

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

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CONCRETOS
REFRATÁRIOS LIGADOS QUIMICAMENTE POR FOSFATOS PARA
APLICAÇÃO EM INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS

Simone Jaqueline dos Santos Lopes

São Carlos

2017

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

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CONCRETOS
REFRATÁRIOS LIGADOS QUIMICAMENTE POR FOSFATOS PARA
APLICAÇÃO EM INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS

Simone Jaqueline dos Santos Lopes

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

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Coorientadora: Dra. Ana Paula da Luz

São Carlos

2017

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química Tecnológica com Ênfase em Materiais pela USP (2014).

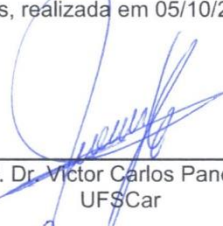


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

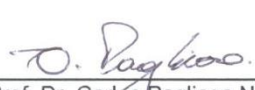
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Simone Jaqueline dos Santos Lopes, realizada em 05/10/2017:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
UFSCar



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar



Prof. Dr. Carlos Pagliosa Neto
Magnesita

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pela orientação e oportunidade de desenvolver esse trabalho. Com toda certeza foi uma experiência em que pude crescer e desenvolver muito profissionalmente.

À Dra Ana Paula da Luz, pela coorientação, por todos os ensinamentos, apoio e amizade.

Aos colegas do Grupo de Engenharia e Microestrutura de Materiais (GEMM) pelas conversas, ideias e auxílio prestado. Em especial ao Tiago Junior e à Iris Giovanneli, pela amizade e solicitude.

À Petrobrás, na pessoa de Daniel Telhado Gomes, pela oportunidade de trabalhar nesta pesquisa.

À minha mãe, Sônia, e ao Carlos Eduardo, por todo o apoio.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de concretos refratários quimicamente ligados por fosfatos devido às propriedades adequadas, tais como elevada resistência mecânica a verde, resistência à erosão e boa adesão destes materiais para aplicação em indústrias petroquímicas. Estes concretos enrijecem em curtos períodos de tempo (~ 4h) e podem ser submetidos a altas taxas de aquecimento após cura, contribuindo para redução do tempo de parada dos equipamentos. Observou-se na literatura, a falta de investigações em concretos auto escoantes, que facilitam a aplicação e a obtenção de peças de geometrias complexas. Também se identificou a necessidade de produtos que dispensem o uso de soluções ligantes, uma vez que boa parte dos produtos comerciais é constituída por dois componentes: ligante líquido (ácido fosfórico) + mistura seca. Portanto, o transporte e o manuseio de composições monocomponentes são mais adequados (podem ser facilitados). Foram testados dois sistemas ligantes [solução diluída de H_3PO_4 e uma mistura de H_3PO_4 + monofosfato de alumínio (MAP)] e 4 aditivos dispersantes, sendo ácido cítrico e 3 polifosfatos (Budit 3H, 6H e 8H), para obtenção de concretos auto escoantes. Foi verificado que as composições ligadas por H_3PO_4 + MAP proporcionam maior tempo de trabalhabilidade (30 min). Aquela com 0,5%-p Budit 3H + 0,1%-p ácido cítrico é mais promissora, pois resultou em uma fluidez livre de 120% e desempenho termomecânico superior ao da referência em boa parte das propriedades. Como desvantagem, tem-se o aquecimento (54°C) da mistura após o processamento. Para os concretos vibrados com ligantes sólidos, avaliou-se MAP, fosfato de sódio e monofosfato de magnésio (MGP), sendo que este último contribuiu com características promissoras quando comparadas com aquelas do material comercial. A composição contendo 6%-p de MGP + 1%-p de ácido cítrico apresentou trabalhabilidade superior a 1h e resistência mecânica a frio após queima a 815°C (10,3 MPa) superior à referência (7,9 MPa).

Palavras-chave: auto escoante; alumina; monofosfato de magnésio.

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CHEMICALLY
PHOSPHATE-BONDED REFRACTORIES CASTABLES FOR APPLICATION
IN PETROCHEMICAL INDUSTRIES**

