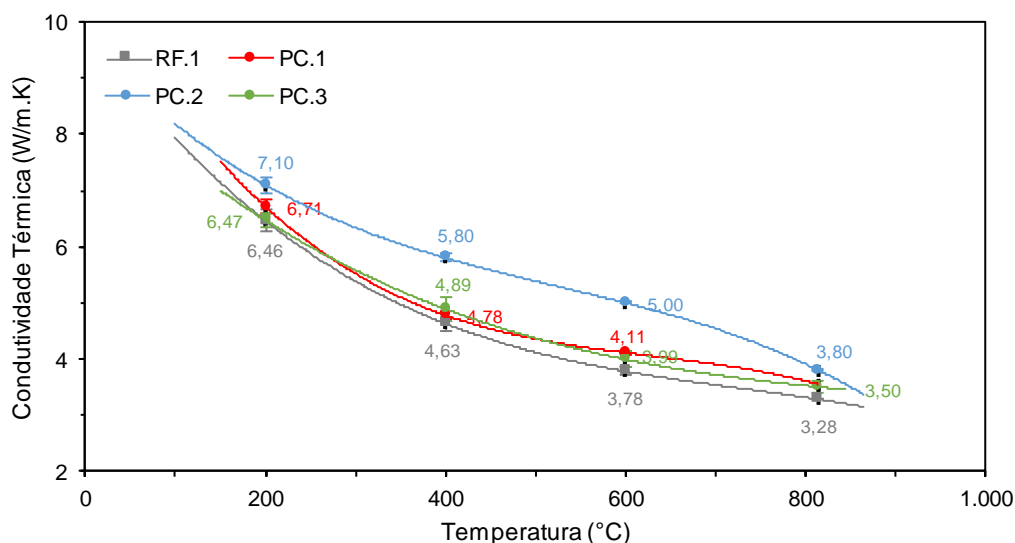


Figura 4.16 Curva de condutividade térmica dos concretos densos de alta alumina.

O revestimento refratário da câmara de combustão de URE tem papel fundamental para proteção do costado metálico do equipamento, evitando a sua rápida deterioração em alta temperatura. Em decorrência da atmosfera rica em H_2S , SO_x e enxofre elementar, é possível a deterioração do costado de aço carbono pela ação de compostos sulfurosos.

De acordo com o API RP 571 [112], nessas condições de serviço o aço carbono está sujeito a sulfetação, quando submetido a temperaturas maiores que $260\text{ }^\circ\text{C}$, e de ataque por condensação ácida, devendo ser mantido acima de $138\text{ }^\circ\text{C}$. A fim de evitar a rápida deterioração do costado, a sua temperatura deve estar compreendida entre estes dois limites durante a operação do equipamento.

Segundo cálculos apresentados no **APÊNDICE A** (itens A.1 a A.4) e resultados mostrados na **Figura 4.17**, foi estimado o perfil térmico ao longo do revestimento da câmara, permitindo verificar o enquadramento na faixa de temperatura admissível para o costado, nas condições (i) de operação em plena carga no verão e (ii) de carga reduzida no inverno. Conforme anteriormente apresentado na **Figura 4.2**, o revestimento refratário é composto por uma camada de concreto isolante de 114 mm, protegida por outra, de mesma espessura, construída com os respectivos concretos densos de alta alumina (face quente).

Os perfis térmicos resultantes das condições investigadas revelam que o costado é mantido em temperatura dentro da faixa admissível para todos os casos, sendo possível a utilização dos concretos avaliados, mesmo com condutividade térmica acima da referência RF.1.

Para determinar os limites da condutividade térmica dos concretos densos de alta alumina, sem que haja a extrapolação das condições de temperatura do costado da câmara, foi realizado um estudo térmico adicional, conforme apresentado no item A.5 do **APÊNDICE A**. Os resultados mostram que mesmo para condutividades térmicas tão altas quanto 50 W/m.K, a temperatura do costado permanece abaixo de 250 °C, evidenciando que a primeira camada de concreto isolante tem papel decisivo na prevenção da sulfetação do costado, mesmo na ocorrência de falha da segunda camada de concreto denso de alta alumina. Por outro lado, para atingir a temperatura de condensação ácida de 138 °C, seria necessário que a condutividade da segunda camada fosse abaixo de 0,677 W/m.K, ou seja, muito próxima a do próprio concreto isolante. Na prática significa que os concretos densos de alta alumina podem variar amplamente a condutividade térmica sem causar prejuízo para a integridade do equipamento, confirmando não ser necessária a especificação desta propriedade para esta classe de concreto.

Uma característica que diferencia os concretos fosfatados é a sua capacidade de adesão química sobre outros revestimentos refratários. Esta propriedade é especialmente útil em reparos emergenciais nas câmaras de combustão de URE, pois permitem a recomposição de concretos e até mesmo de peças conformadas, como blocos de queimadores e tijolos.

A adesão química foi avaliada pelo módulo de ruptura (4 pontos) de corpos de prova mistos, sendo uma metade moldada com um concreto padrão de alta alumina ligado com CAC (Al-CAC) e a outra com o fosfatado testado. A **Figura 4.18** mostra os resultados dos ensaios de adesão (MOR 4 pontos) das amostras mistas e MOR (3 pontos) de corpos de prova simples das composições avaliadas e do concreto padrão queimados a 815 °C.

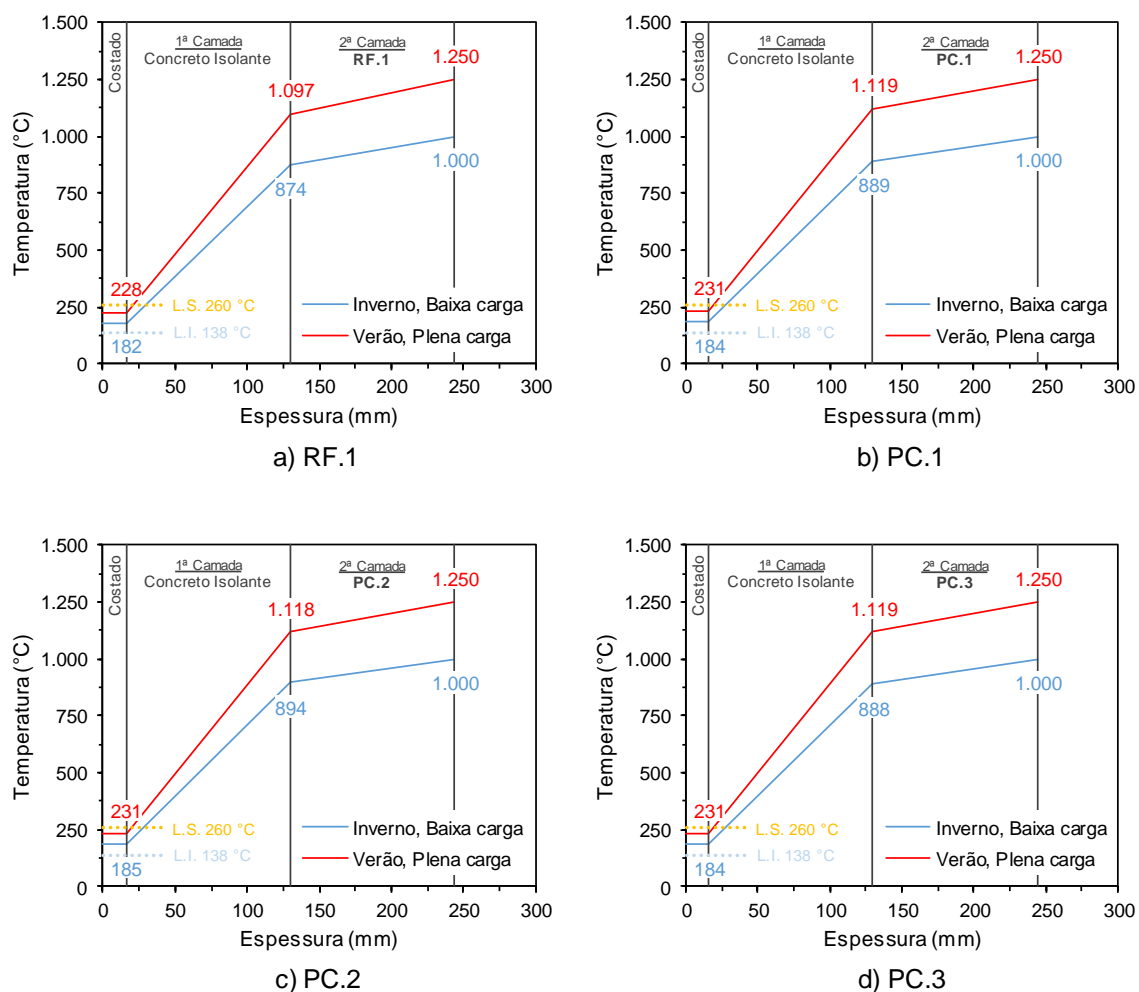


Figura 4.17 Perfis térmicos da câmara de combustão com os concretos avaliados instalados na 2ª camada.

O concreto padrão apresentou MOR mais alto que a referência RF.1, porém é menos resistente que as demais composições. Para os casos analisados, quanto maior a resistência do material, maior foi a sua adesão ao concreto padrão, sugerindo que possivelmente a resistência mecânica e o módulo elástico dos concretos possam ter contribuído para estes resultados. Conforme esperado, a tensão de ruptura no ensaio de adesão do RF.1 foi menor que o MOR do concreto padrão e da própria referência, sendo que 80% das amostras mistas romperam na interface entre os dois materiais.

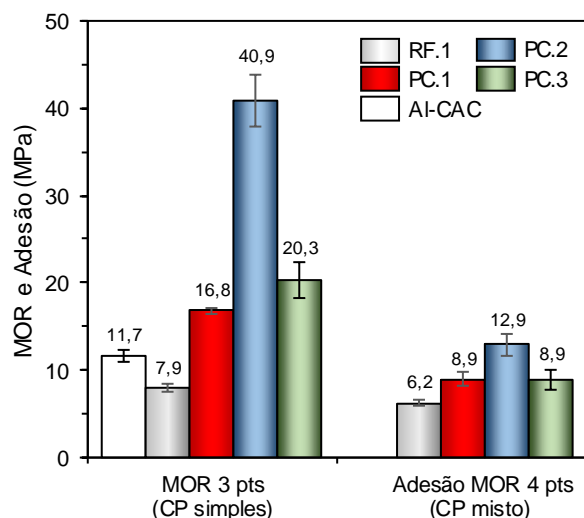


Figura 4.18 Ensaios de adesão dos corpos de prova mistos (concreto fosfatado denso de alta alumina x concreto padrão) e módulo de ruptura (corpo de prova simples) de cada composição individualmente.

Todos os materiais comparados romperam em tensões maiores que RF.1, portanto nenhum deles apresentou adesão inferior à referência. O PC.2 apresentou o melhor desempenho entre os avaliados, atingindo tensão de ruptura na adesão maior que o MOR do Al-CAC (isoladamente). Todas as amostras mistas do PC.2 romperam na região do concreto padrão. Os PC.1 e PC.3 demonstraram desempenho similar, sendo que 90% das amostras do primeiro romperam na interface, enquanto 50% do segundo na região do Al-CAC.

Após a conclusão de todos os ensaios de caracterização, é possível comparar os concretos sob diversos aspectos, permitindo determinar com segurança se os produtos comerciais avaliados terão desempenho similar ou superior à referência, quando submetidos as condições operacionais da câmara de combustão de UREs. A **Tabela 4.5** resume o desempenho dos concretos PC.1, PC.2 e PC.3 em relação à referência RF.1.

Além da comparação do desempenho por meio dos ensaios de caracterização, cabe registrar alguns aspectos adicionais observados durante o processamento dos concretos.

Tabela 4.5 Comparativo do desempenho dos concretos densos de alta alumina avaliados em relação à referência RF.1.

Ensaio	Produtos Comerciais		
	PC.1	PC.2	PC.3
XRF (Tabela 4.2)	≈	≈	≈
MEA/PA (Figura 4.4)	≈	≈	≈
VLD (Figura 4.5)	≈	≈	+
CCS (Figura 4.6)	+	≈	++
MOR (Figura 4.6)	+	+++	++
HMOR (Figura 4.7)	---	+++	-
Erosão (Figura 4.8)	+	+++	+
Choque térmico (Figura 4.9)	++	+++	+
RUL (Figura 4.14)	---	+	-
SSC (Figura 4.13)	---	NR	-
Condut. Térmica (Figura 4.16)	≈	≈	≈
Explosão (Figura 4.11)	+++	++	+++
Adesão (Figura 4.18)	+	++	+

Notas:

(-) desempenho inferior à referência RF.1.

(≈) desempenho similar

(+) desempenho superior

(NR) Ensaio não realizado

Em relação ao aditivo do PC.3, foi constatado que, quando em repouso, ocorre a decantação de material sólido granular fino, de coloração branca, demonstrando instabilidade do mesmo, conforme mostrado na **Figura 4.19**. Esse comportamento pode ser decorrente de concentrações maiores que 50%-p de MAP, excesso de hidróxido de alumínio, reação incompleta dos reagentes ou instabilidade do MAP formado. Embora os resultados médios obtidos para o PC.3 tenham sido satisfatórios para a maior parte dos ensaios, foi verificada variação significativa do CCS, HMOR e resistência à erosão. Amostras preparadas a partir do mesmo lote de fabricação apresentaram baixa reprodutibilidade dos resultados, o que possivelmente tem relação com a não homogeneidade do aditivo, tornando o PC.3 inadequado para uso.



Figura 4.19 Instabilidade do aditivo do concreto PC.3.

Durante a queima a 815 °C de amostras do concreto PC.2 houve deterioração por corrosão do termopar de controle do forno, ocasionada pela volatilização de P_2O_3 . Esta ocorrência alertou para a possibilidade de eliminação deste óxido mesmo em temperaturas abaixo de 1.000 °C, devendo ser adotados cuidados especiais para a queima e ensaios em alta temperatura de concretos fosfatados, sendo recomendada a proteção dos termopares ou afastamento dos mesmos em relação às amostras.

4.2 Concreto Denso Antierosivo Classe C (Unidades de FCC)

O concreto fosfatado antierosivo classe C, RF.2 (**Tabela 3.1**), assumido como referência segundo a N-1728, foi qualificado após testes de desempenho em *risers* do conjunto conversor de Unidades de Craqueamento Catalítico (FCCs).

Os FCCs processam gasóleo pesado (GOP), que é uma fração do petróleo obtida a partir da destilação à vácuo, sendo este um corte mais pesado que o óleo diesel, contendo moléculas com mais de 25 átomos de carbono. A partir do craqueamento catalítico, o FCC transforma a sua carga em nafta (produto precursor da gasolina), GLP, óleos leve de reciclo (LCO) e decantado (OD), além de gás

combustível. Por converter frações pesadas do petróleo em produtos de alto valor comercial, esta unidade tem importância fundamental para as refinarias que buscam maximizar a produção de gasolina e GLP.

A maior parte das unidades de craqueamento catalítico operantes no mundo são de leito fluidizado, caracterizando-se pelo uso de catalisador na forma de pó fino (diâmetro médio de $\sim 70 \mu\text{m}$), que se comporta como um fluido quando aerado. O conjunto conversor é responsável pelas reações de craqueamento catalítico, reunindo os principais equipamentos do FCC, sendo estes o vaso separador, regenerador e *riser*, conforme esquematizado na **Figura 4.20**.

A carga preaquecida é injetada e nebulizada no interior do *riser*, se misturando com o catalisador efluente do regenerador e com vapor usado para elevação e escoamento dos gases. O contato do catalisador com os hidrocarbonetos da carga vaporizada promove reações ao longo do *riser*, dando origem aos seus diversos produtos, que serão posteriormente separados e tratados. Além destes, as reações de craqueamento também geram coque¹¹ a partir de compostos olefínicos e aromáticos que compõem uma fração do GOP, causando a obstrução dos poros do catalisador e conseqüente redução de sua atividade.

No vaso separador, os gases vindos do *riser* são imediatamente separados do catalisador gasto (parcialmente coqueado) por centrifugação em separadores ciclônicos (ou ciclones). O catalisador coletado é escoado para o regenerador, onde o coque impregnado é queimado, reativando a sua capacidade catalítica. Os gases removidos pelo topo dos ciclones são fracionados em uma torre de destilação, separando os diversos produtos craqueados.

O catalisador regenerado em alta temperatura alimenta o *riser* para um novo ciclo de craqueamento, fazendo com que a temperatura em sua base seja mantida entre 640–740 °C. Em decorrência das injeções de carga, vapor e das reações primárias (endotérmicas) de craqueamento ao longo do escoamento ascendente no *riser*, ocorre redução da temperatura dos gases, chegando ao topo entre 480–560 °C. A **Figura 4.21** mostra a variação típica de temperatura esperada em um *riser*, a partir de dados operacionais reais.

¹¹ Coque verde de petróleo (ou simplesmente coque) é um material sólido poroso de coloração preta, constituído de múltiplos anéis aromáticos desidrogenados, sendo composto basicamente de carbono.

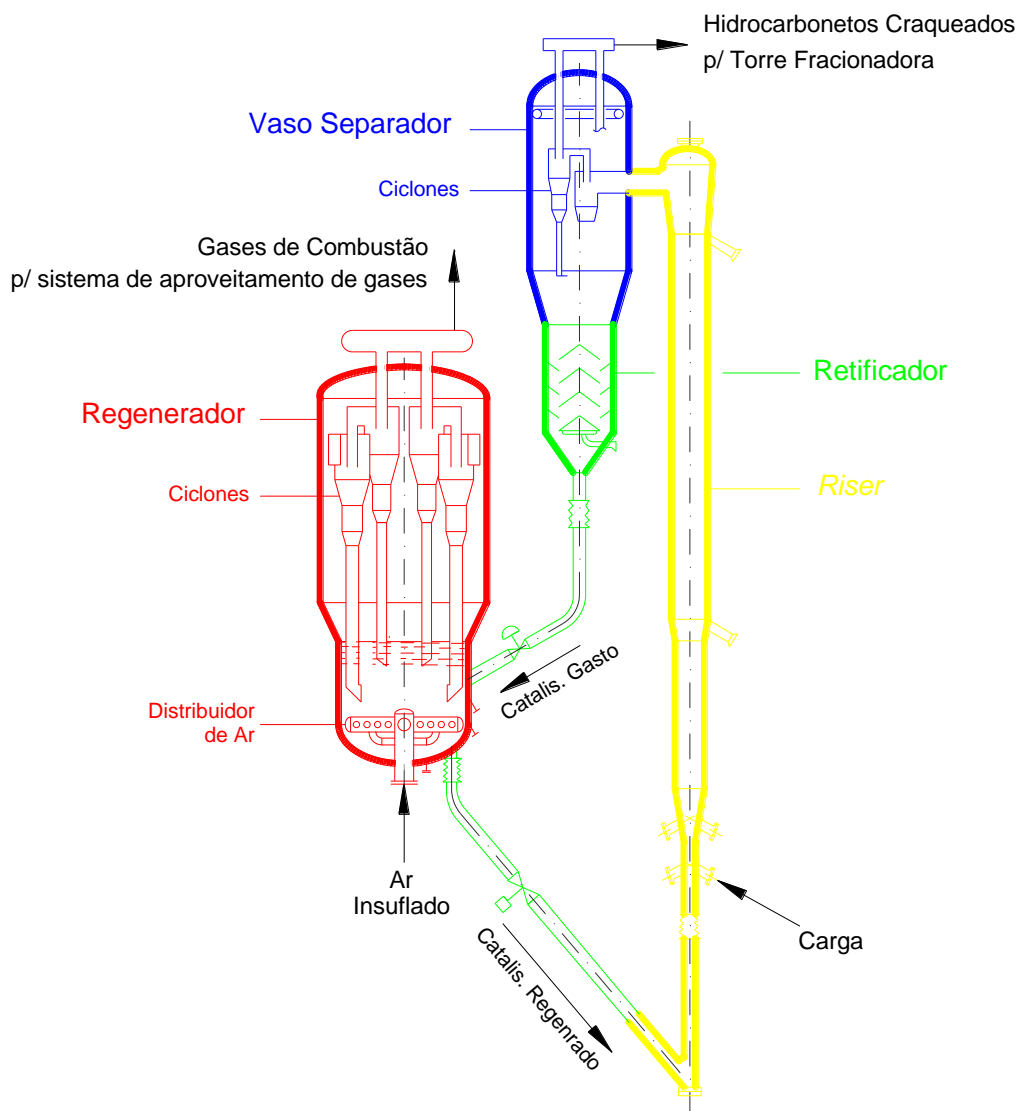


Figura 4.20 Esquemático do Conjunto Conversor (modelo *side by side* com *riser* externo).

O *riser* é construído em duto cilíndrico vertical, normalmente com diâmetro entre 1–2 m e comprimento variando de 25–55 m. Os bocais de carga estão situados no primeiro terço do *riser* e ao longo do mesmo há pontos de injeção de vapor para elevação do catalisador e para abafamento em paradas de emergência. A extremidade inferior do *riser* tem formato de “Y” ou “J” para recebimento do catalisador vindo do regenerador e o topo é equipado com uma peça em “L” (*cross over*) para mudança de direção dos gases afluentes do vaso separador.

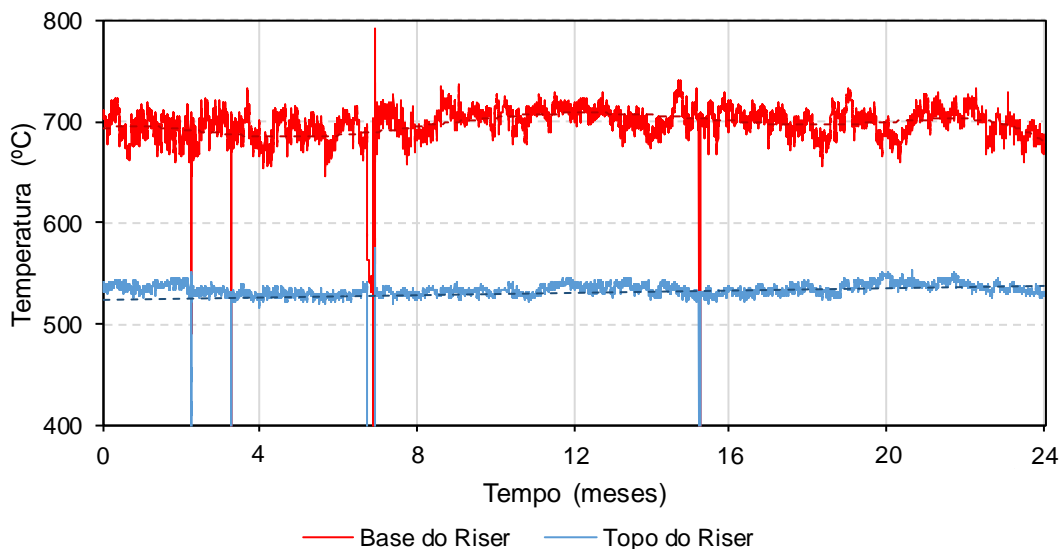


Figura 4.21 Perfil de temperatura típico ao longo do *riser*.

A maior parte dos *risers* são inteiramente externos, sendo construídos em aço carbono e revestidos internamente com 100–150 mm de concreto antierosivo classe C, visando a redução da temperatura do costado e proteção contra erosão provocada pelo escoamento do catalisador em alta velocidade (12–18 m/s). O concreto é ancorado por meio de grampos tipo “V” ou “V *ondulado*”, que são soldados ao costado, e conta com a adição de 2–4%-p de agulhas metálicas.

A penetração de catalisador e permeação de gases no interior dos poros do concreto do *riser* diminuem a temperatura e prolongam o tempo de residência, favorecendo a ocorrência de reações secundárias, de caráter lento e exotérmico. Tais condições aumentam a taxa de conversão de compostos aromáticos e olefínicos presentes na carga, causando o preenchimento parcial dos poros com coque, o que conseqüentemente altera as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do revestimento refratário.

O concreto comercial PC.4 está em conformidade com classificação de material antierosivo classe C, segundo a norma N-1728, portanto a comparação com a referência RF.2 é possível, conforme será mostrado a seguir.

Conforme resultados da análise química das amostras (**Tabela 4.6**), as composições avaliadas são similares, de constituição aluminosa, contendo 64–65%-p de alumina e 25–27%-p de sílica. Embora o aditivo seja dosado em menor quantidade na RF.2, este apresentou maior teor de P₂O₅ (4,8%-p, contra 3,4%-p no PC.4), indicando maior concentração do MAP contido ou gerado pelo aditivo da referência.

Tabela 4.6 Composição química (XRF) dos concretos antierosivos classe C analisados.

Análise Química (%-p)	N-1728	RF.2	PC.4
Al ₂ O ₃	≥ 40,0	64,2	65,3
SiO ₂	≤ 50,0	25,0	26,7
P ₂ O ₅	...	4,85	3,40
MgO	...	0,06	0,71
CaO	≤ 12,0	0,63	0,12
Fe ₂ O ₃	≤ 1,5	0,97	1,15
Na ₂ O + K ₂ O + TiO ₂	...	1,10	2,08

O PC.4 revelou maior teor de MgO (0,71%-p), possivelmente atuando como agente de pega, porém baixo CaO, sendo classificado pela ASTM como um concreto sem cimento (NCC), enquanto a referência RF.2 como um ultra baixo cimento (ULCC). A presença de contaminantes fundentes é pouco relevante nos dois concretos, apesar de maior no PC.4 (2,1%-p de Na₂O + K₂O + TiO₂), sendo o seu efeito melhor avaliado à diante por meio da refratariedade sob carga.

A regeneração da atividade do catalisador pela queima do coque formado no processo de craqueamento, gera grandes volumes de gases, que são aproveitados para a geração de vapor e de energia elétrica antes de sua emissão para a atmosfera. Nos FCCs convencionais, a vazão de ar para a combustão do coque é insuficiente para a queima completa, por isso parte do CO não é convertido em CO₂, segundo as equações (4.11) e (4.12).





A combustão parcial é motivada pela otimização do processo regenerativo e de outros parâmetros de projeto, resultando em gases exaustos contendo tipicamente 12%-m de CO e 6%-m de CO₂.

A atmosfera redutora do *riser* em presença de CO arrastado pelo catalisador regenerado em alta temperatura, cria condições para a redução do Fe₂O₃ incluso no concreto, conforme mecanismo anteriormente abordado no item 4.1 [equações (4.4) a (4.6)]. A expansão volumétrica durante as etapas de redução (20–27%) tem efeito ainda mais danoso para o revestimento coqueado, pois o preenchimento dos poros aumenta em até 50% o módulo elástico em alta temperatura. [113]. Ambos os concretos avaliados têm menos de 1,5%-p de Fe₂O₃, conforme limite prático atualmente estabelecido pela N-1728.

Outro aspecto importante em relação à composição dos concretos antierosivos classe C é o teor de sílica livre cristalina, pois a faixa de temperatura de operação do *riser* impõe a inversão reversível do α-quartzo para β, acompanhada de expansão volumétrica de +2%, segundo as transformações indicadas na **Figura 4.22**. Como esta conversão do quartzo ocorre a 573 °C, a cada parada e partida da unidade há duas reversões, implicando em sucessivas variações volumétricas. O alto módulo elástico do concreto coqueado diminui a chance de acomodação deste efeito expansivo, dando origem à novas trincas, que serão preenchidas pela deposição de coque durante operação, gerando danos progressivos a cada ciclo. Os dois concretos comparados têm SiO₂ em torno de 25%-p, sendo a sua influência melhor avaliada nos ensaios de SSC e RUL à diante.

Embora não seja um parâmetro qualificatório em relação à adequação ao uso, a massa específica é uma referência para a classificação do tipo de concreto, avaliação dos efeitos da queima e controle da qualidade durante as etapas de fabricação e instalação. Por outro lado, a porosidade aparente é uma característica importante para os concretos antierosivos classe C, pois quanto maior o volume de poros, mais significativas serão as alterações decorrentes da deposição de coque no revestimento. Estas duas propriedades são frequentemente observadas em amostras nas condições seca a 110 °C e queimada a 815 °C, permitindo ampla

comparação com outros materiais disponíveis no mercado, e por essa razão foram adotadas como referência, conforme mostrado na **Figura 4.23**.

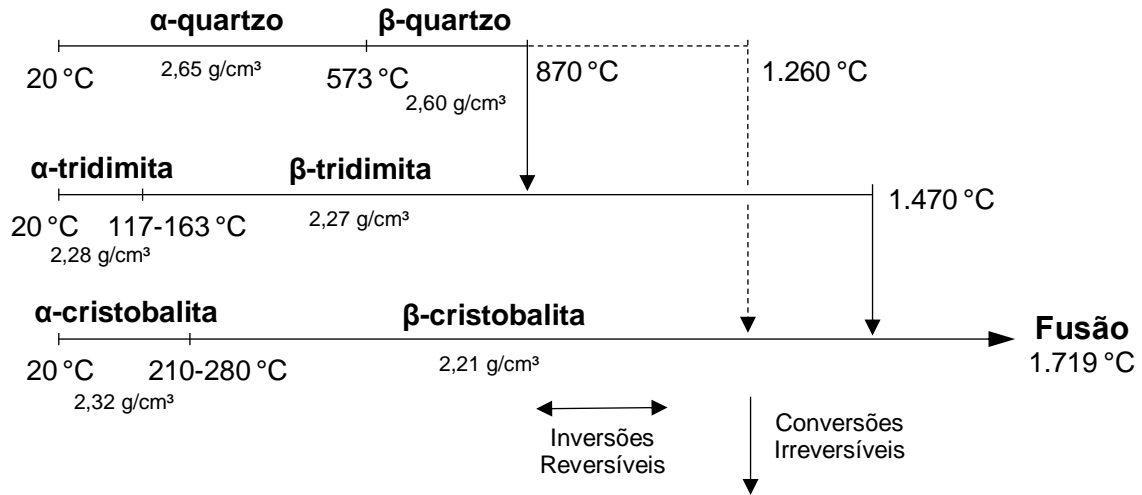


Figura 4.22 Transformações cristalinas da sílica durante aquecimento. (Adaptado de [114]).

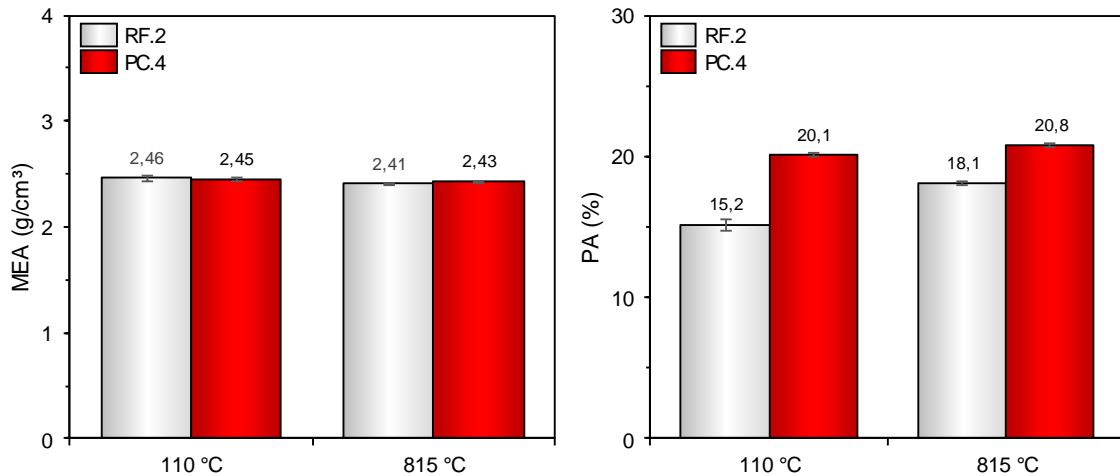


Figura 4.23 Massa específica (MEA) e porosidade aparentes (PA) dos concretos antierrosivos classe C (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).

Nos dois concretos a massa específica permaneceu praticamente constante entre 2,41–2,46 g/cm³, ocorrendo pequena redução da densidade após queima, correspondente a variações próprias do ensaio (-2% na RF.2 e -0,8% no PC.4). A N-1728 limita os concretos antierosivos classe C a massas específicas menores que 2,60 g/cm³, na condição seca a 110 °C, pois o peso é um fator importante para o projeto mecânico do *riser*.

A referência RF.2 apresentou porosidade aparente de 15,2% após secagem e 18,1% após queima, resultando em aumento de 19% de sua porosidade inicial. O aumento da porosidade e a estabilidade da massa específica indicam leve densificação do volume sólido da RF.2. O PC.4 se manteve estável em 20,1–20,8% nas duas condições, porém com maior porosidade que a referência, justificando-se pelo maior teor de aditivo (12,1–13,3%-p na RF.2 e 14%-p no PC.4).

Os dois materiais exibiram variação linear dimensional dentro dos limites da N-1728 (VLD \geq -0,5%), porém maior retração foi experimentada pela referência RF.2 (-0,32%), conforme comparado na **Figura 4.24**. A estabilidade dimensional do PC.4 foi coerente com a constância da densidade e porosidade observada nesse concreto, sendo esta uma característica desejável para os antierosivos classe C.

Embora o comportamento descrito a frio não seja garantia de desempenho a quente, frequentemente a resistência mecânica em temperatura ambiente é adotada como referência na especificação de concretos, e por esse motivo é um parâmetro importante para a comparação dos materiais. A **Figura 4.25** apresenta os resultados dos ensaios de compressão uniaxial (CCS) e módulo de ruptura (MOR) em temperatura ambiente para os antierosivos nas condições seca (110 °C) e queimada (815 °C).

O PC.4 demonstrou maior resistência mecânica que a referência RF.2, tanto em compressão quanto em flexão para as amostras secas e queimadas. Nos dois concretos houve pouca alteração da resistência mecânica em relação às amostras secas e queimadas, ocorrendo aumento da resistência do PC.4 após queima (+15% CCS e +3% MOR) e leve redução da RF.2 (-9% CCS e -2% MOR).

A avaliação das respectivas FDTs aponta que a resistência à compressão (815 °C) da referência RF.2 foi abaixo do valor típico (21 MPa), porém em flexão os resultados foram compatíveis. Para o PC.4 o CCS para as amostras secas a 110 °C

foi muito próximo do mínimo (34 MPa), enquanto na condição queimado a 815 °C obteve melhores resultados que o mínimo (20 MPa) e o típico (30 MPa) esperado pelo fabricante.

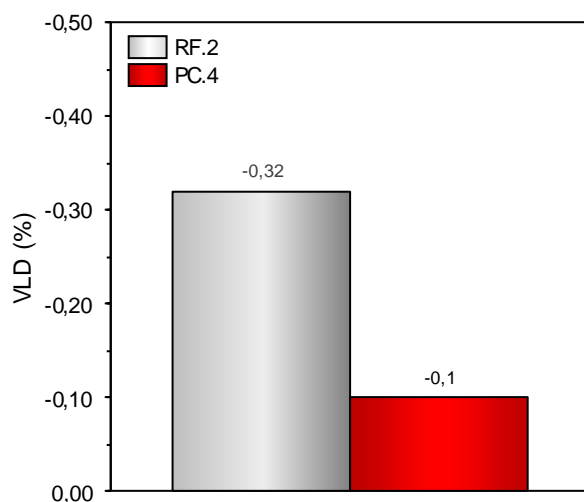


Figura 4.24 Variação linear dimensional (VLD) dos concretos antierosivos classe C (queimados a 815 °C em relação a secos a 110 °C).

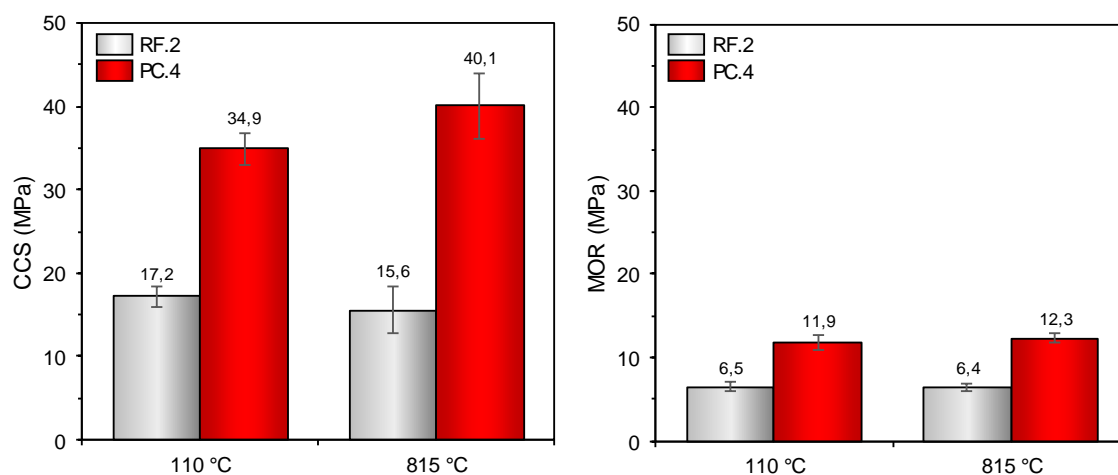


Figura 4.25 Resistência a compressão (CCS) e módulo de ruptura (MOR) em temperatura ambiente para os concretos antierosivos classe C (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).

Dada a similaridade da composição química e densidade, maior porosidade e menor teor de P_2O_5 no PC.4, a resistência mecânica superior sugere diferenças no(s) tipo(s) e distribuição dos agregados de cada composição.

Em complemento à avaliação da resistência mecânica à frio, foi verificado o módulo de ruptura a quente (**Figura 4.26**). Nesse ensaio, o concreto PC.4 também apresentou melhor desempenho na faixa de operação do *riser* (500–700 °C), porém a 815 °C a referência RF.2 foi mais resistente, mesmo obtendo resultado menor que o típico esperado pelo fabricante (14 MPa). Enquanto a resistência à flexão do PC.4 diminuiu com o aumento da temperatura, a RF.2 aumentou a partir de 500 °C, mantendo-se estável de 9,5–9,7 MPa até 815 °C.

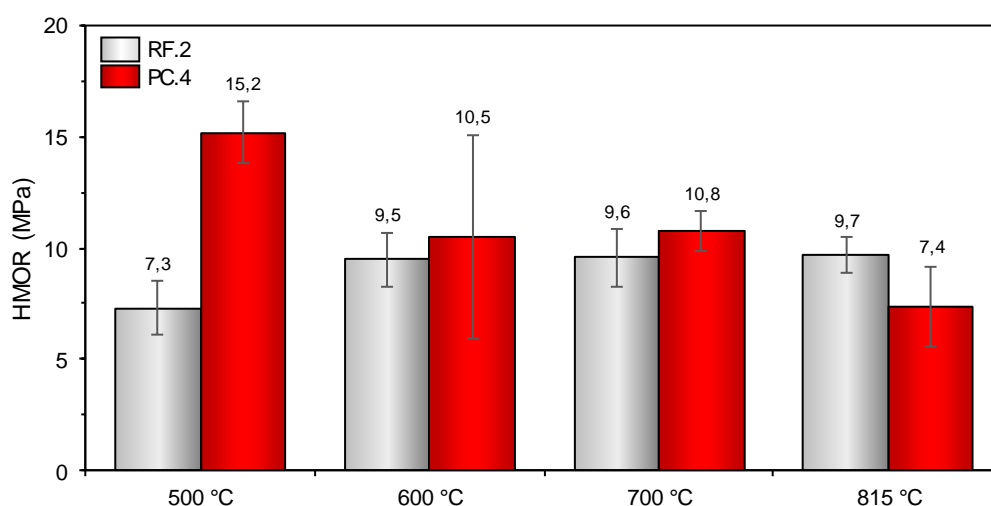


Figura 4.26 Módulo de ruptura a quente (HMOR) dos concretos antierosivos classe C.

O escoamento do catalisador em alta velocidade (12–18 m/s) no interior do *riser* incide sob o revestimento, desgastando-o progressivamente, principalmente nos trechos de mudança de direção e de injeção de carga ou vapor de elevação. Embora a deposição de coque em concretos densos aumente a resistência à erosão em 50% [113] (em amostras livres de danos termomecânicos), as especificações para este serviço normalmente exigem materiais com perda menor que 10 cm³ para composições queimadas a 815 °C [87].

Em todas as condições comparadas o PC.4 sofreu menor desgaste que a referência RF.2, apresentando melhor desempenho após queima a 815 °C, com perda de 6,4 cm³ (**Figura 4.27**). Nas temperaturas de queima próximas à faixa de operação do *riser* (500–700 °C), o concreto PC.4 perdeu 7,0–8,1 cm³, enquanto a referência RF.2 desgastou 11,3–9,0 cm³.

Os dois concretos atendem à N-1728, que exige o uso de materiais com perda máxima de 12 cm³ para *riser*. Apesar de estarem em conformidade com as respectivos FDTs, foram obtidos resultados significativamente melhores que os limites especificados pelos fabricantes (em torno de metade da perda), sendo no máximo 20 cm³ para a RF.2 e 12 cm³ para o PC.4 (queimados a 815 °C).

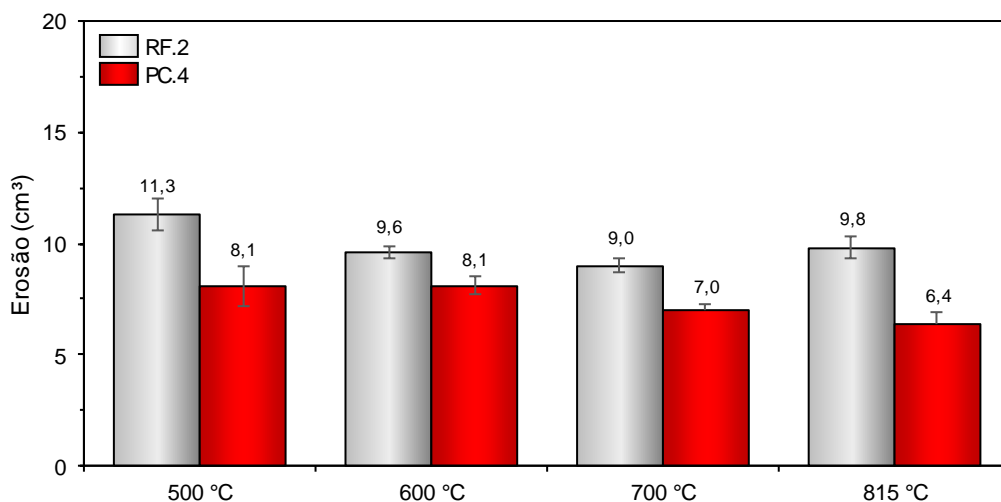


Figura 4.27 Volume erodido em temperatura ambiente para os concretos antierosivos classe C (amostras queimadas de 500–815 °C).

Conforme o histórico de temperatura levantado na **Figura 4.21**, na maior parte do tempo o *riser* trabalha em regime permanente, com pequenas flutuações em torno da faixa ótima das reações de craqueamento. Entretanto, a ocorrência de emergências operacionais pode requerer a parada repentina da unidade ou mudança dos parâmetros de processamento, impondo transientes térmicos ao longo da espessura do revestimento. O acompanhamento das unidades de FCC mostra que o *riser* pode atingir taxas de aquecimento de até 8 °C/min e resfriamento

de 12 °C/min, agravando ainda mais as tensões térmicas já atuantes em condições operacionais normais.

Com o objetivo de avaliar a suscetibilidade à falha por choque térmico, os dois concretos antierosivos foram submetidos a sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento, com posterior análise do decaimento do módulo elástico, conforme resultados da **Figura 4.28**.

Após 3 ciclos térmicos de 790 °C, a referência RF.2 perdeu 14,2% de seu módulo elástico inicial, porém nos ciclos subsequentes sofreu progressivamente menores danos, sendo a sua rigidez reduzida em 19,4% após 9 ciclos. Nesta comparação o PC.2 apresentou pior desempenho, perdendo 25,6% após os 3 primeiros ciclos e 29,7% ao término do ensaio.

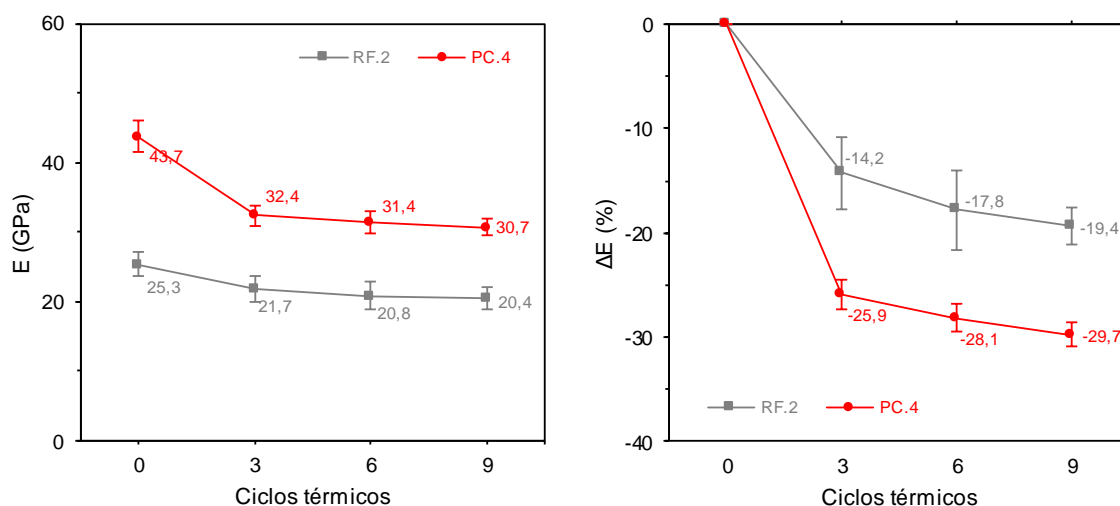


Figura 4.28 Dano por choque térmico após 3, 6 e 9 ciclos térmicos, com variação de 790 °C, dos concretos antierosivos classe C (amostras inicialmente queimadas a 815 °C), avaliado a partir da redução do módulo elástico (E).

Apesar da menor resistência mecânica que os antierosivos classe C de baixo cimento, os concretos fosfatados são boas opções para reparos emergenciais que eventualmente possam ocorrer em *risers* durante a campanha, pois a sua

facilidade de secagem reduz em torno de 25 h o tempo de parada necessário para manutenção.

Visando a verificação quanto à possibilidade de dispensa da curva de secagem tradicional, os concretos avaliados foram submetidos a taxa de aquecimento de 20 °C/min até 800 °C, a partir de amostras curadas, sendo os danos avaliados por meio da variação do módulo elástico das composições, como mostrado na **Figura 4.29**. Também foi comparada a perda de massa durante o aquecimento, conforme a **Figura 4.30**.

Após aquecimento acelerado a referência RF.2 perdeu 28% de seu módulo elástico inicial (a verde), porém não apresentou sinais visuais de explosão ou trincamento superficial. Além disso, a rigidez obtida após o ensaio de explosão foi equivalente à medida para a amostra seca a 30 °C/24 h e queimada a 815 °C/5 h.

Ao contrário do comportamento observado para a referência, o concreto PC.4 exibiu significativo aumento do módulo elástico (+111%), ainda que não tenha atingido a rigidez correspondente à amostra curada e queimada (81%). O PC.4 também não apresentou sinais visuais de trincas ou explosão após o ensaio.