ABSTRACT

The objective of this work was the development of chemically phosphate-bonded refractories for applications in petrochemical industries due to their suitable properties such as high green mechanical strength, erosion resistance and good adhesion. These castables also stiffen in short periods of time (~ 4h) and can be subjected to high heating rates after curing, thus reducing equipment downtime. It has been observed the lack of investigations on self-flow castables in the literature, which advantages are the easeness of application and production of pieces of complex geometries. Additionally it was also identified the need for products that do not require the use of binder solutions, as most commercial ones consist of two components: liquid binder (phosphoric acid) + dry mixture. Therefore, the transport and handling of monocomponent compositions are more appropriate (it can be facilitated). Two binder systems [diluted solution of H_3PO_4 and a mixture of H_3PO_4 + aluminum monophosphate (MAP)] and 4 dispersing additives, citric acid and 3 polyphosphates (Buditec 3H, 6H and 8H) were tested to obtain self-flow concretes. It was found that the compositions bound with H_3PO_4 + MAP provided longer working time (30 min). The one with 0.5%-p Buditec 3H + 0.1%-p citric acid is more promising, because it reached free flow values of 120% and thermomechanical performance higher than the reference in most of the properties. The disadvantage is that the mixture heats up to 54 °C after processing. For the vibrated castables with solid binders, MAP, sodium phosphate and magnesium monophosphate (MGP) were evaluated, and the latter contributed with promising characteristics compared to those of the commercial material. The composition containing 6%-p of this compound + 1%-p of citric acid showed workability longer than 1h and cold mechanical strength after firing at 815°C (10.3 MPa) higher than the reference (7.9 MPa).

Keywords: self-flow; alumina; magnesium monophosphate.

PUBLICAÇÕES

LUZ, A.P.; LOPES, S.J.S.; GOMES, D.T.; PANDOLFELLI, V. C. High alumina chemically-bonded refractory castables containing liquid or powered binders. Proceedings of UNITECR Congress 2017, Santiago, Chile, (2017), p. 193-196.

LOPES, S.J.S.; LUZ, A.P.; GOMES, D.T.; PANDOLFELLI, V. C. Design of self-flow chemically bonded castables. Refractories Worldforum, v. 9, p. 79-84, 2017.

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.

LOPES, S.J.S.; LUZ, A.P.; GOMES, D.T.; PANDOLFELLI, V. C. Design of self-flow chemically bonded castables. In: Proceedings of ALAFAR Congress 2016, San Carlos de Bariloche, Argentina, (2016) p. 1-10.

PRÊMIOS

Segundo lugar no 39º Congresso da Associação Latino-Americana de Fabricantes de Refratários com o trabalho intitulado “Design of self-flow chemically bonded castables”. Outubro de 2016.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Materiais refratários.....	5
2.2 Classificações.....	5
2.3 Concretos refratários.....	6
2.4 Distribuição e empacotamento de partículas.....	8
2.5 Ligantes refratários.....	9
2.6 Cerâmicas quimicamente ligadas por fosfatos.....	10
2.7 Obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas por fosfatos.....	12
2.7.1 Obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas a partir da reação entre um óxido metálico e ácido fosfórico.....	12
2.8 Cinética de formação de cerâmicas fosfatadas.....	15
2.9 Condições para formação de cerâmicas fosfatadas.....	16
2.10 Mecanismos de formação das fases ligantes em sistemas Al_2O_3 - P_2O_5	18
2.11 Transformações de fase em sistemas Al_2O_3 - MgO - P_2O_5	23
2.12 Concretos fosfatados auto escoantes.....	29
2.12.1 Dispersão.....	29
2.12.2 Desafios para obter dispersão em concretos aluminosos contendo solução de H_3PO_4 e MgO no sistema ligante.....	31
2.12.3 Alternativas de dispersantes promissores para concretos fosfatados auto escoantes.....	32
2.12.4 Possíveis mecanismos de dispersão em concretos aluminosos contendo solução de H_3PO_4 e MgO como sistema ligante.....	34

2.12.4.1 Complexação de Mg^{2+} por polifosfatos.....	37
2.12.4.2 Complexação de Al^{3+} por polifosfatos.....	37
2.12.5 Hidrólise de polifosfatos.....	38
2.12.6 Ácido cítrico como inibidor.....	39
2.13 Concretos fosfatados obtidos pela adição direta de fosfatos.....	39
3 METODOLOGIA.....	41
3.1 Concretos refratários.....	41
3.2 Sistema ligante e aditivos.....	42
3.2.1 Concretos fosfatados auto escoantes.....	42
3.2.2 Concretos fosfatados empregando ligante sólido.....	44
3.3 Processamento dos concretos.....	44
3.4 Caracterização.....	45
3.4.1 Caracterização físico-química de suspensões e soluções contendo aditivos polifosfáticos.....	49
3.4.1.1 Potencial Zeta.....	47
3.4.1.2 Ressonância magnética nuclear de ^{31}P	48
3.4.1.3 Ensaio reológicos.....	48
3.4.2 Caracterização física dos concretos.....	51
3.4.2.1 Ensaio de fluidez.....	49
3.4.2.2 Ensaio para verificação da evolução da fluidez e temperatura.....	49
3.4.2.3 Avaliação do tempo de trabalhabilidade.....	50
3.4.2.4 Resistência mecânica à flexão em 3 pontos.....	50
3.4.2.5 Porosidade aparente.....	51
3.4.3 Caracterização termomecânica.....	54
3.4.3.1 Módulo de ruptura a quente.....	51
3.4.3.2 Variação linear dimensional.....	52
3.4.3.3 Resistência à erosão.....	52
3.4.3.4 Termogravimetria e ensaios de explosão de concretos refratários.....	53
3.4.3.5 Módulo elástico por ressonância de barras.....	54
3.4.3.6 Resistência ao choque térmico.....	55
3.4.3.7 Difração de raios X.....	55
3.4.3.8 Refratariedade sob carga.....	56