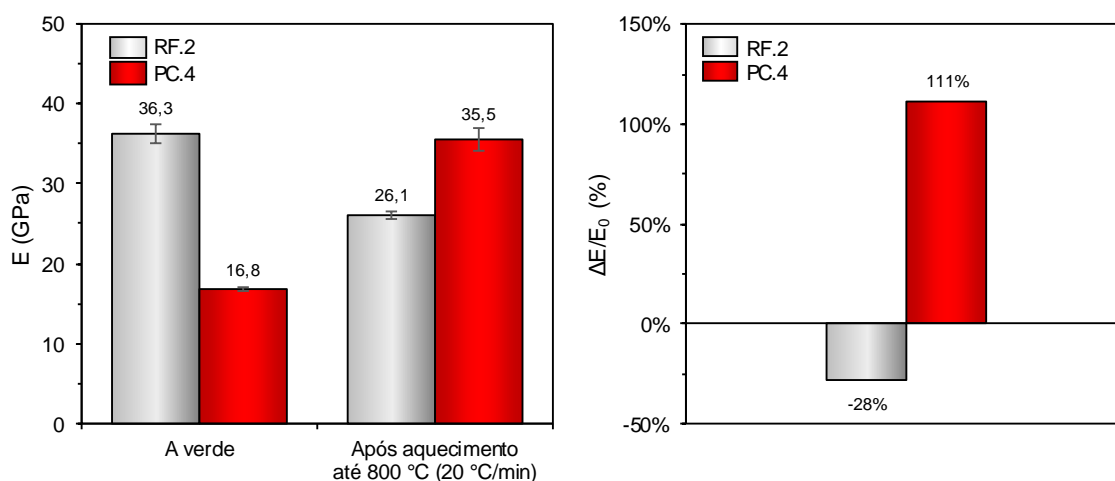


Figura 4.29 Variação do módulo elástico (E) antes e após o ensaio de explosão dos concretos antierosivos classe C.

A análise termogravimétrica (**Figura 4.30**) demonstra comportamento similar durante o aquecimento dos dois concretos avaliados, acumulando perdas

de 7,5–7,8%-p. Como não houve explosão, a redução de massa está relacionada com a vaporização de água livre, decomposição de fases hidratadas e queima materiais voláteis contidos nas composições.

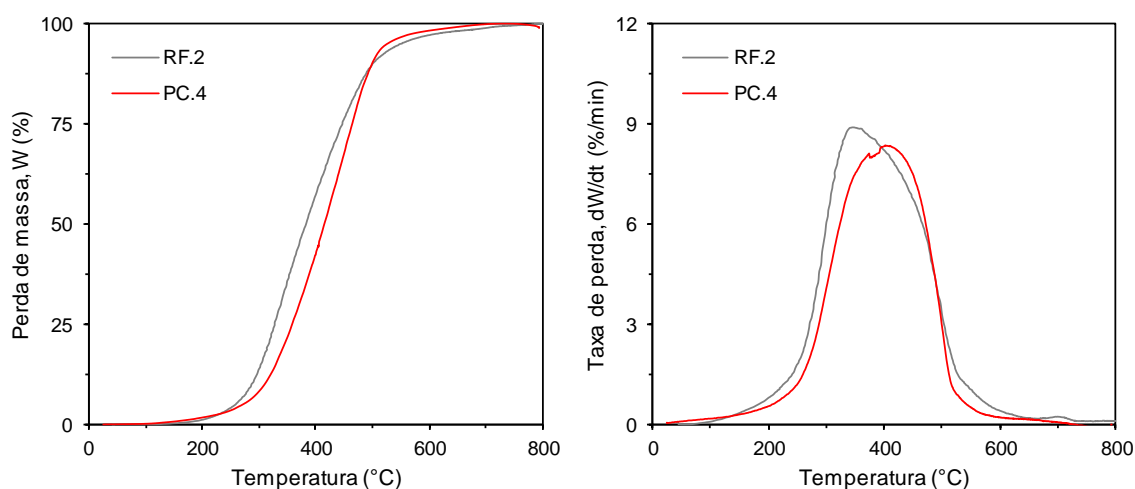


Figura 4.30 Perda de massa (W) e taxa de perda de massa (dW/dt) durante o ensaio de explosão dos concretos antierosivos classe C (análise termogravimétrica a 20 °C/min).

O concreto PC.4 perdeu massa em faixa de temperatura próxima da ocorrida na referência, atingindo maior taxa (8,4%/min) a 401 °C, enquanto o pico na RF.2 foi a 346 °C (**Tabela 4.7**).

Tabela 4.7 Perda de massa dos concretos antierosivos classe C.

Material	Perda de massa total (%)	Faixa de temperatura com maior perda de massa ⁽¹⁾ (°C)	Pico de perda de massa ⁽²⁾ (°C)	Taxa máxima de perda de massa (%/min)
RF.2	7,5	288–500	346	8,9
PC.4	7,8	309–498	401	8,4

Notas: (1) Faixa de temperatura correspondente a perda de massa (acumulada) entre 10% e 90% do total; (2) temperatura correspondente à taxa máxima de perda de massa.

A sinterabilidade assistida dos concretos foi utilizada para análise de variações dimensionais, sob leve tensão compressiva (-0,02 MPa), durante a

sinterização de amostra pré-queimadas a 600 °C/5 h. A curva de SSC dos concretos avaliados é mostrada na **Figura 4.31**.

Os resultados obtidos para a referência RF.1 indicam a expansão linear de +0,30% até 752 °C, com estabilização até 978 °C (T_0), ponto a partir do qual houve rápida retração. O concreto PC.4 apresentou expansão linear de +0,63% até 783 °C, com retração (relativa) de -0,037% até 873 °C, seguida de recuperação expansiva até 1.243 °C (T_0) e posterior rápida retração final.

O comportamento expansivo linear inicial dos dois materiais revela a presença de fases distintas. A retração intermediária a 873 °C do PC.4 tem provável causa na formação de fase líquida transiente, dada a sua posterior recuperação. A retração precoce da RF.2 pode ter relação com mudanças de fase que ocorreram durante o aquecimento e sinterização da amostra.

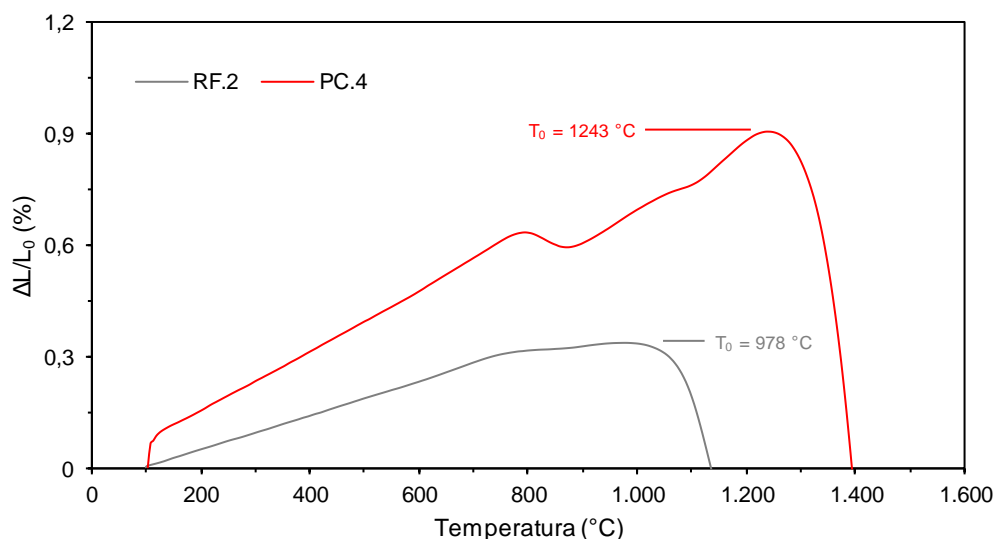


Figura 4.31 Sinterabilidade assistida (SSC) dos concretos antierosivos classe C.

Adicionalmente à SSC, também foi avaliada a refratariedade sob carga das amostras pré-queimadas a 1.500 °C por 5 h, segundo as curvas da **Figura 4.32** e resultados resumidos na **Tabela 4.8**.

Diferente das amostras pré-queimadas a 600 °C (SSC), o comportamento da RUL exibido pelas composições previamente sinterizadas foi similar entre si, apresentando expansão linear até T_0 , seguida de posterior rápida retração.

Na RUL do concreto PC.4 não houve retração entre 783–873 °C, conforme observado na SSC, reforçando a hipótese da presença de aditivos sinterizantes transientes neste material. As transformações ocorridas na referência RF.2, após pré-queima a 1.500 °C, tornou o comportamento similar ao do PC.4, sugerindo semelhança entre as fases presentes em ambos os materiais.

Tanto a referência RF.2 quanto o PC4 atingiram T_0 entre 1.200–1.300 °C, tal como $T_{1,0}$ em torno de 1.500 °C. Em decorrência do decaimento acelerado da refratariedade após T_0 , para ambos os materiais não é segura a seleção destes para serviços sujeitos à flutuações acima de 1.500 °C, sendo recomendada a especificação para uso contínuo limitado à 1.250 °C.

A FDT da RF.2 recomenda o seu uso até, no máximo, 1.649 °C, extrapolando $T_{1,5}$. Para o concreto PC.4 o fabricante limita a sua utilização a temperaturas menores que 1.400 °C, permanecendo entre T_0 e $T_{0,5}$. A N-1728 especifica para os concretos antierosivos classe C a temperatura máxima de serviço de pelo menos 1.200 °C, limite este inferior ao T_0 das duas composições.

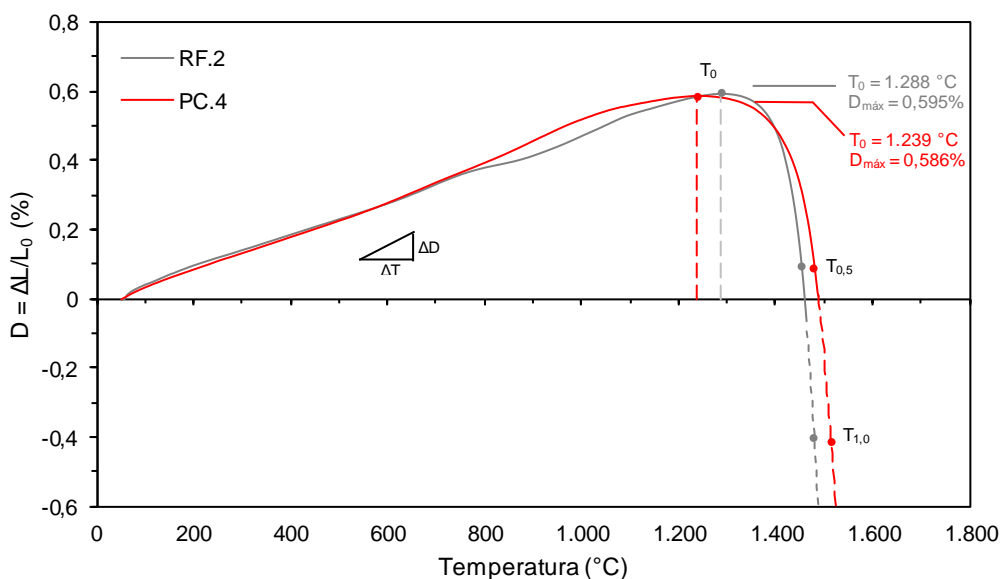


Figura 4.32 Refratariedade sob carga (RUL) dos concretos antierosivos classe C.

A retração observada entre 783–873 °C na sinterabilidade assistida do PC.4 não ocorreu na refratariedade sob carga, marcando o caráter irreversível das

transformações nessa faixa de temperatura. Esse comportamento reforça a hipótese de formação de fase líquida transiente, o que não pôde ser detectado pela redução da porosidade aparente de amostras queimadas a 815 °C/5 h, requerendo o tratamento em temperaturas mais altas para avaliação.

Nos dois concretos não foi observada, tanto na RUL quanto na SSC, variação relevante correspondente à inversão reversível do quartzo (573 °C) ou outras conversões da sílica, não sendo um problema para uso destes materiais. No ensaio para avaliação da resistência ao choque térmico também não foi notada degradação compatível com tais mudanças de fase, indicando pouca influência nas duas composições.

Tabela 4.8 Resultados dos ensaios de refratariedade sob carga dos concretos antierosivos classe C.

Material	$\frac{\Delta D}{\Delta T}^{(1)}$ (%/°C)	T ₀ (°C)	D _{máx} (%)	T _{0,5} (°C)	T _{1,0} (°C)	T _{1,5} (°C)
RF.2	4,67.10 ⁻⁴	1.288	0,595	1.453	1.480 ⁽²⁾	1.497 ⁽²⁾
PC.4	5,48.10 ⁻⁴	1.239	0,586	1.480	1.515 ⁽²⁾	1.538 ⁽²⁾

Notas: (1) Taxa média de expansão inicial, antes de T₀; (2) Valores estimados por extrapolação.

Os concretos antierosivos classe C instalados em *risers* de FCC devem ser capazes de reduzir o fluxo térmico decorrente do escoamento interno dos produtos em alta temperatura, protegendo o costado em aço carbono. Para avaliar a adequação ao serviço, foi medida a condutividade térmica (método do fio quente) dos concretos, obtendo os resultados mostrados na **Figura 4.33**.

A condutividade térmica da referência RF.2 varia de 1,89–1,68 W/m.K entre 200–815 °C. Embora muito próximas, a curva de condutividade térmica do concreto PC.4 alcança valores mais altos, variando de 2,71–1,85 W/m.K, sendo menos isolante que a referência.

A N-1728 estabelece o limite máximo de 1,24–1,29 W/m.K, entre 200–600 °C, para os concretos antierosivos classe C, quando medido pelo método calorimétrico descrito na ASTM C201 [116]. Como os concretos foram avaliados segundo o método do fio quente e os diferentes métodos resultam em valores não coincidentes, então a comparação direta não é possível. Estudo conduzido pela

API [117] mostra que o fio quente produz valores 6–25% maiores, a depender de vários parâmetros dos ensaios. Além das questões relativas ao grau de precisão de cada método, uma particularidade importante a ser levada em conta é que o calorimétrico mede a condutividade equivalente para uma faixa de temperatura experimentada pela amostra, sendo assumido o valor médio como referência, enquanto no fio quente esta propriedade é indiretamente medida para uma temperatura específica. Este aspecto justifica parcialmente as diferenças entre os ensaios e até mesmo implica em mudanças na abordagem do procedimento de cálculo do fluxo térmico para dimensionamento do revestimento refratário.

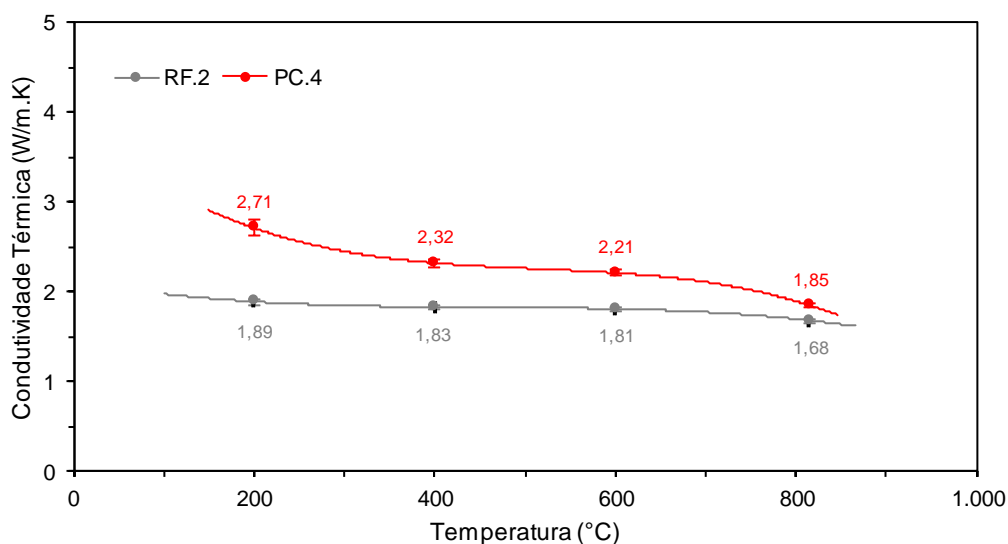


Figura 4.33 Curva de condutividade térmica dos concretos antierosivos classe C.

Para a referência RF.2 e o concreto PC.4, mesmo após a aplicação da tolerância de 25% em relação ao método calorimétrico e dos desvios dos respectivos ensaios, ambos ainda não atenderiam aos limites especificados pela N-1728, embora os resultados da RF.2 sejam bem próximos.

Adicionalmente aos parâmetros normativos, foi verificada a adequação dos concretos antierosivos classe C fosfatados quanto ao uso em *risers* de FCC. Para este serviço o revestimento deve prevenir a deterioração e falha mecânica do costado metálico, além de compatibilizar as restrições de suportaço e flexibilidade. As condições de projeto variam em função da configuração de cada *riser* e dos

tipos de suportaçoão, junta de expansão e de queima regenerativa, portanto não há um parâmetro único que se aplique a todos os casos.

A adequação ao serviço foi validada por meio da premissa de projeto que limita a temperatura máxima de 343 °C no costado do *riser*, para o trecho entre a peça “Y”/”J” (inclusive) e abaixo do *crossover*, enquanto na porção restante até o Vaso Separador a temperatura não deve ultrapassar 260 °C. Em cada verificação foi calculado o perfil térmico previsto em um *riser* externo, nas seções de topo (*crossover*), mediana (acima dos bocais de carga) e fundo (acima da peça “Y”/”J”). Foram assumidas as dimensões de um *riser* existente e coeficientes de troca térmica típicos de projeto.

A condutividade térmica dos concretos foi majorada em decorrência da deposição de coque esperada durante a operação e adição de 4%-p de agulhas metálicas. Segundo *Crowley* e *Schacht* [113], o coqueamento de concretos densos aumenta a condutividade térmica destes materiais em 33–45%, sendo considerados os mesmos incrementos nas composições avaliadas. A adição de fibra metálica foi ponderada pelo modelo proposto por *Bruggeman* [118] para obtenção da condutividade final.

Os resultados estão mostrados na **Figura 4.34**, conforme cálculos apresentados no **APÊNDICE A** (itens A.6 a A.9).

A estimativa do perfil térmico esperado para os concretos fosfatados mostrou que os dois materiais avaliados são capazes de manter o costado abaixo da temperatura máxima admissível nas regiões da base e mediana, embora o PC.4 tenha resultado em temperatura muito próxima deste limite. Entretanto, no trecho do topo, a temperatura estimada no costado é de 267 °C para o PC.4, ultrapassando o limite de 260 °C.

Os mecanismos de dano presentes no *riser* causam a progressiva laminação e desgaste durante a campanha, não devendo haver o sobreaquecimento do costado, mesmo após perda de até 1/3 da espessura nominal (critério para reparo em manutenção). A análise dos perfis da **Figura 4.34** (“b” e “d”) indicam que, caso ocorra a redução 25% da espessura, para ambos os concretos a temperatura limite será excedida nas seções inferior e do topo, sendo que para o PC.4 também foi ultrapassado no trecho principal mediano. Portanto, é

possível o uso da referência RF.2 em *risers*, porém não é recomendável para longos períodos de operação, sendo um material adequado para reparos emergenciais com expectativa de curta campanha.

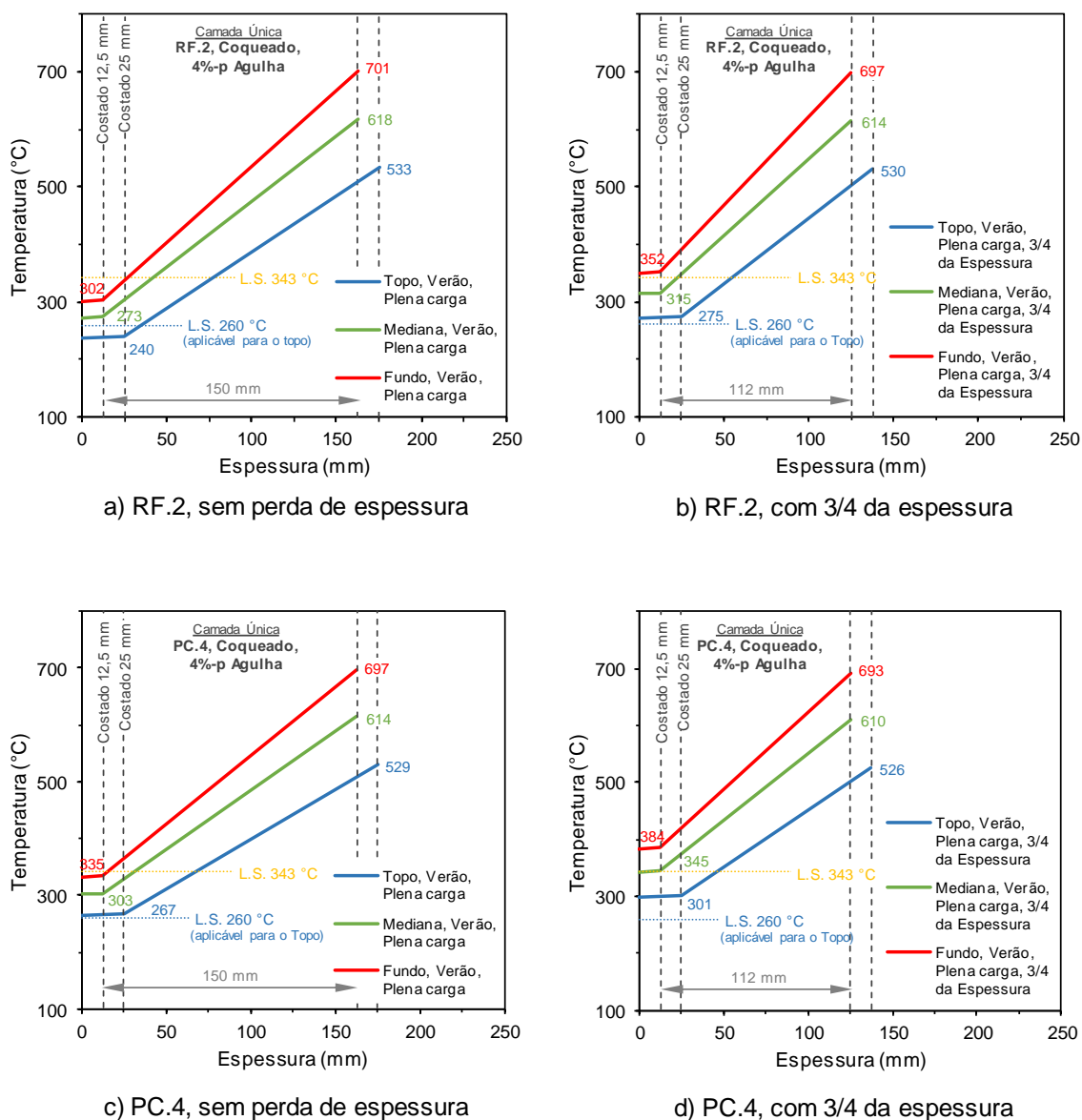


Figura 4.34 Perfis térmicos do *riser* (externo) com os concretos avaliados instalados nas condições coqueado e com 4%-p de agulha metálica.

Adicionalmente também foram verificados os valores especificados pela N-1728, considerando os mesmos critérios para majoração da condutividade térmica em relação às condições coqueada e com reforço de 4%-p de agulha

metálica. Os resultados mostrados na **Figura 4.35**, que foram calculados segundo os itens A.10 e A.11 do **APÊNDICE A**, mostram que, mesmo após perda de 1/3 da espessura nominal, o limite de temperatura do costado não foi atingido, sendo os antierosivos classe C, conforme especificados pela N-1728, seguros para instalação em *risers*.

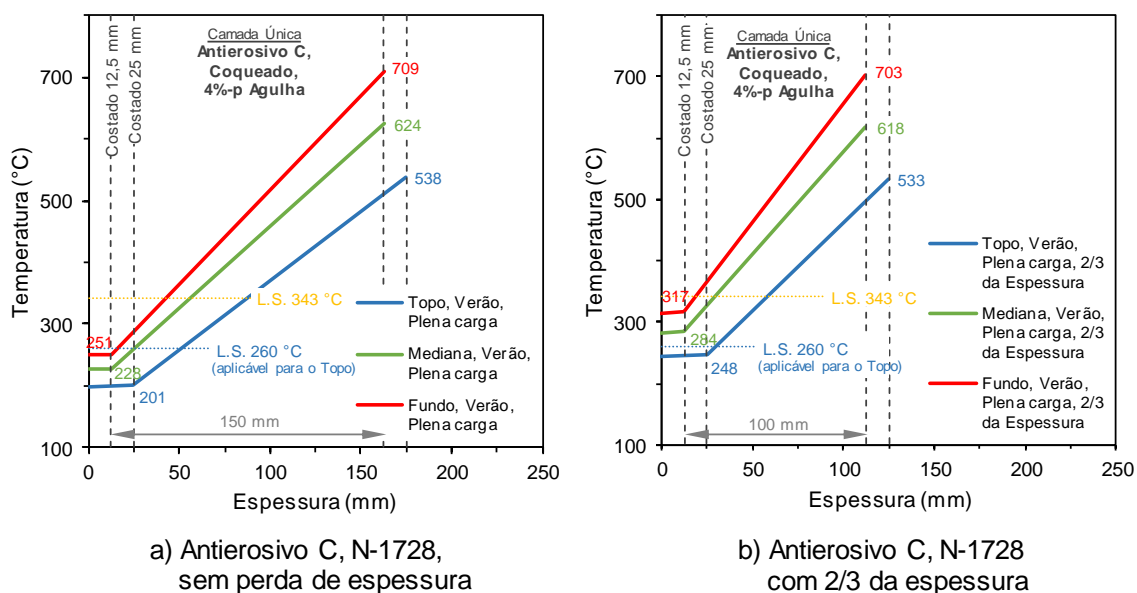


Figura 4.35 Perfis térmicos do *riser* para o concreto antierosivo classe C (N-1728).

No item A.12 do **APÊNDICE A** foi determinada a condutividade térmica limite, no estado coqueado e com agulhas, tal que a máxima temperatura admissível não seja ultrapassada, mesmo após perda de 1/3 da espessura nominal. Nessa condição a condutividade será limitada pela temperatura na região do topo, como pode ser visto na **Figura A.14**. A curva de condutividade limite para os concretos antierosivos classe C, antes do coqueamento e sem agulhas, é apresentada na **Figura 4.36**, junto com a curva especificada pela N-1728.

Testes realizados com corpos de prova coqueados [119] comprovam que a adesão de concretos fosfatados sobre refratários impregnados com coque é prejudicada, pois a obstrução dos poros dificulta a permeação do aditivo. Embora a adesão química não seja eficaz em refratários nesta condição, esta propriedade também foi verificada para os concretos avaliados, como mostrado na **Figura 4.37**.

Os resultados indicam que o PC.4 proporciona adesão maior que a referência RF.2 em um concreto (não coqueado), acompanhando o módulo de ruptura para este material. O rompimento no ensaio de adesão ocorreu na interface de 80% dos corpos de prova mistos da referência RF.2, enquanto para o PC.4 todos falharam na região deste material.

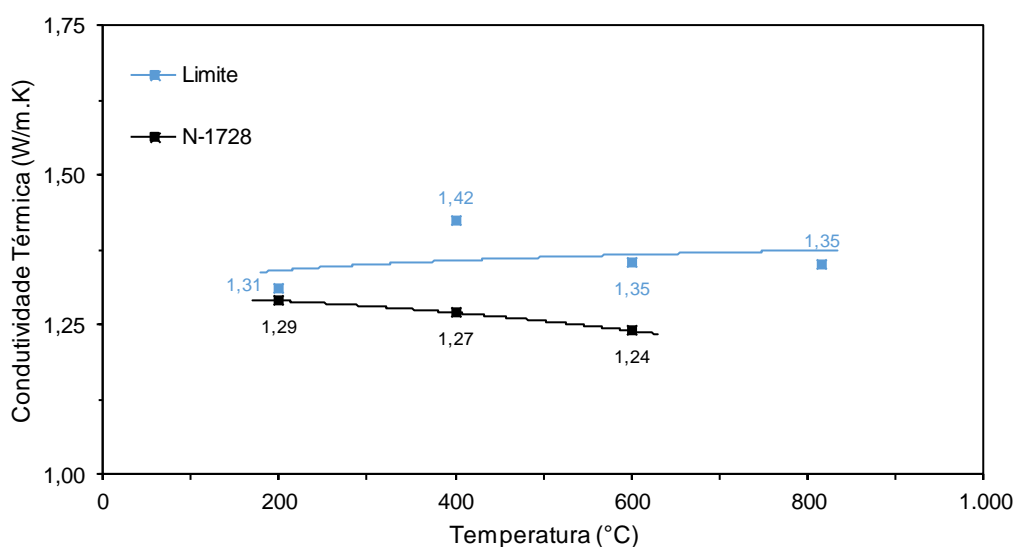


Figura 4.36 Curva de condutividade térmica limite para uso em *risers*.

Apesar dos dois concretos avaliados serem instalados por projeção pneumática (a seco), também foi verificada a fluidez vibrada (**Figura 4.38**) destes materiais. A fluidez do concreto PC.4 indica que é possível a sua aplicação também por vibração, enquanto a RF.2 permite a aplicação por compactação manual, desde que seja rapidamente instalada.

A caracterização dos concretos antierosivos classe C permite a comparação entre ambas as composições, tornando possível avaliar se o produto comercial terá desempenho semelhante ou até mesmo superior à referência. A **Tabela 4.9** compara os resultados do PC.4 em relação à referência RF.2.

Similar ao ocorrido no aditivo do concreto denso de alta alumina PC.3 (**Figura 4.19**), foi observado o mesmo problema de instabilidade em relação ao concreto PC.4, havendo a deposição de material sólido granular fino contido no ligante após períodos de repouso do aditivo.

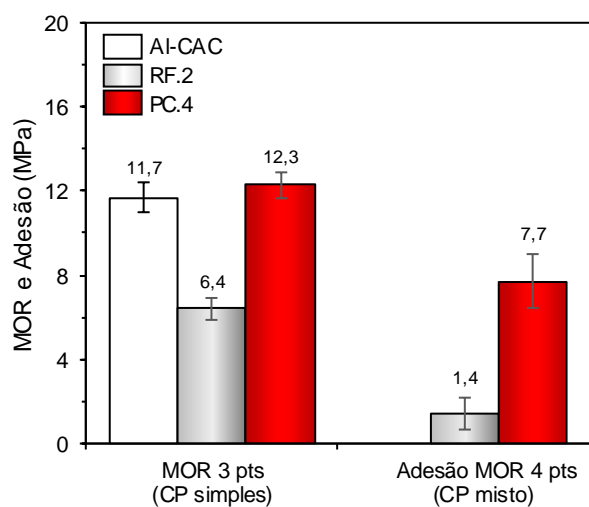


Figura 4.37 Ensaio de adesão dos corpos de prova mistos (concreto fosfatado antierosivo classe C x concreto padrão) e módulo de ruptura (corpo de prova simples) de cada composição individualmente.

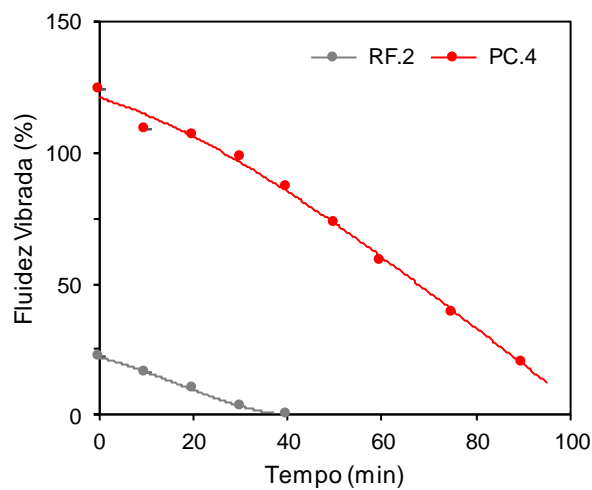


Figura 4.38 Fluides vibrada dos concretos antierosivos classe C avaliados.

Tabela 4.9 Comparativo do desempenho do concreto antierosivo classe C PC.4 em relação à referência RF.2.

Ensaio	PC.4
XRF (Tabela 4.6)	≈
MEA (Figura 4.23)	≈
PA (Figura 4.23)	–
Fluidez (Figura 4.38)	++
VLD (Figura 4.24)	+
CCS (Figura 4.25)	++
MOR (Figura 4.25)	++
HMOR (Figura 4.26)	+
Erosão (Figura 4.27)	+
Choque térmico (Figura 4.28)	– –
RUL (Figura 4.32)	≈
SSC (Figura 4.31)	+
Condut. Térmica (Figura 4.33)	–
Explosão (Figura 4.29)	+
Adesão (Figura 4.37)	+++

Notas:

- (–) desempenho inferior à referência RF.2.
- (≈) desempenho similar
- (+) desempenho superior

4.3 Concretos Fosfatados Não Comerciais

Alguns concretos fosfatados foram desenvolvidos pelo laboratório do GEMM/DEMa/UFSCar, com objetivo de avaliar o potencial deste tipo de ligante [69,120], explorando a geração *in situ* do MAP, a partir da mistura da solução de ácido fosfórico com hidróxido de alumínio, assim como a sua adição direta via úmida.

Entre estas formulações, foram selecionadas três composições de concretos a base de alumina tabular ($d < 6$ mm), sendo uma delas ligada por meio da adição direta de $Al(H_2PO_4)_3$ (F151-B) e outras duas pela sua geração *in situ* (48HP e 48HP-B), como descrito na **Tabela 4.10**. As composições F151-B e 48HP-B ainda contêm 1%-p de aditivo sinterizante a base de boro [121].

Com o propósito de avaliar as composições desenvolvidas, o comportamento termomecânico foi comparado com a referência RF.1 (**Tabela 3.2**). Todos os concretos analisados são classificados como denso de alta alumina, contendo de 94–96%-p de Al_2O_3 , conforme especificado pela N-1728.

Tabela 4.10 Composição dos concretos fosfatados desenvolvidos (modelo de *Alfred q = 0,26*).

Matérias-primas	48HP	48HP-B	F151-B	
	Teor (%-peso)			
Alumina Tabular (<i>Almatis, EUA</i>)	6–3 mm	19	19	19
	3–1 mm	20	20	20
	1–0,5 mm	13	13	13
	0,6–0,2 mm	12	12	12
	0,2–0 mm	19	19	19
	< 45 μ m	7	7	7
Alumina Reativa (D90 = 7 μ m, D50 = 2,5 μ m) (<i>CL370, Almatis, EUA</i>)	6	5	5	
Alumina Calcificada (D90 = 2,0 μ m, D50 = 0,5 μ m) (<i>CT3000SG, Almatis, EUA</i>)	4	4	4	
Aditivo baseado em Boro, (d < 45 μ m, $B_2O_3 = 53,38\%$ -p) (<i>Sob aplicação de patente</i>)	...	1	1	
Sistema Ligante				
Solução 48%-p H_3PO_4 (Diluído a partir de solução 85%-p H_3PO_4) (<i>Fosbrasil, Brasil</i>)	9,6	9,6	...	
Hidróxido de Alumínio (D95 = 2,1 μ m, D50 = 1,1 μ m) (<i>Hydral 710, J.M. Huber, EUA</i>)	1,2	1,2	...	
Sínter de MgO (d < 212 μ m, 98,2%-p MgO , razão $MgO:H_3PO_4 = 05:1$) (<i>Magnesita Refratários, Brasil</i>)	0,9	0,9	0,9	
Solução $Al(H_2PO_4)_3$, 35%-p P_2O_5 (<i>Fosbind 151, Prayon, Bélgica</i>)	12	

A **Figura 4.39** mostra a compressão e o módulo de ruptura (3 pontos) a frio das amostras secas (110 °C/24 h) e após queima (815 °C/5 h). Todas as composições formuladas apresentaram maior resistência mecânica que a

referência RF.1, exceto a 48HP, que sob compressão na condição queimada rompeu em menor tensão. Tanto nos concretos ligados com $H_3PO_4 + Al(OH)_3$ quando com MAP, foi observado o aumento significativo da resistência mecânica após queima a 815 °C nas composições com adição de boro.

Nos ensaios realizados a partir das amostras secas, a composição ligada com MAP (F151-B) se destacou na compressão, enquanto as demais se comportaram de maneira similar à referência RF.1, porém com maior módulo de ruptura.

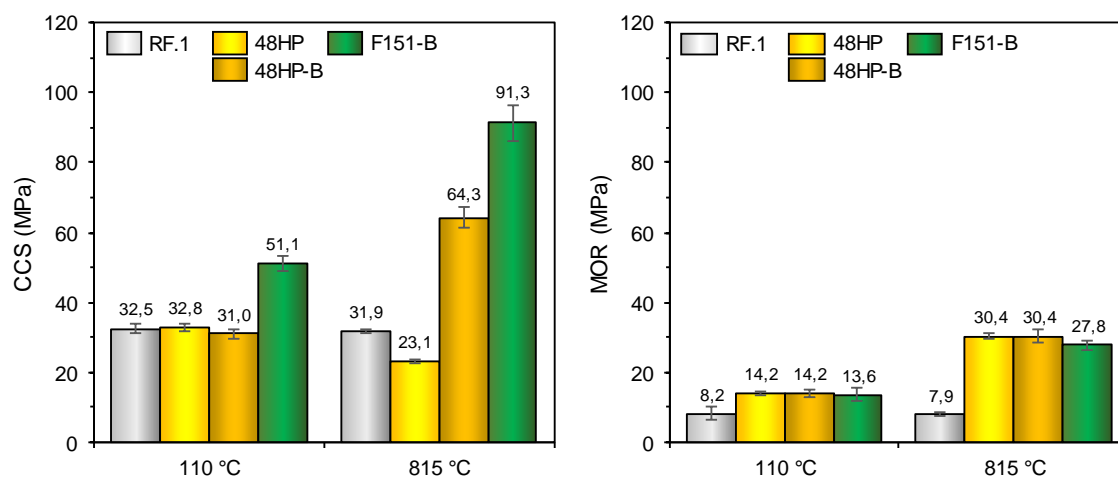


Figura 4.39 Resistência a compressão (CCS) e módulo de ruptura (MOR) em temperatura ambiente para as composições formuladas (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).

Complementar a avaliação da resistência mecânica a frio, a **Figura 4.40** mostra a massa específica e porosidade aparentes dos concretos nas condições seca (110 °C/24 h) e queimada (815 °C/5 h). Todos os materiais têm densidades muito próximas (2,88–2,93 g/cm³), entretanto após queima houve redução da porosidade das composições formuladas, enquanto para a RF.1 ocorreu aumento.

A resistência mecânica a quente foi verificada por meio do módulo de ruptura a quente (3 pontos) das amostras secas (110 °C/24 h) e pré-queimadas na temperatura de ensaio, segundo mostrado na **Figura 4.41**. Os ensaios realizados entre 500–700 °C apontam melhor desempenho para o concreto ligado com MAP

(F151-B). As três composições formuladas apresentaram maior resistência mecânica a quente que a referência RF.1 em todas as temperaturas avaliadas. A referência RF.1 demonstrou HMOR praticamente constante entre 500–815 °C (~12 MPa), enquanto nas composições com adição de boro houve aumento da resistência a 815 °C, sendo o seu efeito mais pronunciado no 48HP-B, que atingiu 26 MPa nessa temperatura.

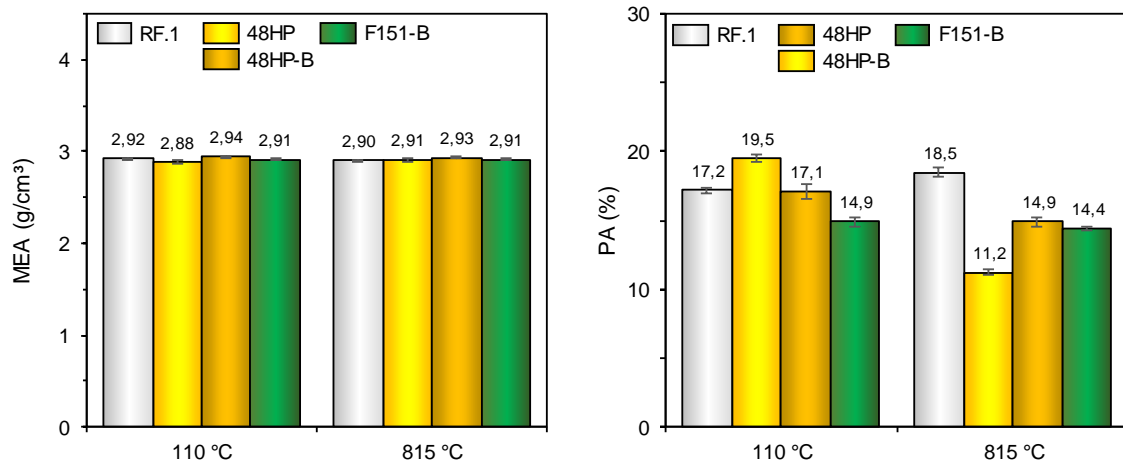


Figura 4.40 Massa específica (MEA) e porosidade (PA) aparentes das composições formuladas (amostras secas a 110 °C e queimadas a 815 °C).

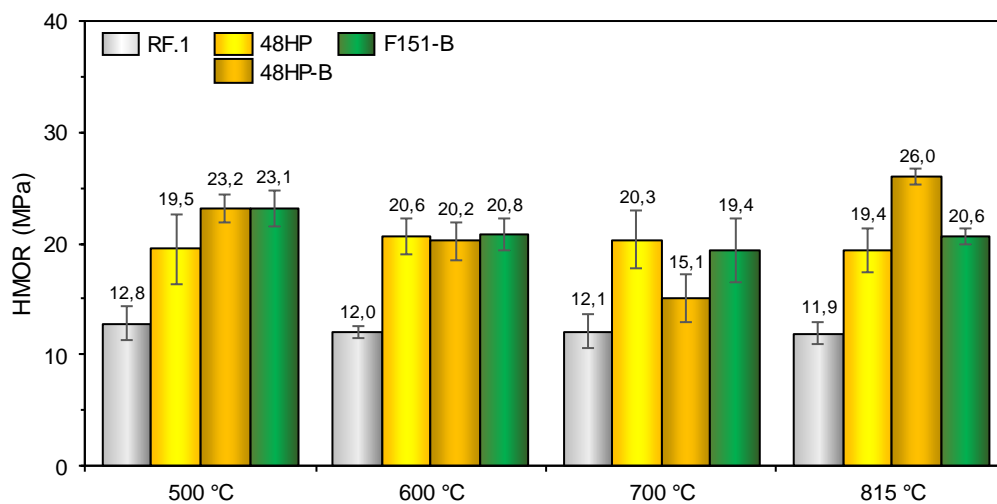


Figura 4.41 Módulo de ruptura a quente (HMOR) das composições formuladas.

Assim como na resistência mecânica, o efeito sinterizante do boro também reduziu significativamente a perda por erosão do F151-B ($0,5\text{--}1,2\text{ cm}^3$) nas condições pré-queimadas entre $700\text{--}815\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$, como mostrado na **Figura 4.42**. A resistência à erosão da referência RF.1 e da formulação 48HP se mantiveram estáveis nas temperaturas mais altas de queima, apresentando perda de $9,6\text{--}10,5$ e $4,4\text{--}5,6\text{ cm}^2$ respectivamente.

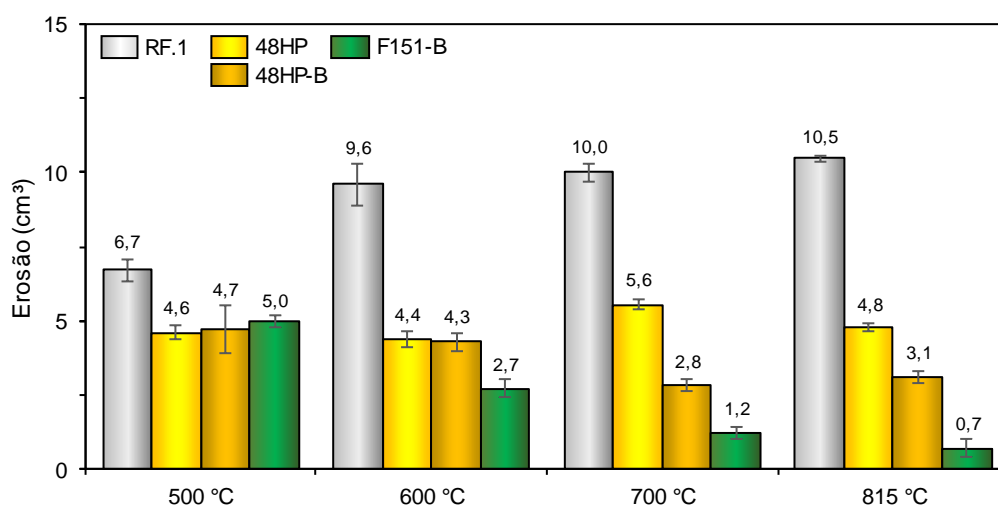


Figura 4.42 Volume erodido em temperatura ambiente para as composições formuladas (amostras queimadas de $500\text{--}815\text{ }^\circ\text{C}$).

O dano por choque térmico foi avaliado por meio do decaimento do módulo elástico após 3, 6 e 9 ciclos térmicos ($\Delta T \sim 790\text{ }^\circ\text{C}$), como mostrado na **Figura 4.43**. Em todos os concretos ocorreram danos mais relevantes entre 0–3 ciclos, sendo que o F151-B sofreu menor decréscimo da rigidez ($-9,6\%$) entre os materiais investigados, enquanto o maior dano foi observado na referência RF.1 ($-18,7\%$).

A refratariedade sob carga foi selecionada como parâmetro para avaliação da temperatura máxima de uso das composições, visto a expectativa de formação de fase líquida na microestrutura em alta temperatura. Os perfis resultantes para as amostras pré-queimadas a $1.500\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$ foram semelhantes entre os materiais comparados, como mostrado na **Figura 4.44** e **Tabela 4.11**. A expansão máxima ocorreu a $1.241\text{ }^\circ\text{C}$ ($0,998\%$), $1.296\text{ }^\circ\text{C}$ ($0,920\%$), $1.325\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,031\%$) e $1.341\text{ }^\circ\text{C}$ ($0,924\%$) para os concretos RF.1, 48HP, F151-B e 48HP-B, respectivamente. Em

razão da retração acelerada após T_0 , em todas as composições é recomendável a utilização destes concretos até $T_{0,5}$, não devendo operar acima de $1.500\text{ }^\circ\text{C}$.