3.4.3.9 Ensaio de adesão – Resistência à flexão a 4 pontos.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 Desenvolvimento de concretos quimicamente ligados por fosfato com comportamento auto escoante.....	59
4.1.1 Avaliação do Potencial zeta em função do pH para suspensões aluminosas contendo aditivos Budit (3H, 6H e 8H) e/ou ácido cítrico.....	62
4.1.2 Efeito do Budit (6H ou 3H) e ácido cítrico nas propriedades reológicas e mecânicas de concretos ligados com solução de ácido fosfórico	61
4.1.3 Influência do teor de MgO nas propriedades dos concretos	68
4.1.4 Avaliação da influência do MAP nas propriedades dos concretos	75
4.1.5 Propriedades termomecânicas das composições mais promissoras	77
4.2 Desenvolvimento de concretos quimicamente ligados por fosfatos contendo ligantes sólidos.....	86
4.2.1 Avaliação preliminar de aditivos fosfáticos sólidos como ligantes.....	86
4.2.2 Caracterização da composição empregando monofosfato de magnésio	94
5 CONCLUSÕES	103
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	107
7 REFERÊNCIAS.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação da microestrutura típica de um concreto refratário após ter sido processado [4].	7
Figura 2.2 – Taxa de aumento do pH com o tempo durante a dissolução de magnésias calcinada e não calcinada em solução de ácido fosfórico (adaptada) [37].	14
Figura 2.3 – Módulo de ruptura (por flexão em 3 pontos) em função do teor de ligante de materiais com 90% de alumina fundida e 10% de caulim contendo diferentes cátions metálicos e soluções de fosfato ácidas [3].	14
Figura 2.4 – Representação das etapas de síntese de cerâmicas fosfatadas: a) Dissolução do óxido; b) Formação de aquasois; c) Reação ácido-base e condensação; d) Percolação e formação de gel; e) Saturação e cristalização (adaptada) [37].	15
Figura 2.5 - Solubilidade em água de óxidos bi e trivalentes em função do pH (adaptada) [37].	18
Figura 2.6 – Efeito do tratamento térmico na formação de fases ligantes a base de fosfato de alumínio [30].	22
Figura 2.7 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema MgO-P ₂ O ₅ [32].	25
Figura 2.8 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ [43].	28
Figura 2.9 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema P ₂ O ₅ -Al ₂ O-MgO[49].	28
Figura 2.10 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Mg(PO ₃) ₂ -Al(PO ₃) ₃ .	28
Figura 2.11 - Ilustração microscópica do mecanismo de repulsão eletrostática [49].	30
Figura 2.12 - Ilustração do mecanismo de dispersão estérica.	30
Figura 2.13 - Ilustração do mecanismo de dispersão eletroestérica.	31
Figura 2.14 – Viscosidade de suspensões de alumina em função da concentração de diferentes fosfatos de sódio como dispersantes em pH = 3 [53].	33
Figura 2.15 – Polifosfato de estrutura a) linear, b) cíclica e c) ramificada.	34
Figura 2.16 – Mecanismos de dispersão por polifosfatos: a) adsorção das moléculas sobre a superfície das partículas e b) sequestro de cátions multivalentes no meio [54].	34