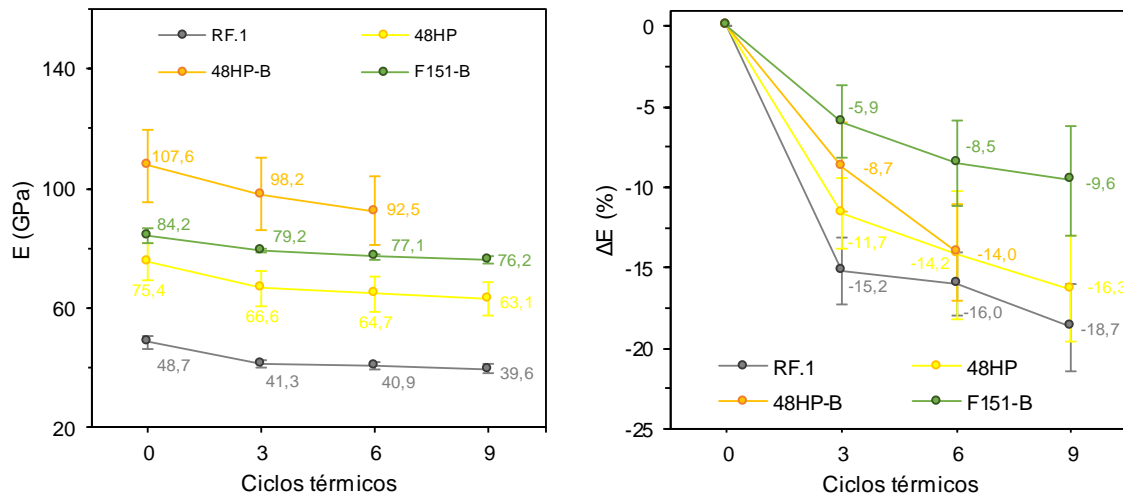


Figura 4.43 Dano por choque térmico após 3, 6 e 9 ciclos térmicos, com variação de $790\text{ }^\circ\text{C}$, das composições formuladas (amostras inicialmente queimadas a $815\text{ }^\circ\text{C}$), avaliado a partir da redução do módulo elástico (E).

O módulo elástico a quente pode fornecer informações importantes sobre a resistência mecânica durante o aquecimento, indicando também transformações de fases e a ocorrência de sinterização com o aumento da temperatura. Amostras de $152 \times 25 \times 25\text{ mm}^3$, previamente curadas ($30\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$) e secas ($110\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$), foram usadas para medição do módulo elástico a quente pelo método de ressonância de barras, similar ao empregado para avaliação de danos por choque térmico (item 3.4.9). As medições foram realizadas entre $30\text{--}1.200\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de 2 C/min , conforme apresentado na **Figura 4.45**.

Todos os concretos apresentaram decaimento do módulo elástico entre $50\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ devido à decomposição de fases hidratadas. Pouca alteração do E ocorreu na faixa entre $300\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, indicando a ausência de transformações microestruturais relevantes. Entre $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$, é observado aumento da rigidez da referência RF.1 e do concreto 48HP, sendo provavelmente decorrente da formação

de AlPO_4 e fosfatos de magnésio adicionais. Nestas composições o módulo elástico sofre redução a partir de $900\text{ }^\circ\text{C}$, possivelmente pela transformação de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ metaestável em metafosfato vítreo, causando a redução da refratariedade nos concretos fosfatados.

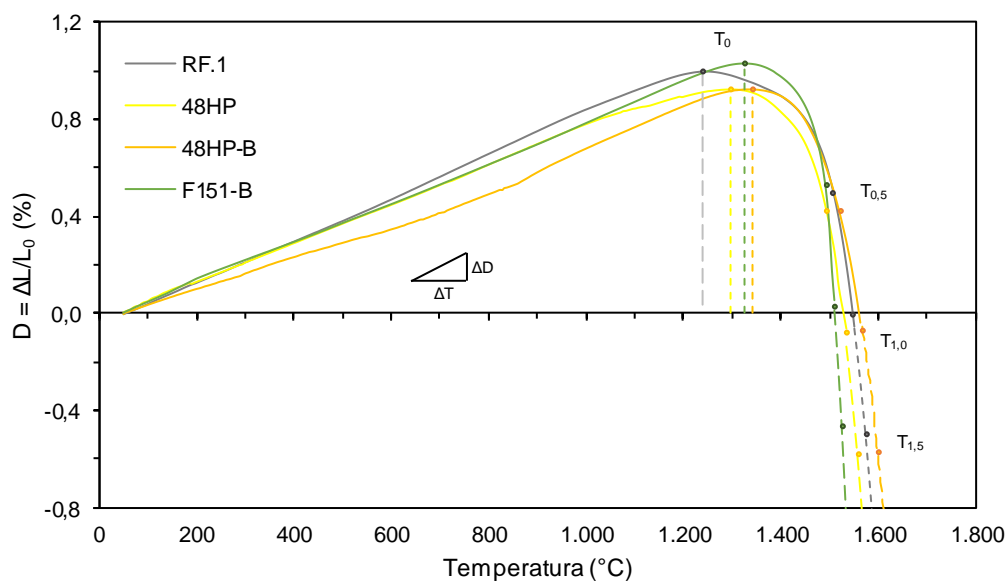


Figura 4.44 Curvas de refratariedade sob carga (RUL) das composições formuladas.

Tabela 4.11 Resumo dos resultados dos ensaios de refratariedade sob carga das composições formuladas.

Material	$\frac{\Delta D}{\Delta T}$ ⁽¹⁾ (%/d $^\circ\text{C}$)	T_0 ($^\circ\text{C}$)	$D_{\text{máx}}$ (%)	$T_{0,5}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{1,0}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{1,5}$ ($^\circ\text{C}$)
RF.1	$8,66 \cdot 10^{-4}$	1.241	0,998	1.507	1.547	1.574 ⁽²⁾
48HP	$7,33 \cdot 10^{-4}$	1.296	0,920	1493	1.533 ⁽²⁾	1.558 ⁽²⁾
28HP-B	$7,11 \cdot 10^{-4}$	1.341	0,924	1.521	1.568 ⁽²⁾	1.600 ⁽²⁾
F151-B	$8,02 \cdot 10^{-4}$	1.325	1,031	1492	1.511 ⁽²⁾	1.525 ⁽²⁾

Notas: (1) Taxa média de expansão inicial, antes de T_0 ; (2) Valores estimados por extrapolação.

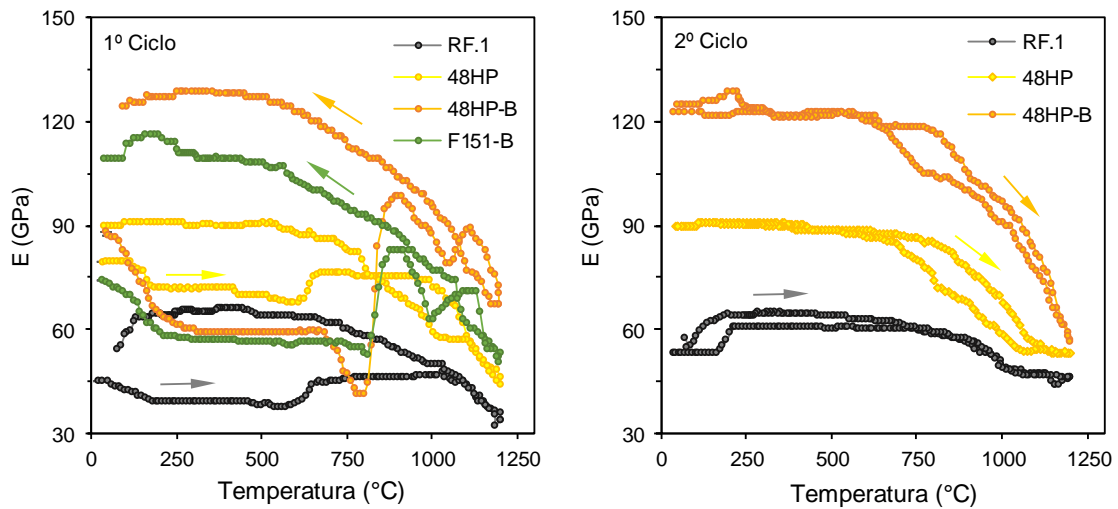


Figura 4.45 Evolução do módulo elástico durante o primeiro e segundo ciclos de aquecimento até 1.200 °C e resfriamento.

A adição de boro nas composições 48HP-B e F151-B favoreceram a sinterização e densificação entre 700–900 °C, porém não evitou a queda do módulo elástico entre 1.110–1.200 °C devido à formação de fase líquida na microestrutura.

Os concretos RF.1 e 48HP aumentaram a rigidez no resfriamento até 600 °C, enquanto nos 48HP-B e F151-B esse aumento se estendeu até 250 °C, temperatura na qual todas as composições, em maior ou menor grau, sofreram redução do módulo elástico, possivelmente decorrente de microtrincas causadas pelo *mismatch* das fases presentes no resfriamento.

A **Tabela 4.12** resume a análise comparativa qualitativa das composições formuladas em relação à referência RF.1.

Tabela 4.12 Comparativo do desempenho das composições formuladas em relação à referência RF.1.

Ensaio	48HP	48HP-B	F151-B
MEA (Figura 4.40)	≈	≈	≈
PA (Figura 4.40)	++	+	+
CCS (Figura 4.39)	–	++	+++
MOR (Figura 4.39)	+	++	+
HMOR (Figura 4.41)	+	++	++
Erosão (Figura 4.42)	++	++	+++
Choque térmico (Figura 4.43)	≈	≈	++
RUL (Figura 4.44)	≈	≈	≈
Rigidez (Figura 4.45)	≈	++	+

Notas:

(–) desempenho inferior à referência RF.1.

(≈) desempenho similar

(+) desempenho superior

4.4 Demonstrativo de Formação de Preços: CAC x Fosfatados

O histórico de cotações dos concretos fosfatados importados e nacionais mostra que os preços praticados no Brasil ainda são significativamente mais altos que os dos concretos ligados com cimento, sendo 5–15 vezes mais caros, conforme o tipo de material e o fabricante.

Para quantificar a diferença de custo das principais matérias primas usadas para a fabricação de um concreto denso de alta alumina ligado com cimento e outro fosfatado, foi realizado um estudo comparativo entre os dois tipos, conforme descritivo apresentado na **Tabela 4.13**. As composições selecionadas como referência são formulações desenvolvidas pelo GEMM/DEMa/UFSCar, com desempenho previamente avaliado.

Os resultados mostram que a diferença de custo das matérias primas para a fabricação de um concreto denso de alta alumina fosfatado corresponde ao acréscimo de 11% em relação ao ligado com cimento. Portanto, os maiores preços praticados para os concretos fosfatados não são justificáveis pelos custos das

matérias primas, estando tais diferenças provavelmente relacionadas a questões de mercado.

Tabela 4.13 Comparação de custo da matéria prima de um concreto denso de alta alumina (90%-p) fosfatado e a base de cimento.

Matéria-prima	%-p	Custo Unitário (R\$/t)
Concreto Fosfatado Alta Alumina + Aditivo	100,0 + 9,60	6.082,00
Concreto Fosfatado Alta Alumina (fração seca)	100,0	5.599,00
Alumina Tabular (d ≤ 6 mm)	90,0	5.220,50
Alumina Reativa (D90 = 7 µm, D50 = 2,5 µm)	5,25	8.120,50
Alumina Calcinação (D90 = 2 µm, D50 = 0,5 µm)	3,75	12.374,00
Sínter de MgO (d ≤ 212 µm)	1,00	1.050,00
Aditivo (solução de MAP, 35%-p P₂O₅)	9,60	5.028,00
Concreto CAC Alta Alumina	100,0	5.482,00
Alumina Tabular (d ≤ 6 mm)	90,0	5.220,50
Alumina Reativa (D90 = 7 µm, D50 = 2,5 µm)	3,50	8.120,50
Alumina Calcinação (D90 = 2 µm, D50 = 0,5 µm)	2,50	12.374,00
Cimento de Aluminato de Cálcio (70%-p Al ₂ O ₃)	4,00	4.756,50

Notas: (1) Todos os custos são referentes aos produtos fornecidos no Brasil; (2) Para as matérias primas importadas, os valores em dólares foram convertidos a R\$ 3,867, conforme cotação do dia 14/08/2018.

5 CONCLUSÕES

Os ligantes fosfatados permitiram novas possibilidades para o uso de concretos refratários na indústria de refino de petróleo, inicialmente revolucionando os revestimentos antierosivos para ciclones de FCC na década de 50, porém hoje incorporam uma ampla linha de produtos.

A predominância do consumo de refratários pelas indústrias siderúrgicas e a inadequação dos fosfatados para este tipo de serviço desestimulou o desenvolvimento de novas formulações por grandes fabricantes, criando um mercado pulverizado em nichos de pouca concorrência.

Durante a elaboração deste trabalho, pôde-se notar um acelerado aprendizado por parte dos fabricantes envolvidos, motivando o surgimento de uma nova geração de concretos fosfatados nacionais, que representa um grande salto de qualidade em relação aos produtos ofertados antes deste estudo.

Baseado nos resultados apontados, constatou-se que mesmo nos concretos previamente qualificados ainda há margem para ajustes e melhorias, entretanto, estes cumprem a sua proposta, apresentando elevada resistência à explosão durante a secagem e capacidade de adesão química, além de atenderem aos requisitos necessários para cada serviço. Observou-se que os produtos comerciais avaliados superam a referência em diversos aspectos, porém alguns ainda precisam de ajustes, que inclusive estão sendo implementados pelos respectivos fabricantes, cabendo nova avaliação após revisão.

As composições formuladas apresentadas neste trabalho mostraram desempenho superior à referência em todos os aspectos avaliados, comprovando o potencial dos concretos com geração *in situ* e adição direta de MAP via úmida.

As especificações da norma N-1728 se mostraram coerentes com as condições de cada serviço avaliado, porém por si só não são capazes de garantir a adequação ao uso, necessitando de parâmetros adicionais para permitir a dispensa do processo de qualificação tradicional (baseado em testes de desempenho de campo). A partir das discussões e ensaios realizados, alguns requisitos podem ser sugeridos para a especificação dos concretos densos de alta alumina e antierosivos classe C, conforme apresentado nas **Tabela 5.1 e 5.2**.

Tabela 5.1 Proposta de requisitos para especificação de concretos densos de alta alumina para câmara de combustão de URE.

Requisito	Limite	Justificativa e Observações
Teor SiO ₂	≤ 3–8%-p	Ataque de H ₂ à SiO ₂ em alta temperatura exige a restrição deste óxido [110]. Não há um limite claro na literatura, porém a prática mostra que teores até 8%-p são seguros para serviços em URE, enquanto em plantas de amônia estes são ainda mais restritos.
Teor Fe ₂ O ₃	≤ 0,2%-p	A presença de CO em alta temperatura causa a redução progressiva do Fe ₂ O ₃ e consequente expansão volumétrica, sendo recomendável a sua restrição [109]
VLD (110–815 °C)	-0,3–0%	A retração dimensional permanente após a primeira queima deve ser limitada, evitando tensões residuais de compatibilização geométrica com o equipamento, laminação e possível trincamento. Idealmente, a VLD deveria ser avaliada na temperatura limite de uso, entretanto, por motivação prática do ensaio e padronização usual, recomenda-se variação entre 110–815 °C [88].
RUL (1.500 °C)	T _{1,5} ≥ 1.500 °C	Conforme estudos anteriores [103], não há um parâmetro único e normativo para definição da temperatura máxima de uso, entretanto, em decorrência das tensões térmicas esperadas em operação, a RUL de amostras pré-queimadas a 1.500 °C é uma referência coerente para a definição da temperatura máxima de uso, sendo complementada pela VLD. A partir dos resultados dos fosfatados (Figura 4.14), é importante notar que caso T _{1,5} seja muito próxima de T _{1,0} ou de T _{0,5} , é recomendável a aplicação de coeficiente de segurança adicional.
MEA (110 °C e 815 °C)	2,5–3,1 g/cm ³	Requisito não seletivo, de caráter apenas referencial. Para fins de controle da qualidade, a comparação da MEA típica de um produto com a obtida para um lote específico é útil para detecção de desvios relacionados à densidade da matéria-prima.
PA (110 °C e 815 °C)	13–20%	Requisito não seletivo, de caráter apenas referencial. Para fins de controle da qualidade, a comparação da PA típica de um produto com a obtida para um lote específico é útil para a detecção de desvios relacionados ao processamento e à distribuição granulométrica do concreto.
CCS	≥ 20 MPa (110 °C) ≥ 30 MPa (815 °C)	As tensões térmicas decorrentes da variação de temperatura ao longo da espessura do revestimento e da compatibilização da expansão térmica das diversas camadas e do próprio costado do equipamento, fazem com que os esforços atuantes dependam fundamentalmente do módulo elástico, coeficientes de <i>Poisson</i> , expansão e condutividade térmica do concreto [111]. Como tais propriedades variam em cada composição (especialmente o módulo elástico), então, não é possível estabelecer um limite único e desvinculado das demais propriedades para a resistência mecânica dos refratários. Por razões práticas, assim como usualmente especificado, foram selecionados valores mínimos para os principais ensaios de caracterização da resistência mecânica.
MOR (110 °C e 815 °C)	≥ 8 MPa	
HMOR (815 °C)	≥ 10 MPa	
Choque Térmico (9 ciclos, ΔT = 790 °C)	ΔE ₀ ≥ -15%	A ocorrência de altas taxas de resfriamento e aquecimento torna necessário estabelecer um parâmetro para a resistência ao choque térmico. Conforme avaliado para os produtos PC.1, PC.2 e PC.3, não deve ocorrer redução do módulo elástico original maior que 15% após 9 ciclos térmicos.

(continuação da Tabela 5.1)

Requisito	Limite	Justificativa e Observações
Explosão	Não aplicável	Para confirmação da baixa suscetibilidade a explosão dos concretos fosfatados, recomenda-se a avaliação da variação do módulo elástico após o ensaio de explosão de amostras curadas na temperatura ambiente por 24 h, não devendo ocorrer redução da rigidez ou trincamento da mesma.
Adesão	≥ 6 MPa	Para confirmação da capacidade de adesão dos concretos fosfatados, recomenda-se o módulo de ruptura por 4 pontos de corpo de prova misto. Apesar da maior dificuldade de execução, alternativamente é recomendável que o ensaio de adesão seja realizado pela tração de corpo de prova misto, garantindo maior confiabilidade dos resultados.

Tabela 5.2 Proposta de requisitos para especificação de concretos antierosivos cl. C para *risers* de FCC.

Requisito	Limite	Justificativa e Observações
Teor Fe_2O_3	$\leq 1,5\%$ -p	A presença de CO em alta temperatura causa a redução progressiva do Fe_2O_3 e consequente expansão volumétrica, sendo recomendável a sua restrição [109]
Danos por transformações polimórficas	Não aplicável	A expansão volumétrica resultante das transformações reversíveis da sílica cristalina livre, que ocorrem a ~ 570 °C [114], causam danos progressivos a cada ciclo térmico, sendo este efeito ainda mais prejudicial em <i>risers</i> de FCC em função de sua atmosfera coqueificante. Para avaliar o dano neste processo, a partir de amostras pré-queimadas a 815 °C/5 h, sugere-se a comparação do módulo elástico ou MOR após 10 ciclos térmicos (5 °C/min) até 500 °C e 650 °C, não devendo haver diferença significativa entre os dois grupos.
VLD (110–815 °C)	-0,4–0%	A retração dimensional permanente após a primeira queima deve ser limitada, evitando tensões residuais de compatibilização geométrica com o equipamento, laminação e possível trincamento.
MEA (110 °C e 815 °C)	2,0–2,8 g/cm ³	Requisito não seletivo, de caráter apenas referencial. Para fins de controle da qualidade, a comparação da MEA típica de um produto com a obtida para um lote específico é útil para detecção de desvios relacionados à densidade da matéria-prima.
PA (110 °C e 815 °C)	$\leq 18\%$	O preenchimento de poros pela deposição de coque durante o processo de craqueamento catalítico altera as propriedades do concreto, causando danos por ação termomecânica. Para minimizar tais efeitos deve ser limitada a porosidade aparente do material.
CCS	≥ 20 MPa (110 °C) ≥ 30 MPa (815 °C)	As tensões térmicas decorrentes da variação de temperatura ao longo da espessura do revestimento e da compatibilização da expansão térmica das diversas camadas e do próprio costado do equipamento, fazem com que os esforços atuantes dependam fundamentalmente do módulo elástico, dos coeficientes de <i>Poisson</i> , de expansão e de condutividade térmica do concreto [111]. (...)
MOR (110 °C e 815 °C)	$\geq 6,5$ MPa	

(continuação da **Tabela 5.2**)

Requisito	Limite	Justificativa e Observações
HMOR (815 °C)	$\geq 7,5$ MPa	(...) Como tais propriedades variam em cada composição (especialmente o módulo elástico) e após o coqueamento, então, não é possível estabelecer um limite único e desvinculado das demais propriedades para a resistência mecânica dos refratários. Por razões práticas, assim como usualmente especificado, foram selecionados valores mínimos para os principais ensaios de caracterização da resistência mecânica.
Condutividade Térmica	$\leq 1,31-1,35$ W/m.K	Os concretos antierosivos classe C devem ser capazes de reduzir o fluxo térmico decorrente do escoamento interno dos produtos em alta temperatura, protegendo o costado construído em aço carbono. Para isso, a condutividade térmica deve ser, no máximo, como apresentada na Figura 4.36 .
Perda por erosão	≤ 10 cm ³	O escoamento do catalisador em alta velocidade no interior do <i>riser</i> causa o desgaste progressivo do revestimento. Para evitar a falha prematura do concreto deve ser limitada a especificação da perda máxima por erosão.
Choque Térmico (9 ciclos, $\Delta T = 790$ °C)	$\Delta E_0 \geq -20\%$	A ocorrência de altas taxas de resfriamento e aquecimento torna necessário estabelecer um parâmetro para a resistência ao choque térmico, sendo este mecanismo de dano ainda mais prejudicial na atmosfera coqueificante do <i>riser</i> . Embora a referência RF.2 tenha obtido resultado ainda mais desfavorável, recomenda-se que a redução do módulo elástico original seja menor que 15% após 9 ciclos térmicos.
Explosão	Não aplicável	Para confirmação da baixa suscetibilidade a explosão dos concretos fosfatados, recomenda-se a avaliação da variação do módulo elástico após o ensaio de explosão de amostras curadas na temperatura ambiente por 24 h, não devendo ocorrer redução da rigidez ou trincamento da mesma.
Adesão	≥ 2 MPa	Para confirmação da capacidade de adesão dos concretos fosfatados, recomenda-se o módulo de ruptura por 4 pontos de corpo de prova misto. Apesar da maior dificuldade de execução, alternativamente é recomendável que o ensaio de adesão seja realizado pela tração de corpo de prova misto, garantindo maior confiabilidade dos resultados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar da abrangência dos ensaios realizados, a diversidade dos materiais comparados está longe de ser esgotada, abrindo caminho para novas discussões. Visando maior aprofundamento da avaliação da adequação ao uso, são sugeridos os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- (1) Estudo para determinação da faixa de fluidez vibrada ideal para a instalação por vibração e compactação manual;
- (2) Para concretos socados, analisar meios para quantificar a sua trabalhabilidade, de maneira análoga ao praticado para os plásticos refratários;
- (3) Avaliar parâmetros para determinação do tempo de início de pega a partir da técnica de ultrassom, incluindo esta característica como requisito de desempenho;
- (4) Em decorrência das altas tensões compressivas esperadas nos serviços em alta temperatura, tal como as que ocorrem em *risers* de FCC e câmaras de combustão de URE, avaliar os efeitos da fluência no desempenho dos concretos;
- (5) Avaliar melhoria no procedimento de ensaio de explosão, considerando a manutenção da temperatura em 815 °C por 5 h após aquecimento a 20 °C/min. Isso permitiria a comparação do módulo elástico ao término do ensaio com o da amostra seca a 110 °C/24 h e queimada a 815 °C/5 h, avaliando o decaimento desta propriedade exclusivamente por danos na microestrutura decorrentes do aquecimento acelerado;
- (6) Avaliar mudança no procedimento de ensaio de refratariedade sob carga e sinterabilidade assistida, acompanhando a evolução do comprimento do corpo de prova durante o seu resfriamento, o que permitiria identificar variações permanentes de volume resultantes de mudanças de fase e deformações inelásticas;

- (7) Para os concretos densos de alta alumina, em decorrência da alta temperatura de serviço, foi necessária a estimativa da condutividade térmica para temperaturas acima de 815 °C. Sugere-se a reavaliação da adequação ao uso a partir da condutividade térmica medida entre 1.000–1.400 °C;
- (8) Em relação ao ensaio de adesão por flexão em 4 pontos em corpo de prova misto, sugere-se comparar os resultados encontrados com os obtidos a partir de ensaios de tração;
- (9) Dada a ocorrência de tensões compressivas na face quente dos revestimentos avaliados, é pertinente a realização de estudo comparativo do ensaio de compressão em alta temperatura;
- (10) Para caracterização completa do comportamento mecânico esperado para os concretos analisados, sugere-se a medição da compressão e tração uniaxiais, e da compressão bi-axial em amostras secas (110 °C/24 h) e queimadas na faixa de temperatura experimentada pelo revestimento;
- (11) Para os antierosivos classe C instalados em *risers* de FCC, em decorrência do alto teor de SiO₂ contido nestes concretos, sugere-se a investigação por XRD para identificar a presença de sílica livre cristalina e dilatométrica na faixa de operação para medir os efeitos de possíveis inversões reversíveis causadas por este óxido, o que geraria danos progressivos ao concreto coqueado;
- (12) Além do ensaio de explosão, avaliar os resultados da análise termogravimétrica sob taxas de aquecimento mais próximas das usadas em equipamentos revestidos com concretos refratários (0,33–0,83 °C/min) ou até mesmo aplicando a mesma curva de secagem praticada nestes equipamentos;
- (13) Estudo comparativo entre os resultados da condutividade térmica, medida pelo método do fio quente, em corpos de prova pré-queimados na temperatura

de medição do ensaio em relação aos previamente tratados em temperaturas mais altas (815 °C);

- (14) Para os concretos fosfatados bi-componentes instalados por projeção pneumática (a seco), em função do teor de aditivo ser controlado manualmente pelo operador do canhão de projeção, é possível ocorrerem variações significativas na quantidade do ligante, prejudicando as propriedades mecânicas do concreto. Portanto, sugere-se estudo complementar para avaliar a influência do operador na qualidade do concreto instalado, assim como meios para evitar a ocorrência de falhas;
- (15) Para aprofundamento da adequação ao uso dos concretos antierosivos classe C instalados em *risers* de FCC, sugere-se também a caracterização de amostras no estado coqueado; e
- (16) Especificamente para as amostras dos concretos PC.3 e PC.4, sugere-se avaliar a ocorrência de densificação por meio da porosidade aparente após queima em temperatura maior que 850 °C e 873 °C, respectivamente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES. **World oil outlook 2015**. Vienna, Austria, p. 56-58, 2015.
- [2] ECONOMOU, A. **Oil price shocks: a measure of the exogenous and endogenous supply shocks of crude oil**. University of Oxford, p. 4, 2016.
- [3] PERISSÉ, J. B. **Evolução do refino de petróleo no Brasil**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil. 2007.
- [4] FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS. **O mercado do petróleo: oferta, refino e preço**. Rio de Janeiro, Brasil. 2012.
- [5] CASTILLERO, J. A. M. et al. **Comparação de desempenho de UFCC's**. Rio de Janeiro, Brasil. 1995.
- [6] JUROWSKI, A. **Revisiting an old friend**. UNITECR 2005. Orlando, USA. 2005.
- [7] RESCO PRODUCTS INC. About us. Disponível em: <<http://www.rescoproducts.com/about.html>>. Acesso em: 29 Janeiro 2017.
- [8] LINCK, E.; SCHLETT, P. E. 60 years of petroleum & petrochemicals industry refractories history. Disponível em: <<http://www.linckrefy.com/assets/60%20Years%20of%20Petroleum%20%20Petrochemical%20Refractories%20History.pdf>>. Acesso em: 29 Janeiro 2017.
- [9] HARBISON-WALKER. Section I: Introduction. In: _____ **Handbook of Refractory Practice**. Moon Township, EUA, p. I-1, 2015.
- [10] KARAKUS, M.; MOORE, R. E. Cathodoluminescence (CL) microscopy application to refractories and slags. **J Minerals & Materials Characterisation & Engineering**, 1, n. 1, p. 11-29, 2002.

- [11] PALTA, N. Adjectives-Vocabulary-2. In: _____ **World Power Made Easy**. New Delli, India: Lotus Books, p. 101, 2007.
- [12] CARNIGLIA, S. C.; BARNA, G. L. Principles, types, properties and applications. In: _____ **Handbook of industrial refractories**. New York, USA: Noyes Publications, 1992.
- [13] ASTM C71. **Standard terminology relating to refractories**. 2012.
- [14] ISO 836. **Terminology for refractories**. 2001.
- [15] ABNT NBR 8826. **Materiais refratários — Terminologia**. 2014.
- [16] SEMLER, C. E. Refractories. In: _____ **Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses**. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, p. 1471-1476, 2006.
- [17] BANERJEE, S. Properties of refractories. Chapter 1. In: _____ **Refractories handbook**. Pittsburgh, USA: CRC Press, p. 1-10, 2004.
- [18] GEIGENMÜLLER, A. et al. Future reserch in refractories: a roadmap approach. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 71-76, 2014.
- [19] ABNT NBR 10237. **Materiais refratários — Classificação**. Rio de Janeiro, Brasil. 2014.
- [20] KREBS, R. Unshaped refractory products, Chapter 11. In: _____ **Refractories handbook**. Pittsburgh, USA: CRC Press, p. 287-333, 2015.
- [21] LANKARD, D. R. Evolution of monolithic refractory technology in the United States, New Developments in Monolithic Refractories. **The American Ceramic Society**, Columbus, USA, 12, n. 1, p. 46-66, 1985.
- [22] KRAUSE, C. Refractories: The hidden industry. **Journal of American Ceramic Society**, p. 52,76, 1987.

- [23] GARBERS-CRAIG, A. M. Presidential address: How cool are refractory materials? **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, 108, p. 1-16, 2005.
- [24] PARR, C.; FRYDA, H.; CH., W. Recent advances in refractories — aluminate binders and calcium aluminate bonded high-performance monolithic castables. **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 113, p. 619-629, 2013.
- [25] BANERJEE, S. Raw Materials, Chapter I. In: _____ **Monolithic refractories - A comprehensive handbook**. Illinois, USA: The American Ceramic Society, World Scientific Publishing, p. 7-46, 1998.
- [26] SEMLER, C. E. Refractories - The world's most important but least known products. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 93, n. 2, p. 34-29, 2014.
- [27] LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145-167, 2001.
- [28] LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. **Refractory castable engineering**. Baden-Baden: Göller Verlag GmbH, 2015.
- [29] HIRATA, T. Refractory raw materials, Chapter III.1. In: _____ **Refractories Handbook**. Tokyo, Japan: The Technical Association of Refractories, p. 289-331, 1998.
- [30] DINGER, D. R.; FUNK, J. E. Particle packing, part III: discrete versus continuous particle sizes. **Interceram**, v. 41, n. 5, p. 332-334, 1992.
- [31] PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. Concreto refratário auto-escoante: metodologia de formulação e correlações entre distribuição granulométrica e reologia. **Cerâmica Industrial**, v. 01, n. 03, p. 7-12, 1996.

- [32] KATAOKA, M. Unshaped/monolithic refractories, Chapter II.2. In: _____ **Refractories Handbook**. Tokyo, Japan: The Technical Association of Refractories, p. 215-267, 1998.
- [33] ASTM C401. **Standard classification of alumina and alumina-silicate castable refractories**. 2012.
- [34] BRIEBACH, A. V. **Transactions British Ceramic Society**, n. 71, p. 153-158, 1972.
- [35] PARKER, K. M.; SHARP, J. H. Refractory calcium aluminate cements. **British Ceramic Transactions Journal**, 81, n. 2, p. 35-42, 1982.
- [36] MONTGOMERY, R. Heat-resisting and refractory concretes, Chapter 4. In: _____ **Advanced Concrete Technology**. Oxford, England: Butterworth-Heinemann, p. 4/1-4/13, 2003.
- [37] MACZURA, G. et al. **Ceram. Sci. Eng. Proc.**, 4, n. 1-2, p. 46-65, 1983.
- [38] NISHIKAWA, A. **Technology of monolithic refractories**. Tokyo, Japan: Plibrico Japan Co. Ltda, 1984.
- [39] NURSE, R. W.; WELCH, J. H.; MAJUMDAR, A. J. **Trans. Brit. Ceram. Soc.**, 64, p. 323, 1965.
- [40] CROWLEY, M. S. Hydrogen-silica reactions in refractories. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 46, n. 7, p. 679-682, 1967.
- [41] GEORGE, C. M. **Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydratation**. Proceedings of 30th Symposium on Refractories Symposium. St. Louis, USA, p. 1-21, 1994.
- [42] CALCIUM aluminate cements in construction: A re-assessment. The Concrete Society. Slough, Reino Unido. 1997.
- [43] ROESEL, R. E.; MACZURA, G.; ROTEHBUHLER, P. T., 31, n. 5, p. 519-523, 1982.

- [44] PARR, C. **Calcium aluminate cement - what happens when things go wrong?** Proceedings of International Conference on Refractories. London, Reino Unido. p. 1-11, 2008.
- [45] ROBSON, T. D. **Refractory concrete**. Detroit, EUA: American Concrete Institute, p. 1-10, 1987.
- [46] SIMONIN, F. et al. **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 2481-2490, 2000.
- [47] ROSTAGNI, C. S. **Verfahung zur darstellung von kitten für zahnarztliche und ähnliche zwecke, bestehend von gemischen von pyrophosphaten des calciums oder bariums mit den pyrophospheten des zinks oder magneiums**. p. 6015, 1878.
- [48] GAYLORD, E. S. Oxyphosphates of zink. **Arch. Dent.**, n. 33, p. 364-380, 1989.
- [49] FLECK, H. Chemistry of oxyphosphates. **Dent Items Interest**, n. 24, p. 906, 1902.
- [50] SCHOENBECK, F. **Process for production of tooth cement**. 897,160, 1908.
- [51] LAVERNIA, C.; SCHOENUNG, J. Calcium phosphate ceramics as bone substitutes. **Ceram. Bull.**, v. 70, n. 1, p. 95-100, 1991.
- [52] MARTIN, R. B. Bone as a ceramic composite material. **Bioceramics**, n. J.F. Shackelford, p. 9, 1999.
- [53] LALLY, T. **Bio-adhesive composition, method for adhering objects to bone**. 6,533,821 B1, 2003.
- [54] POPOVICS, S.; RAJENDRAN, N.; PENKO, M. Rapid hardening cements for repair of concrete. **ACI Mater J.**, n. 84, p. 64-73, 1987.
- [55] EL-JAZAIRI, B. Rapid repair of concrete pavings. **Concrete**, v. 16, n. 9, p. 12-15, 1982.

- [56] HOOD, H. P. **Refractory articles**. 324,332, 1932.
- [57] CAVEN, T. **Refractory article**. 1,949,038, 1934.
- [58] RUSSELL, L. E.; MORGAN, J. D. **Refractory article**. 1,949,038, 1934.
- [59] MORGAN, J. D. **Refractory bonding method**. 387,285, 1940.
- [60] GREGOR, H. H.; REIMER, J. J. **Plastic refractory**. 2,425,152, 1946.
- [61] DUPLIN, V. J. **Refractory mix**. 2,877,125, 1959.
- [62] BELZ, F. W. **Exothermic refractory mixtures for patching melting-furnace linings**. 3,082,104, 1963.
- [63] DESS, J. M. **Structure of chemical refractories**. 632,397, 1963.
- [64] ENOCH, C. R. **Concrete cement composition**. 3,202,520, 1965.
- [65] KINGERY, W. D. **Phosphate bonding in refractories**, p. 1-88. 1950.
- [66] KINGERY, W. D. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. I-III. **J. Am. Ceram. Soc.**, 33, n. 8, p. 239-250, 1950.
- [67] WAGH, A. **Chemically bonded phosphate ceramics - Twenty-first century materials with diverse applications**. Argonne, EUA: Elsevier, 2004.
- [68] MA, W.; BROWN, P. W. Mechanisms of reaction of hydratable aluminas. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 2, p. 453-456, 1999.
- [69] LUZ, A. P.; GOMES, D. T.; PANDOLFELLI, V. C. High-Alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects. **Ceramics International**, v. 41, p. 9041-9050, 2015.
- [70] CHISTYAKOVA, A. A. et al. Aluminophosphate Binder. **IZK Akad Nauk SSSR**, 9, p. 1333-38, 1969.

- [71] CASSIDY, J. E. Phosphate bonding then and now. **Ceramic Bulletin**, 56, p. 640-3, 1977.
- [72] RASHKOVAN, I. L.; KUZ'MINSKAYA, L. N.; KOPEIKIN, V. A. Thermal transformations in the aluminophosphate bonding agent. **Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.**, 3, p. 541-49, 1966.
- [73] O'HARA, M. J.; DUGAAND, J. J.; SHEETS JR., H. D. Studies in phosphate bonding. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 7, p. 590-595, 1972.
- [74] KALYONCU, R. S. **Chemically bonded refractories – A review of the state of the art**. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, p. 1-20, 1982.
- [75] JOHNSON, A. L.; NORTON, F. H. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 24, n. 64, 1941.
- [76] LYON, J. E.; FOX, T. U.; LYONS, J. W. An inhibited phosphoric acid for use in high-alumina refractories. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 45, p. 661-665, 1996.
- [77] BERAK, J. **Roczniki Chem.**, v. 32, n. 19, 1958.
- [78] GREENWOOD, R.; KENDALL, K. Effect of ionic strength on the adsorption of cationic polyelectrolytes onto alumina studied using electroacoustic measurements. **Powder Technol.**, v. 113, p. 148-157, 2000.
- [79] SHIN, Y. J.; SU, C. C.; SHEN, Y. H. Dispersion of aqueous nano-sized alumina suspensions using cationic polyelectrolyte. **Mater. Res. Bull.**, v. 41, p. 1964-1971, 2006.
- [80] LOPES, S. J. S. et al. Self-flowing high-alumina phosphate-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 43, p. 6239-6249, 2017.
- [81] CHVATAL, T. The refractory bonding agent "embix" - Aluminium-chromium-phosphate. **SprehsaalKeram. GlasEmailSilik.**, 99, n. 20, p. 903-11, 1966.

- [82] HEROLD, P. G.; BURST, J. F. Use of metaphosphates in refractory mortar. **Univ. Mo. Sch. Mines Metall. Bull, Tech. Ser.**, 2, n. 18, p. 1-34, 1947.
- [83] CASSIDY, J. E. **Cold setting compositions**. 1,386,518, 1973.
- [84] CASSIDY, J. E.; SCHOFIELD, B. **Binder for refractory aggregate**. 1,426,459, 1974.
- [85] GILHAM-DAYTON, P. A. Phosphate bonding of refractory materials. **Trans. Brit. Ceram. Soc.**, 62, n. 11, p. 895-904, 1963.
- [86] DIEHL, K. **Solid binder for fire proof substances**. 2,412,474, 1974.
- [87] CROWLEY, M. S. Refractory applications in refineries and circulating fluid bed combustors, Chapter 14. In: _____ **Refractories handbook**. Pittsburgh, USA: CRC Press, p. 395-414, 2004.
- [88] PETROBRAS N-1728. **Concretos refratários**. Rio de Janeiro. 2015.
- [89] ISO 12677. **Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence (XRF) — Fused cast-bead method**. 2011.
- [90] ASTM C830. **Standard test methods for apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure**. 2000.
- [91] ASTM C1445. **Standard Test Method for Measuring Consistency of Castable Refractory Using a Flow Table**. 2013.
- [92] ASTM C1446. **Standard Test Method for Measuring Consistency of Self-Flowing Castable Refractories**. 2011.
- [93] ABNT NBR 13320. **Materiais refratários — Determinação da fluidez de concretos refratários convencionais e concretos de fluência livre**. 2012.

- [94] ABNT NBR 8385. **Materiais refratários não conformados — Determinação da variação linear dimensional permanente.** 2013.
- [95] ASTM C133. **Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories.** 1997.
- [96] ASTM C583. **Standard Test Method for Modulus of Rupture of Refractory Materials at Elevated Temperatures.** 2015.
- [97] ASTM C704/C704M. **Standard test method for abrasion resistance of refractory materials at room temperature.** 2015.
- [98] CROWLEY, M. S. Influence of particle size on erosion resistance of refractory concretes. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 48, n. 7, p. 707-710, 1969.
- [99] ABNT NBR 13185. **Materiais refratários densos — Determinação da resistência à erosão à temperatura ambiente.** 1999.
- [100] ASTM C1171. **Standard test method for quantitatively measuring the effect of thermal shock and thermal cycling on refractories.** 2016.
- [101] ASTM C1198. **Standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio for advanced ceramics by sonic resonance.** 2013.
- [102] ISO 1893. **Refractory products — Determination of refractoriness under load — Differential method with rising temperature.** 2007.
- [103] LUZ, A. P.; GOMES, D. T.; PANDOLFELLI, V. C. Maximum working temperature of refractory castables: do we really know how to evaluate it? **Ceramics International**, v. 43, p. 9077–9083, 2017.
- [104] ISO 8894-2. **Refractory materials — Determination of thermal conductivity — Part 2: Hot-wire method (parallel).** 2007.

- [105] ASTM C680. **Standard practice for estimate of the heat gain or loss and the surface temperatures of insulated flat, cylindrical, and spherical systems by use of computer programs.** 2010.
- [106] ASTM C1161. **Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature.** 2013.
- [107] RAO, Y. K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. **Metallurgical Transactions**, v. 2, p. 1439-1447, 1971.
- [108] BRILL-EDWARDS, H.; DANIELL, B. L.; SAMUEL, R. L. **J. Iron Steel Inst.**, p. 361-368, 1965.
- [109] CHIEN, Y. T.; KO, Y.-C. Causes of refractory disintegration in a carbon monoxide environment. **The American Ceramic Society Bulletin**, v. 62, n. 7, p. 779-786, 1983.
- [110] CROWLEY, M. S. Hydrogen silica reactions in refractories -- Part II. **Ceramic Bulletin**, v. 49, n. 5, p. 527-530, 1970.
- [111] SCHACHT, C. A. **Refractory linings: thermomechanical design and applications.** Nova York: Mencil Dekker, Inc, p. 307-334, 1995.
- [112] API RP 571. **Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining industry.** 2011.
- [113] CROWLEY, M. S.; SCHACHT, C. A. **A comparison of the thermo-mechanical properties of "as installed" vs "coked filled" refractories for fluid catalytic cracking units.** UNITECR. New Orleans, EUA, p. 1643-1652, 1997.
- [114] BROSANAN, D. A. Alumina-silica brick, Chapter 4. In: _____ **Refractories Handbook.** Pittsburgh, EUA: CRC Press, p. 79-107, 2004.
- [115] KENT, C. H. Thermal stress in thin-walled cylinders. **Trans. ASME**, p. 167-180, 1931.

- [116] ASTM C201. **Standard test method for thermal conductivity of refractories**. 2013.
- [117] API PB 935. **Thermal conductivity measurement study of refractory castables**. 1999.
- [118] BRUGGEMAN, D. A. G. Calculation of various physics constants in hererogenous substances. I. Dielectricity constants and conductivity os mixed bodies from isotropic substances. **Annalen der Physik**, v. 416, n. 7, p. 636-64, 1935.
- [119] GOMES, D. T.; MERCER, W. B.; GOBBO, L. H. R. M. **Consolidação dos testes de aderência do thermbond em concretos de alta alumina e concretos antierosivos cl. C coqueados**. PETROBRAS, VIII REFRAT. Rio de Janeiro, 2011.
- [120] LUZ, A. P. et al. Monoaluminum phosphate-bonded refractory castables for petrochemical application. **Ceramics International**, v. 42, p. 8331–8337, 2016.
- [121] LUZ, A. P. et al. Thermal schock damage evaluation of refractory castables via hot elastic modulus measurements. **Ceramics International**, v. 39, p. 6189-6197, 2013.
- [122] AKIYOSHI, M. M. et al. Condutividade térmica e sua correlação com a temperatura e a massa específica volumétrica de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos. **Cerâmica**, v. 47, n. 301, p. 19-27, 2001.

APÊNDICE A

Neste apêndice serão apresentadas as memórias de cálculo referentes ao perfil térmico resultante das condições operacionais, ambientais e das propriedades dos respectivos revestimentos refratários. Os cálculos foram realizados conforme os procedimentos da norma ASTM C680 [105]. Nos casos em que a condutividade térmica do concreto não foi medida na faixa de temperatura de serviço, foram assumidos os resultados estimados conforme proposto por *Akioishi et al* [122].

A.1 Concreto Denso de Alta Alumina - RF.1

A.1.1. Condições de Contorno

Condição 1	Inverno, Baixa carga
Condição 2	Verão, Plena carga

Costado

Material	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.432
Espessura (mm)	16
Emissividade	0,9

1ª Camada Refratário

Material	Concreto Isolante
Espessura (mm)	114

2ª Camada Refratário

Material	RF.1
Espessura (mm)	114

Curvas de Condutividade Térmica

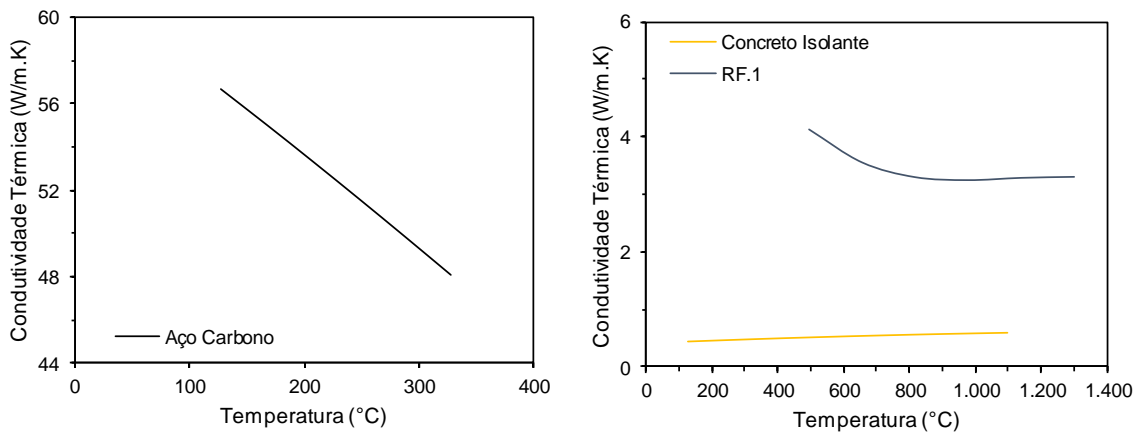


Figura A.1 Curvas de condutividade térmica (RF.1).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)

Velocidade do Vento (m/s)

Condição 1

4

zero

Condição 2

35

zero

Condições Operacionais

Temperatura de Operação (°C)

Condição 1

1.000

Condição 2

1.250

A.1.2. Resultados

Radiação (Costado-Ambiente)

q_{rad} (W/m²)

Temperatura Externa do Costado (°C)

Condição 1

1.872

181

Condição 2

2.730

227

Convecção Forçada (Costado-Ambiente)

$q_{\text{conv},f}$ (W/m²)

$h_{\text{conv},f}$ (W/m².K)

Nusselt, $Nu_{f,D}$

Reynolds, Re_D

Diâmetro Característico, D_c (m)

Temperatura de filme (°C)

Viscosidade Cinemática, ν (m²/s)

Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)

Prandtl, Pr

Condição 1

0

0

0,00

0

2,432

93

2,27E-05

0,031

0,693

Condição 2

0

0

0,00

0

2,432

131

2,71E-05

0,034

0,687

Convecção Natural (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
Geometria/Posição	Cilíndrico horizontal	Cilíndrico horizontal
$q_{conv,n}$ (W/m ²)	1.124	1.174
$h_{conv,n}$ (W/m ² .K)	6,34	6,12
Nusselt, $Nu_{n,D}$	494,3	435,8
Rayleigh, Ra_D	9,423E+10	6,416E+10
Aceleração da gravidade, g (m/s ²)	9,81	9,81
Temperatura de filme (°C)	93	131
Coef. de Expansão Volumétrica, β (1/K)	2,734E-03	2,475E-03
Massa Específica, ρ (kg/m ³)	0,966	0,874
Calor Específico, c_p (J/kg.K)	1.010	1.015
Viscosidade Cinemática, ν (m ² /s)	2,267E-05	2,714E-05
Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)	0,031	0,034
Prandtl, Pr	0,693	0,687
Convecção Combinada (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
q_{conv} (W/m ²)	1.124	1.174
h_{conv} (W/m ² .K)	6,34	6,12
Nusselt, Nu_D	494,3	435,8
Σ Radiação + Convecção (W/m²)	2.996	3.904
Condução	Condição 1	Condição 2
$q_{cond,ext}$ (W/m ²)	2.996	3.904
$q_{cond,ext} \cdot f_{ext}$ (W/m)	3.643	4.747
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	54,4	52,5
$k_{1^a \text{ camada, ef}}$ (W/m.K)	0,526	0,545
$k_{2^a \text{ camada, ef}}$ (W/m.K)	3,201	3,448
Temperatura Externa (°C)	181	227
Temperatura Interna do Costado (°C)	182	228
Temperatura Interna da 1ª Camada (°C)	874	1.097
Temperatura Interna da 2ª Camada (°C)	1.000	1.250

A.2 Concreto Denso de Alta Alumina - PC.1

A.2.1. Condições de Contorno

Condição 1

Inverno, Baixa carga

Condição 2

Verão, Plena carga

Costado

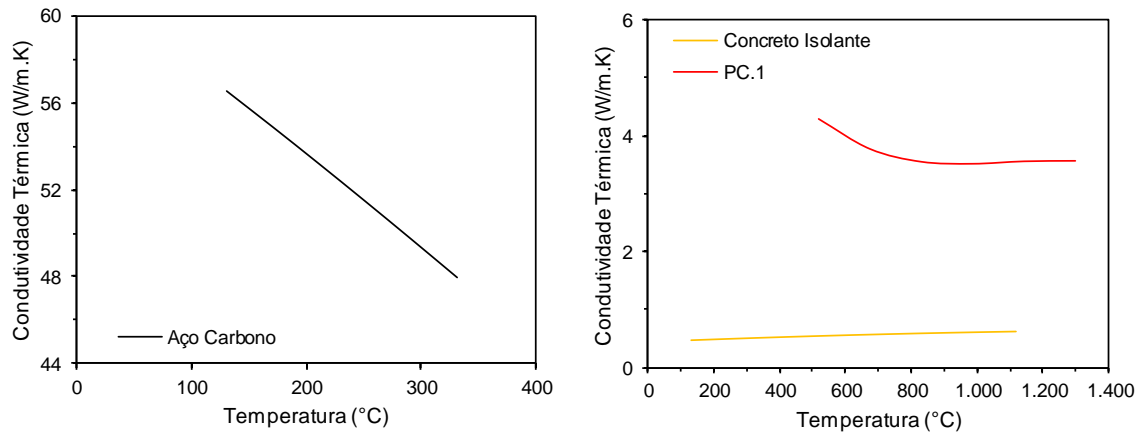
Material	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.432
Espessura (mm)	16
Emissividade	0,9

1ª Camada Refratário

Material	Concreto Isolante
Espessura (mm)	114

2ª Camada Refratário

Material	PC.1
Espessura (mm)	114

Curvas de Condutividade Térmica**Figura A.2** Curvas de condutividade térmica (PC.1).**Condições Ambientais**

Temperatura Ambiente (°C)	Condição 1	Condição 2
Velocidade do Vento (m/s)	4	35
	zero	zero

Condições Operacionais

Temperatura de Operação (°C)	Condição 1	Condição 2
	1.000	1.250

A.2.2. Resultados**Radiação (Costado-Ambiente)**

q_{rad} (W/m ²)	Condição 1	Condição 2
Temperatura Externa do Costado (°C)	1.918	2.805
	184	230

Convecção Forçada (Costado-Ambiente)

	Condição 1	Condição 2
$q_{\text{conv},f}$ (W/m ²)	0	0
$h_{\text{conv},f}$ (W/m ² .K)	0	0
Nusselt, $Nu_{f,D}$	0,00	0,00
Reynolds, Re_D	0	0
Diâmetro Característico, D_c (m)	2,432	2,432
Temperatura de filme (°C)	94	132
Viscosidade Cinemática, ν (m ² /s)	2,28E-05	2,73E-05
Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)	0,031	0,034
Prandtl, Pr	0,693	0,687

Convecção Natural (Costado-Ambiente)

	Condição 1	Condição 2
Geometria/Posição	Cilíndrico horizontal	Cilíndrico horizontal
$q_{\text{conv},n}$ (W/m ²)	1.141	1.195
$h_{\text{conv},n}$ (W/m ² .K)	6,36	6,13
Nusselt, $Nu_{n,D}$	494,0	435,5
Rayleigh, Ra_D	9,406E+10	6,405E+10
Aceleração da gravidade, g (m/s ²)	9,81	9,81
Temperatura de filme (°C)	94	132
Coef. de Expansão Volumétrica, β (1/K)	2,726E-03	2,466E-03
Massa Específica, ρ (kg/m ³)	0,963	0,871
Calor Específico, c_p (J/kg.K)	1.010	1.015
Viscosidade Cinemática, ν (m ² /s)	2,280E-05	2,731E-05
Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)	0,031	0,034
Prandtl, Pr	0,693	0,687

Convecção Combinada (Costado-Ambiente)

	Condição 1	Condição 2
q_{conv} (W/m ²)	1.141	1.195
h_{conv} (W/m ² .K)	6,36	6,13
Nusselt, Nu_D	494,0	435,5

 Σ Radiação + Convecção (W/m²)

	3.059	4.000
--	-------	-------

Condução

	Condição 1	Condição 2
$q_{\text{cond},\text{ext}}$ (W/m ²)	3.059	4.000
$q_{\text{cond},\text{ext}} \cdot \Gamma_{\text{ext}}$ (W/m)	3.720	4.864
$k_{\text{costado},\text{ef}}$ (W/m.K)	54,3	52,4
$k_{1^{\text{a}}\text{ camada},\text{ef}}$ (W/m.K)	0,527	0,547
$k_{2^{\text{a}}\text{ camada},\text{ef}}$ (W/m.K)	3,717	4,116
Temperatura Externa (°C)	184	230

Temperatura Interna do Costado (°C)	184	231
Temperatura Interna da 1ª Camada (°C)	889	1.119
Temperatura Interna da 2ª Camada (°C)	1.000	1.250

A.3 Concreto Denso de Alta Alumina - PC.2

A.3.1. Condições de Contorno

Condição 1

Inverno, Baixa carga

Condição 2

Verão, Plena carga

Costado

Material

Aço Carbono

Diâmetro Externo do Costado (mm)

2.432

Espessura (mm)

16

Emissividade

0,9

1ª Camada Refratário

Material

Concreto Isolante

Espessura (mm)

114

2ª Camada Refratário

Material

PC.2

Espessura (mm)

114

Curvas de Condutividade Térmica

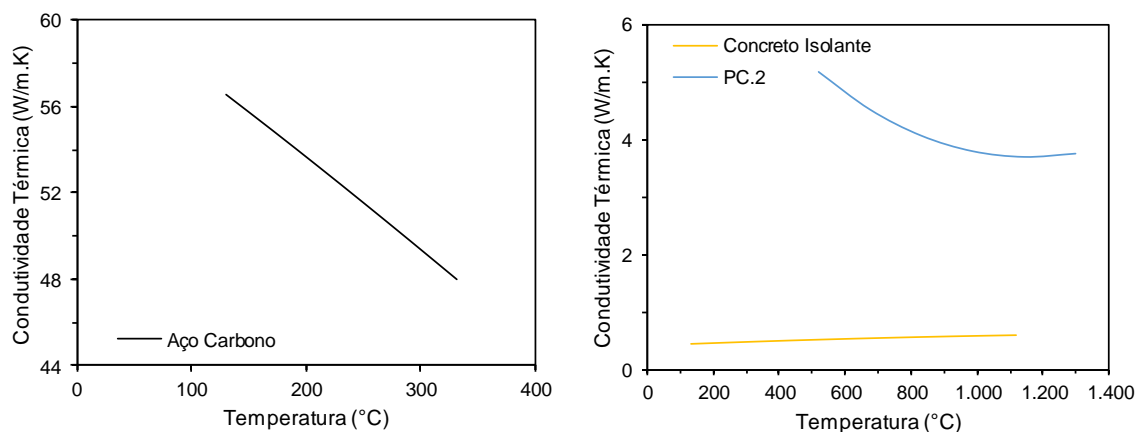


Figura A.3 Curvas de condutividade térmica (PC.2).

Condições Ambientais	Condição 1	Condição 2
Temperatura Ambiente (°C)	4	35
Velocidade do Vento (m/s)	zero	zero
Condições Operacionais	Condição 1	Condição 2
Temperatura de Operação (°C)	1.000	1.250
A.3.2. Resultados		
Radiação (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
q_{rad} (W/m ²)	1.931	2.801
Temperatura Externa do Costado (°C)	184	230
Convecção Forçada (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
$q_{\text{conv,f}}$ (W/m ²)	0	0
$h_{\text{conv,f}}$ (W/m ² .K)	0	0
Nusselt, $Nu_{f,D}$	0,00	0,00
Reynolds, Re_D	0	0
Diâmetro Característico, D_c (m)	2,432	2,432
Temperatura de filme (°C)	94	132
Viscosidade Cinemática, ν (m ² /s)	2,28E-05	2,73E-05
Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)	0,031	0,034
Prandtl, Pr	0,693	0,687
Convecção Natural (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
Geometria/Posição	Cilíndrico horizontal	Cilíndrico horizontal
$q_{\text{conv,n}}$ (W/m ²)	1.147	1.193
$h_{\text{conv,n}}$ (W/m ² .K)	6,36	6,13
Nusselt, $Nu_{n,D}$	493,9	435,5
Rayleigh, Ra_D	9,401E+10	6,406E+10
Aceleração da gravidade, g (m/s ²)	9,81	9,81
Temperatura de filme (°C)	94	132
Coef. de Expansão Volumétrica, β (1/K)	2,723E-03	2,466E-03
Massa Específica, ρ (kg/m ³)	0,962	0,871
Calor Específico, c_p (J/kg.K)	1.010	1.015
Viscosidade Cinemática, ν (m ² /s)	2,284E-05	2,730E-05
Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)	0,031	0,034
Prandtl, Pr	0,693	0,687

Convecção Combinada (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
q_{conv} (W/m ²)	1.147	1.193
h_{conv} (W/m ² .K)	6,36	6,13
Nusselt, Nu_D	493,9	435,5
Σ Radiação + Convecção (W/m²)	3.078	3.994
Condução	Condição 1	Condição 2
$q_{\text{cond.ext}}$ (W/m ²)	3.078	3.994
$q_{\text{cond.ext}} \cdot \Gamma_{\text{ext}}$ (W/m)	3.743	4.857
$k_{\text{costado, ef}}$ (W/m.K)	54,3	52,4
$k_{1^{\text{a}} \text{ camada, ef}}$ (W/m.K)	0,527	0,547
$k_{2^{\text{a}} \text{ camada, ef}}$ (W/m.K)	3,899	4,069
Temperatura Externa (°C)	184	230
Temperatura Interna do Costado (°C)	185	231
Temperatura Interna da 1ª Camada (°C)	894	1.118
Temperatura Interna da 2ª Camada (°C)	1.000	1.250

A.4 Concreto Denso de Alta Alumina - PC.3

A.4.1. Condições de Contorno

Condição 1

Inverno, Baixa carga

Condição 2

Verão, Plena carga

Costado

Material

Aço Carbono

Diâmetro Externo do Costado (mm)

2.432

Espessura (mm)

16

Emissividade

0,9

1ª Camada Refratário

Material

Concreto Isolante

Espessura (mm)

114

2ª Camada Refratário

Material

PC.3

Espessura (mm)

114

Curvas de Condutividade Térmica

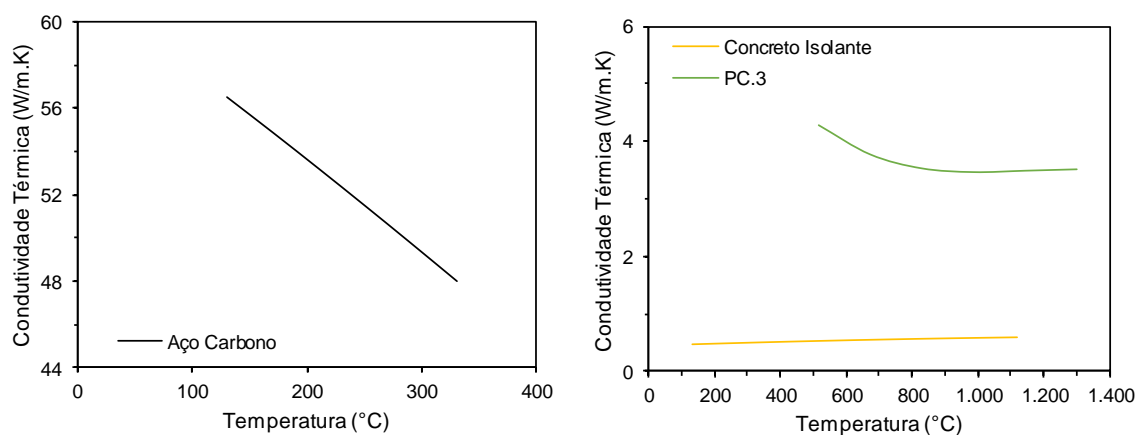


Figura A.4 Curvas de condutividade térmica (PC.3).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)

Velocidade do Vento (m/s)

Condição 1

4

zero

Condição 2

35

zero

Condições Operacionais

Temperatura de Operação (°C)

Condição 1

1.000

Condição 2

1.250

A.4.2. Resultados

Radiação (Costado-Ambiente)

q_{rad} (W/m²)

Temperatura Externa do Costado (°C)

Condição 1

1.915

183

Condição 2

2.806

230

Convecção Forçada (Costado-Ambiente)

$q_{\text{conv},f}$ (W/m²)

$h_{\text{conv},f}$ (W/m².K)

Nusselt, $Nu_{f,D}$

Reynolds, Re_D

Diâmetro Característico, D_c (m)

Temperatura de filme (°C)

Viscosidade Cinemática, ν (m²/s)

Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)

Prandtl, Pr

Condição 1

0

0

0,00

0

2,432

94

2,28E-05

0,031

0,693

Condição 2

0

0

0,00

0

2,432

132

2,73E-05

0,034

0,687

Convecção Natural (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
Geometria/Posição	Cilíndrico horizontal	Cilíndrico horizontal
$q_{conv,n}$ (W/m ²)	1.140	1.195
$h_{conv,n}$ (W/m ² .K)	6,36	6,13
Nusselt, $Nu_{n,D}$	494,0	435,5
Rayleigh, Ra_D	9,407E+10	6,405E+10
Aceleração da gravidade, g (m/s ²)	9,81	9,81
Temperatura de filme (°C)	94	132
Coef. de Expansão Volumétrica, β (1/K)	2,726E-03	2,466E-03
Massa Específica, ρ (kg/m ³)	0,963	0,871
Calor Específico, c_p (J/kg.K)	1.010	1.015
Viscosidade Cinemática, ν (m ² /s)	2,280E-05	2,731E-05
Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)	0,031	0,034
Prandtl, Pr	0,693	0,687
Convecção Combinada (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
q_{conv} (W/m ²)	1.140	1.195
h_{conv} (W/m ² .K)	6,36	6,13
Nusselt, Nu_D	494,0	435,5
Σ Radiação + Convecção (W/m²)	3.055	4.000
Condução	Condição 1	Condição 2
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	3.055	4.000
$q_{cond.ext} \cdot f_{ext}$ (W/m)	3.715	4.864
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	54,3	52,4
$k_{1^a\ camada, ef}$ (W/m.K)	0,527	0,547
$k_{2^a\ camada, ef}$ (W/m.K)	3,678	4,117
Temperatura Externa (°C)	183	230
Temperatura Interna do Costado (°C)	184	231
Temperatura Interna da 1ª Camada (°C)	888	1.119
Temperatura Interna da 2ª Camada (°C)	1.000	1.250

A.5 Avaliação das Condições Limite para Concretos Densos de Alta Alumina

A.5.1. Condições de Contorno

Condição 1

Limite de Condensação Ácida

Condição 2

Limite de Sulfetação

Costado

Material	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.432
Espessura (mm)	16
Emissividade	0,9

1ª Camada Refratário

Material	Concreto Isolante
Espessura (mm)	114

2ª Camada Refratário

Material	Condição 1	Condição 2
Espessura (mm)	Limite de Cond. Ácida	Limite de Sulfetação
	114	

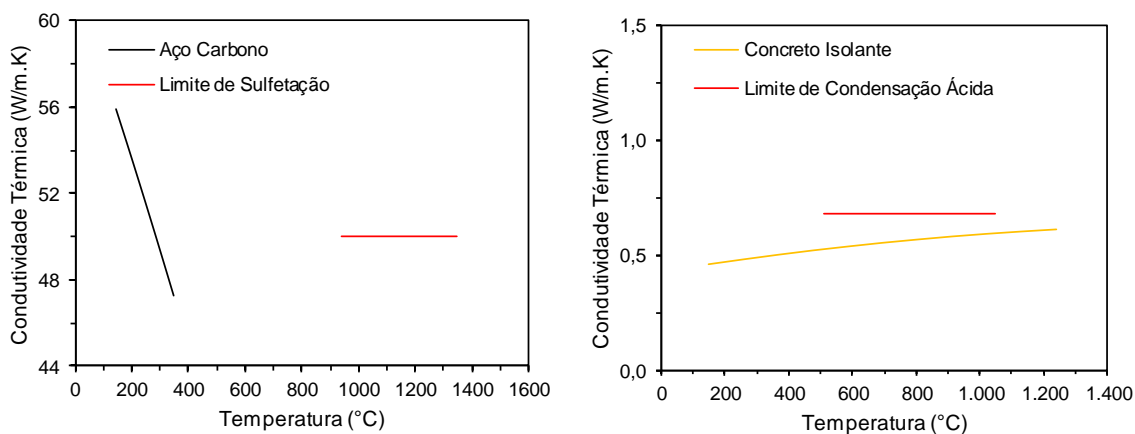
Curvas de Condutividade Térmica

Figura A.5 Curvas de condutividade térmica para condições limite de uso do concreto denso de alta alumina.

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)	Condição 1	Condição 2
Velocidade do vento (m/s)	4	35
	zero	zero

Condições Operacionais

Temperatura de Operação (°C)	Condição 1	Condição 2
	1.000	1.250

A.5.2. Resultados**Radiação (Costado-Ambiente)**

q_{rad} (W/m ²)	Condição 1	Condição 2
Temperatura Externa do Costado (°C)	1.149	3.228
	137	245

Convecção Forçada (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
$q_{conv,f}$ (W/m ²)	0	0
$h_{conv,f}$ (W/m ² .K)	0	0
Nusselt, $Nu_{f,D}$	0,00	0,00
Reynolds, Re_D	0	0
Diâmetro Característico, D_c (m)	2,432	2,432
Temperatura de filme (°C)	71	140
Viscosidade Cinemática, ν (m ² /s)	2,03E-05	2,83E-05
Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)	0,030	0,035
Prandtl, Pr	0,697	0,686
Convecção Natural (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
Geometria/Posição	Cilíndrico horizontal	Cilíndrico horizontal
$q_{conv,n}$ (W/m ²)	803	1.307
$h_{conv,n}$ (W/m ² .K)	6,02	6,21
Nusselt, $Nu_{n,D}$	495,2	433,8
Rayleigh, Ra_D	9,450E+10	6,331E+10
Aceleração da gravidade, g (m/s ²)	9,81	9,81
Temperatura de filme (°C)	71	140
Coef. de Expansão Volumétrica, β (1/K)	2,908E-03	2,419E-03
Massa Específica, ρ (kg/m ³)	1,027	0,855
Calor Específico, c_p (J/kg.K)	1.008	1.016
Viscosidade Cinemática, ν (m ² /s)	2,030E-05	2,827E-05
Condutividade Térmica, k_{ar} (W/m.K)	0,030	0,035
Prandtl, Pr	0,697	0,686
Convecção Combinada (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2
q_{conv} (W/m ²)	803	1.307
h_{conv} (W/m ² .K)	6,02	6,21
Nusselt, Nu_D	495,2	433,8
Σ Radiação + Convecção (W/m²)	1.952	4.535
Condução	Condição 1	Condição 2
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	1.952	4.535
$q_{cond.ext} \cdot f_{ext}$ (W/m)	2.373	5.514
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	56,2	51,7
$k_{1^a \text{ camada, ef}}$ (W/m.K)	0,500	0,555
$k_{2^a \text{ camada, ef}}$ (W/m.K)	0,677	50,000
Temperatura Externa (°C)	137	245

Temperatura Interna do Costado (°C)	138	247
Temperatura Interna da 1ª Camada (°C)	611	1.238
Temperatura Interna da 2ª Camada (°C)	1.000	1.250

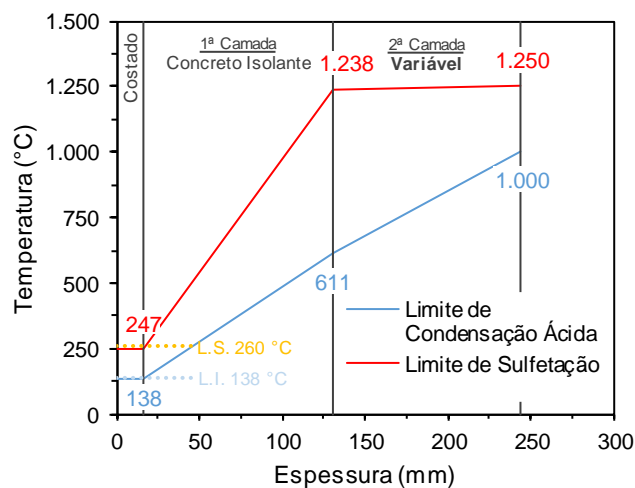


Figura A.6 Perfil térmico para condições limite de uso do concreto denso de alta alumina.

A.6 Concreto Antierosivo Classe C - RF.2

A.6.1. Condições de Contorno

Condição 1	Topo, Verão, Plena carga
Condição 2	Mediana, Verão, Plena carga
Condição 3	Fundo, Verão, Plena carga

Costado

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Aço Carbono	Aço Carbono	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.130	1.875	1.425
Espessura (mm)	25	12,5	12,5
Emissividade	0,9	0,9	0,9

Concreto (Camada Única)

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	RF.2, Coqueado, 4%-p Agulha		
Espessura (mm)	150	150	150

Curvas de Condutividade Térmica

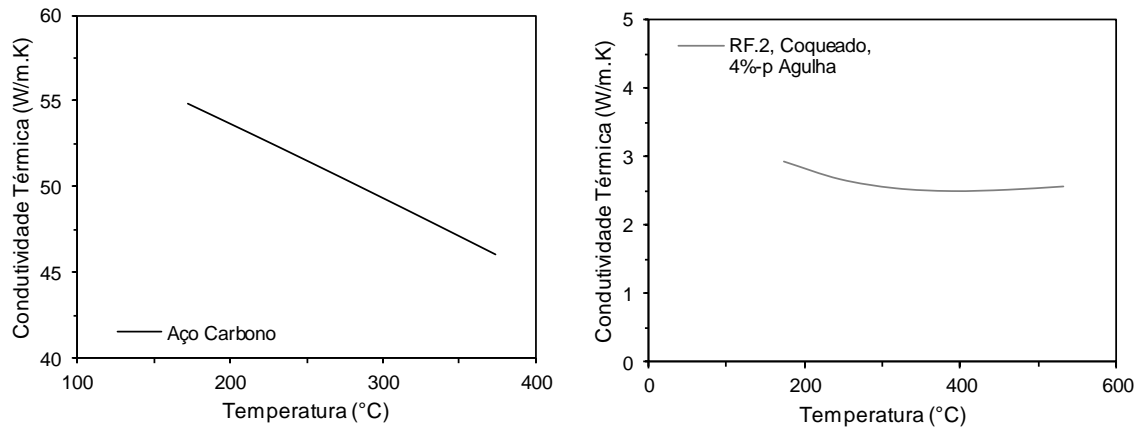


Figura A.7 Curvas de condutividade térmica (RF.2, Coqueado e Agulhado).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)	40
Coef. de Troca Térmica Externa (W/m ² .K)	22,7

Condições Operacionais

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura de Operação (°C)	560	650	740
Coef. de Troca Térmica Interna (W/m ² .K)	198,7	198,7	198,7

A.6.2. Resultados

Troca Térmica Externa (Costado-Ambiente)

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
q_{ext} (W/m ²)	4.483	5.270	5.922
Temperatura Externa do Costado (°C)	237	272	301

Troca Térmica Interna (Meio-Concreto)

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
q_{int} (W/m ²)	6.278	7.285	8.330
Temperatura Interna do Concreto (°C)	533	618	701

Condução

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	4.483	5.270	5.922
$q_{cond.ext} \cdot r_{ext}$ (W/m)	4.774	4.940	4.220
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	52,0	50,5	49,3
$k_{concreto, ef}$ (W/m.K)	2,535	2,538	2,551
Temperatura Externa (°C)	237	272	301
Temperatura Interna do Costado (°C)	240	273	302
Temperatura Interna do Concreto (°C)	533	618	701

A.7 Concreto Antierosivo Classe C - RF.2 (3/4 da Espessura)

A.7.1. Condições de Contorno

Condição 1	Topo, Verão, Plena carga, 3/4 da Espessura
Condição 2	Mediana, Verão, Plena carga, 3/4 da Espessura
Condição 3	Fundo, Verão, Plena carga, 3/4 da Espessura

Costado

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Aço Carbono	Aço Carbono	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.130	1.875	1.425
Espessura (mm)	25	12,5	12,5
Emissividade	0,9	0,9	0,9

Concreto (Camada Única)

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	RF.2, Coqueado, 4%-p Agulha		
Espessura (mm)	112,5	112,5	112,5

Curvas de Condutividade Térmica

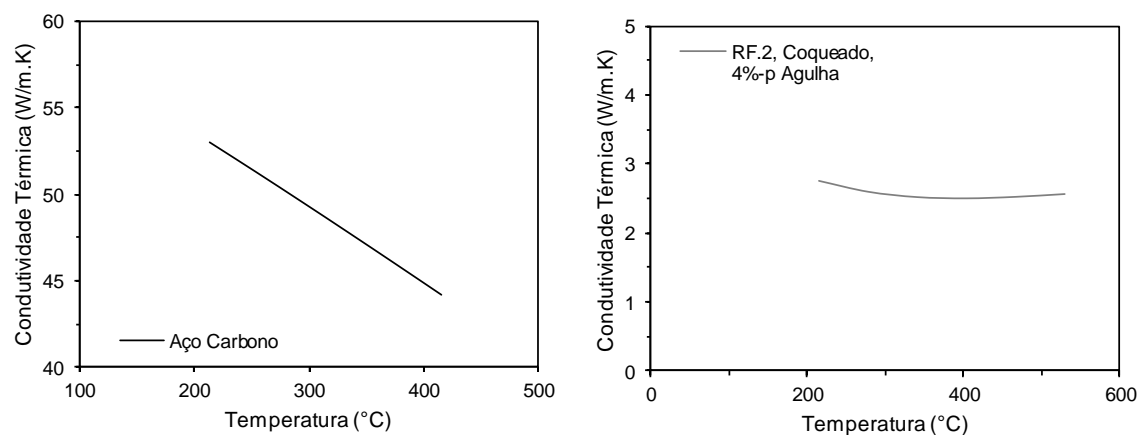


Figura A.8 Curvas de condutividade térmica (RF.2, Coqueado e Agulhado).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)	40
Coef. de Troca Térmica Externa (W/m ² .K)	22,7

Condições Operacionais

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura de Operação (°C)	560	650	740
Coef. de Troca Térmica Interna (W/m ² .K)	198,7	198,7	198,7

A.7.2. Resultados

Troca Térmica Externa (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
q_{ext} (W/m ²)	5.268	6.217	7.049
Temperatura Externa do Costado (°C)	272	314	351
Troca Térmica Interna (Meio-Concreto)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
q_{int} (W/m ²)	7.163	8.316	9.569
Temperatura Interna do Concreto (°C)	530	614	697
Condução	Condição 1	Condição 2	Condição 3
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	5.268	6.217	7.049
$q_{cond.ext} \cdot f_{ext}$ (W/m)	5.611	5.829	5.022
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	50,5	48,7	47,1
$k_{concreto, ef}$ (W/m.K)	2,521	2,533	2,554
Temperatura Externa (°C)	272	314	351
Temperatura Interna do Costado (°C)	275	315	352
Temperatura Interna do Concreto (°C)	530	614	697

A.8 Concreto Antierosivo Classe C - PC.4

A.8.1. Condições de Contorno

Condição 1	Topo, Verão, Plena carga
Condição 2	Mediana, Verão, Plena carga
Condição 3	Fundo, Verão, Plena carga

Costado	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Aço Carbono	Aço Carbono	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.130	1.875	1.425
Espessura (mm)	25	12,5	12,5
Emissividade	0,9	0,9	0,9
Concreto (Camada Única)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	PC.4, Coqueado, 4%-p Agulha		
Espessura (mm)	150	150	150

Curvas de Condutividade Térmica

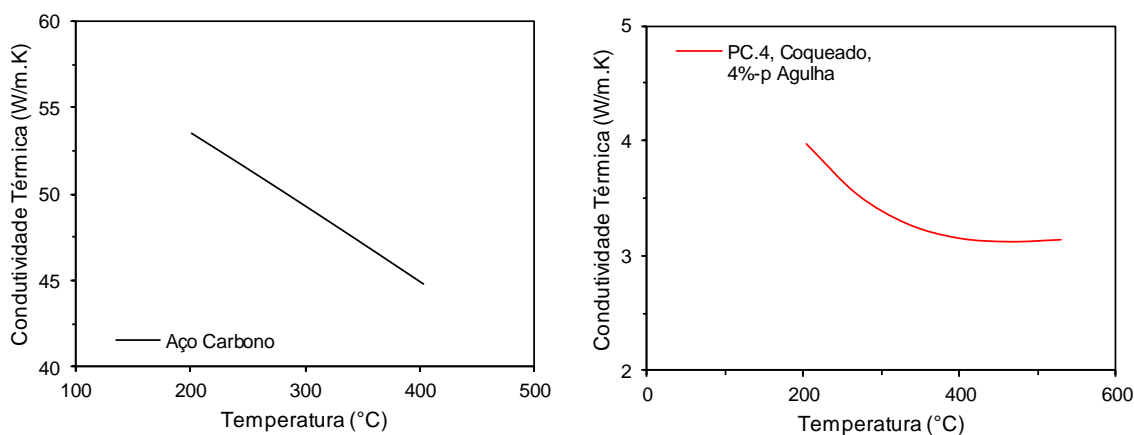


Figura A.9 Curvas de condutividade térmica (PC.4, Coqueado e Agulhado).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)	40
Coef. de Troca Térmica Externa (W/m ² .K)	22,7

Condições Operacionais

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura de Operação (°C)	560	650	740
Coef. de Troca Térmica Interna (W/m ² .K)	198,7	198,7	198,7

A.8.2. Resultados

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Troca Térmica Externa (Costado-Ambiente)			
q_{ext} (W/m ²)	5.093	5.943	6.647
Temperatura Externa do Costado (°C)	264	302	333
Troca Térmica Interna (Meio-Concreto)			
q_{int} (W/m ²)	6.970	8.024	9.135
Temperatura Interna do Concreto (°C)	529	614	697
Condução			
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	5.093	5.943	6.647
$Q_{cond.ext.Γext}$ (W/m)	5.425	5.572	4.736
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	50,8	49,2	47,9
$k_{concreto, ef}$ (W/m.K)	3,220	3,175	3,154
Temperatura Externa (°C)	264	302	333
Temperatura Interna do Costado (°C)	267	303	335
Temperatura Interna do Concreto (°C)	529	614	697

A.9 Concreto Antierosivo Classe C - PC.4 (3/4 da Espessura)

A.9.1. Condições de Contorno

Condição 1	Topo, Verão, Plena carga, 3/4 da Espessura
Condição 2	Mediana, Verão, Plena carga, 3/4 da Espessura
Condição 3	Fundo, Verão, Plena carga, 3/4 da Espessura

Costado

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Aço Carbono	Aço Carbono	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.130	1.875	1.425
Espessura (mm)	25	12,5	12,5
Emissividade		0,9	

Concreto (Camada Única)

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	PC.4, Coqueado, 4%-p Agulha		
Espessura (mm)	112,5	112,5	112,5

Curvas de Condutividade Térmica

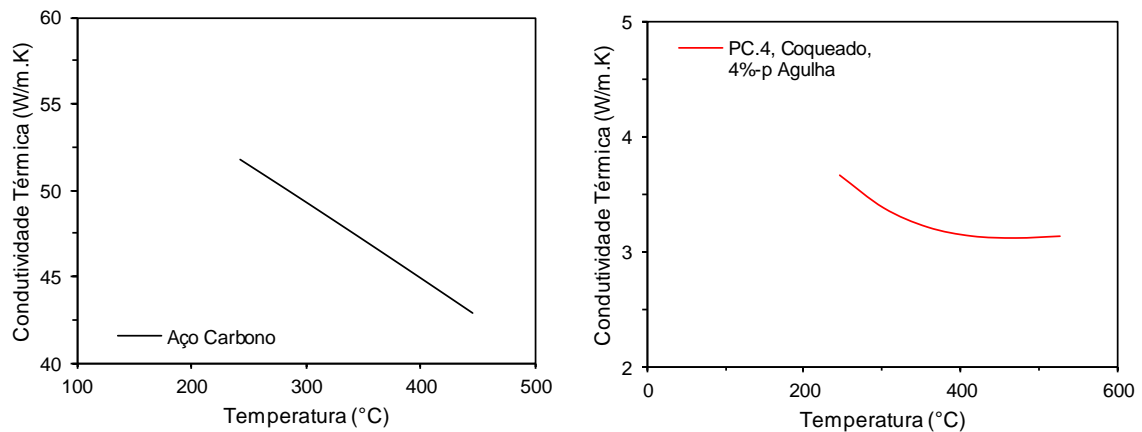


Figura A.10 Curvas de condutividade térmica (PC.4, Coqueado e Agulhado).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)	40
Coef. de Troca Térmica Externa (W/m ² .K)	22,7

Condições Operacionais

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura de Operação (°C)	560	650	740
Coef. de Troca Térmica Interna (W/m ² .K)	198,7	198,7	198,7

A.9.2. Resultados

Troca Térmica Externa (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
q_{ext} (W/m ²)	5.866	6.880	7.766
Temperatura Externa do Costado (°C)	298	343	382
Troca Térmica Interna (Meio-Concreto)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
q_{int} (W/m ²)	7.807	9.004	10.322
Temperatura Interna do Concreto (°C)	526	610	693
Condução	Condição 1	Condição 2	Condição 3
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	5.866	6.880	7.766
$q_{cond.ext} \cdot r_{ext}$ (W/m)	6.248	6.450	5.533
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	49,3	47,4	45,6
$k_{concreto, ef}$ (W/m.K)	3,184	3,154	3,144
Temperatura Externa (°C)	298	343	382
Temperatura Interna do Costado (°C)	301	345	384
Temperatura Interna do Concreto (°C)	526	610	693

A.10 Concreto Antierosivo Classe C - N-1728

A.10.1. Condições de Contorno

Condição 1	Topo, Verão, Plena carga
Condição 2	Mediana, Verão, Plena carga
Condição 3	Fundo, Verão, Plena carga

Costado	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Aço Carbono	Aço Carbono	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.130	1.875	1.425
Espessura (mm)	25	12,5	12,5
Emissividade	0,9	0,9	0,9
Concreto (Camada Única)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Antierosivo C, Coqueado, 4%-p Agulha		
Espessura (mm)	150	150	150

Curvas de Condutividade Térmica

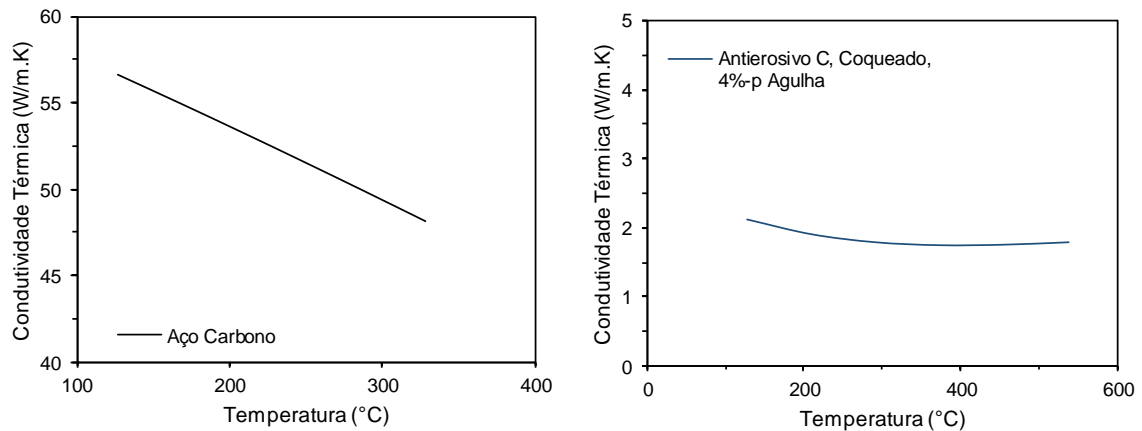


Figura A.11 Curvas de condutividade térmica (Antierosivo C, N-1728, Coqueado e Agulhado).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)	40
Coef. de Troca Térmica Externa (W/m ² .K)	22,7

Condições Operacionais

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura de Operação (°C)	560	650	740
Coef. de Troca Térmica Interna (W/m ² .K)		198,7	

A.10.2. Resultados

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Troca Térmica Externa (Costado-Ambiente)			
q_{ext} (W/m ²)	3.615	4.242	4.756
Temperatura Externa do Costado (°C)	199	227	250
Troca Térmica Interna (Meio-Concreto)			
q_{int} (W/m ²)	5.239	6.092	6.960
Temperatura Interna do Concreto (°C)	538	624	709
Condução			
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	3.615	4.242	4.756
$q_{cond.ext} \cdot \Gamma_{ext}$ (W/m)	3.850	3.977	3.389
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	53,6	52,5	51,5
$k_{concreto, ef}$ (W/m.K)	1,778	1,776	1,783
Temperatura Externa (°C)	199	227	250
Temperatura Interna do Costado (°C)	201	228	251
Temperatura Interna do Concreto (°C)	538	624	709

A.11 Concreto Antierosivo Classe C - N-1728 (2/3 da Espessura)

A.11.1. Condições de Contorno

Condição 1	Topo, Verão, Plena carga, 2/3 da Espessura
Condição 2	Mediana, Verão, Plena carga, 2/3 da Espessura
Condição 3	Fundo, Verão, Plena carga, 2/3 da Espessura

Costado

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Aço Carbono	Aço Carbono	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.130	1.875	1.425
Espessura (mm)	25	12,5	12,5
Emissividade	0,9	0,9	0,9

Concreto (Camada Única)

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Antierosivo C, Coqueado, 4%-p Agulha		
Espessura (mm)	100	100	100

Curvas de Condutividade Térmica

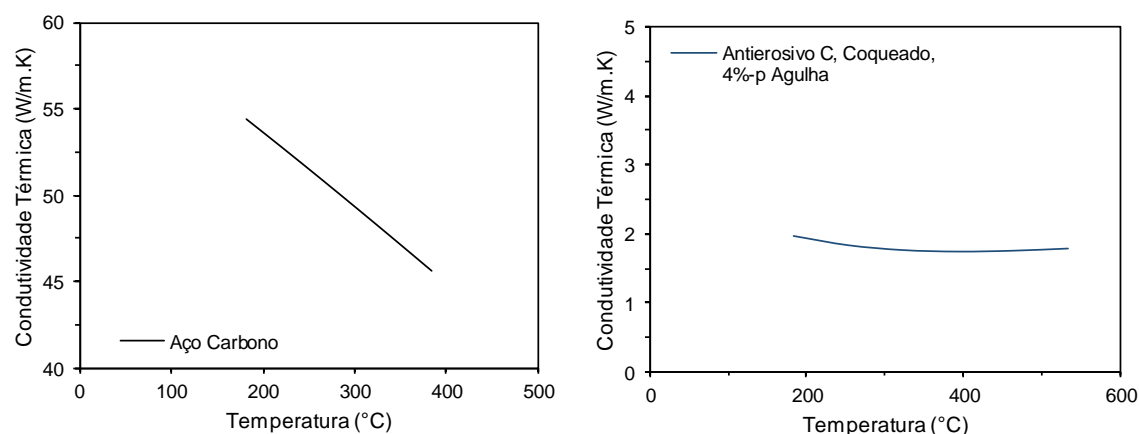


Figura A.12 Curvas de condutividade térmica (Antierosivo C, N-1728, Coqueado e Agulhado).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)	40
Coef. de Troca Térmica Externa (W/m ² .K)	22,7

Condições Operacionais

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura de Operação (°C)	560	650	740
Coef. de Troca Térmica Interna (W/m ² .K)	198,7	198,7	198,7

A.11.2. Resultados

Troca Térmica Externa (Costado-Ambiente)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
q_{ext} (W/m ²)	4.670	5.508	6.251
Temperatura Externa do Costado (°C)	246	283	315

Troca Térmica Interna (Meio-Concreto)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
q_{int} (W/m ²)	6.492	7.550	8.699
Temperatura Interna do Concreto (°C)	533	618	703
Condução	Condição 1	Condição 2	Condição 3
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	4.670	5.508	6.251
$q_{cond.ext} \cdot \Gamma_{ext}$ (W/m)	4.973	5.164	4.454
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	51,6	50,1	48,6
$k_{concreto, ef}$ (W/m.K)	1,762	1,767	1,780
Temperatura Externa (°C)	246	283	315
Temperatura Interna do Costado (°C)	248	284	317
Temperatura Interna do Concreto (°C)	533	618	703

A.12 Avaliação das Condições Limites para Concretos Antierosivos Classe C

A.12.1. Condições de Contorno

Condição 1	Topo, Verão, Plena carga, 2/3 da Espessura
Condição 2	Mediana, Verão, Plena carga, 2/3 da Espessura
Condição 3	Fundo, Verão, Plena carga, 2/3 da Espessura

Costado	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Aço Carbono	Aço Carbono	Aço Carbono
Diâmetro Externo do Costado (mm)	2.130	1.875	1.425
Espessura (mm)	25	12,5	12,5
Emissividade	0,9	0,9	0,9
Concreto (Camada Única)	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Material	Limite, Coqueado, 4%-p de Agulha		
Espessura (mm)	100	100	100

Curvas de Condutividade Térmica

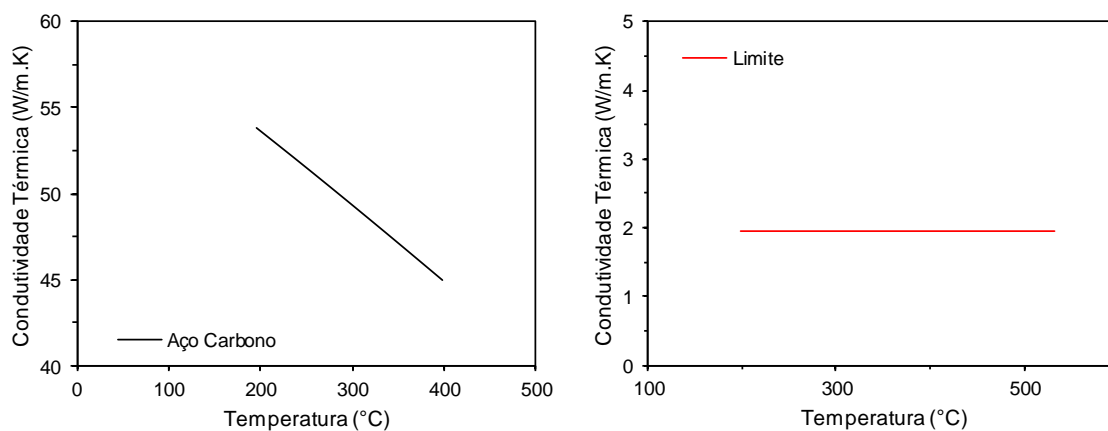


Figura A.13 Curvas de condutividade térmica (Condição Limite, Coqueada e Agulhada).

Condições Ambientais

Temperatura Ambiente (°C)	40
Coef. de Troca Térmica Externa (W/m ² .K)	22,7

Condições Operacionais

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Temperatura de Operação (°C)	560	650	740
Coef. de Troca Térmica Interno (W/m ² .K)	198,7	198,7	198,7

A.12.2. Resultados

	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Troca Térmica Externa (Costado-Ambiente)			
q_{ext} (W/m ²)	4.939	5.817	6.576
Temperatura Externa do Costado (°C)	258	296	330
Troca Térmica Interna (Meio-Concreto)			
q_{int} (W/m ²)	6.797	7.888	9.058
Temperatura Interna do Concreto (°C)	532	617	701
Condução			
$q_{cond.ext}$ (W/m ²)	4.939	5.817	6.576
$q_{cond.ext} \cdot r_{ext}$ (W/m)	5.260	5.454	4.686
$k_{costado, ef}$ (W/m.K)	51,1	49,5	48,0
$k_{concreto, ef}$ (W/m.K)	1,956	1,956	1,956
Temperatura Externa (°C)	258	296	330
Temperatura Interna do Costado (°C)	260	298	331
Temperatura Interna do Concreto (°C)	532	617	701

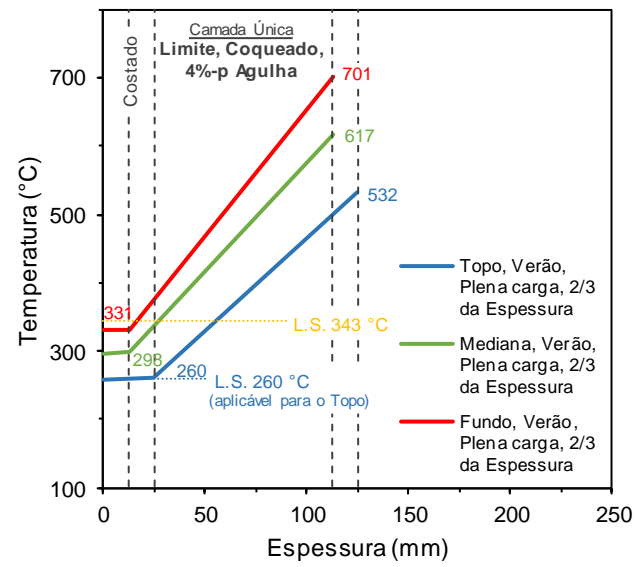


Figura A.14 Perfil térmico para condições limite de uso do concreto antierosivo classe C.