Figura 2.17 – Efeito do pH sobre a adsorção do fosfato em suspensões de α - Al_2O_3 em $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl para diferentes concentrações iniciais ($[\text{P}]_{\text{I,AQ}}$) de fosfatos aquosos (t_{R} : tempo de reação).....	35
Figura 2.18 – Dependência do potencial zeta de suspensões coloidais de α - Al_2O_3 em $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl para diferentes concentrações iniciais de fosfatos aquosos ($[\text{P}]_{\text{I,AQ}}$).....	36
Figura 3.1 – Fluxograma de desenvolvimento dos concretos auto escoantes e vibrados contendo ligantes sólidos.....	48
Figura 3.2 - Representação do ensaio de resistência a flexão em 4 pontos para medida de adesão.	57
Figura 3.3 – Fragmento da amostra referência posicionada no molde antes do preenchimento com a composição a ser avaliada por adesão.	57
Figura 4.1 – Curvas de potencial zeta em função do pH de suspensões de Al_2O_3 (10%-p sólidos) ou misturas de Al_2O_3 (10%-p sólidos) + 1%-p de polifosfatos (Budit 3H, 6H or 8H) ou ácido cítrico (AC) tituladas com solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$	61
Figura 4.2 – Trabalhabilidade, tempo de pega, resistência mecânica (ensaio de flexão em 3 pontos) e porosidade aparente de concretos aluminosos ligados por fosfato contendo 0,5%-p de (a e c) Budit 6H ou (b e d) Budit 3H, 2,8 %-p de MgO e diferentes quantidades (0-0,25%-p) de ácido cítrico (AC).	66
Figura 4.3 – RMN ^{31}P dos polifosfatos Budit 3H e Budit 6H obtidos imediatamente após a dissolução dos mesmos em D_2O (a e c) e após 1,5h (b e d).	67
Figura 4.4 – Fluidez livre acumulada (a, c e e) e evolução da temperatura (b, d e f) em função do tempo em concretos contendo 0, 2,6, 2,8 ou 3,0 %-p de sínter de magnésia e sem aditivo ou com 0,5%-p de Budit (6H ou 3H).	69
Figura 4.5 – Fluidez livre acumulada e fluidez livre em função do tempo obtidas por meio do método de medidas contínuas (sem o armazenamento do material) e do ensaio de trabalhabilidade (sem o armazenamento), respectivamente, para a composição contendo 0,5%-p de Budit 6H, 2,8%-p MgO e 14%-p de solução de H_3PO_4 48%-p.	70

Figura 4.6 – G' , G'' e viscosidade aparente em função do teor de MgO (0 a 2,6%-p) na ausência de aditivo dispersante e presença de 0,5%-p Budit 6H em suspensões 50%-p de CT3000SG em solução de H_3PO_4 48%-p.....	73
Figura 4.7 – Fluidez livre acumulada (a) e temperatura (b) em função do tempo de concretos contendo 0,5%-p de Budit 6H ou 3H e 14 %-p de uma mistura contendo 25 %-p de MAP e 75%-p de H_3PO_4 48%-p.	75
Figura 4.8 – Tempo de pega, trabalhabilidade, resistência mecânica (flexão em 3 pontos) e porosidade aparente de concretos aluminosos contendo 0,5 %-p de (a e c) Budit 6H ou (b e d) Budit 3H ligados com a mistura de MAP+ H_3PO_4 e contendo diferentes teores (0-0,15%-p) de ácido cítrico (AC).	76
Figura 4.9 – (a) Resistência mecânica a frio (flexão em 3 pontos) e (b) porosidade aparente de amostras secas (110°C por 24h) e queimadas (815°C/5h) de um material comercial vibrado e composições auto-escoantes desenvolvidas contendo 0,5%-p de Budit (3H ou 6H) ligadas com os sistemas ligantes contendo H_3PO_4 e H_3PO_4 + MAP.	78
Figura 4.10 – Perda de massa de concretos quimicamente ligados (corpos cilíndricos 40 mm x 40 mm) durante ensaios de (a) secagem (taxa de aquecimento = 5°C/min) (b) explosão (taxa de aquecimento = 20°C/min) para concretos vibrado (Referência comercial) e auto-escoantes ligados com o sistema ligante 1 e o 2 contendo 0,5%-p Budit (6H ou 3H).....	79
Figura 4.11 – (a) Resistência a erosão a frio; b) resistência mecânica a quente referentes às composições 0,5 3H – 100% H_3PO_4 ; 0,5 6H – 100% H_3PO_4 ; 0,5 3H – 25MAP/75 H_3PO_4 e 0,5 6H – 25MAP/75 H_3PO_4 em comparação com um material vibrado comercial.	81
Figura 4.12 - (a) Módulo elástico em função do número de ciclos e (b) queda do módulo elástico obtidos no ensaio de choque térmico a 815°C referentes às composições 0,5 3H – 100% H_3PO_4 ; 0,5 6H – 100% H_3PO_4 ; 0,5 3H – 25MAP/75 H_3PO_4 e 0,5 6H – 25MAP/75 H_3PO_4 em comparação com um material vibrado comercial.	82
Figura 4.13 – Refratariedade sob carga (até 1600°C a 5°C/min e carga de compressão de 0,2 MPa) do material de referência comercial vibrado e da composição 3H-25MAP/75 H_3PO_4 pré-queimadas a 1500°C/5h.....	84

Figura 4.14 – Módulo elástico em função da temperatura das composições promissoras avaliadas neste trabalho: a) após secagem a 110°C/24h e b) após queima a 1000°C/5h. O ensaio foi realizado até 1000°C.....	87
Figura 4.15 – Resistência mecânica (flexão em três pontos) e porosidade aparente de amostras obtidas após secagem a 110°C/24h de concretos contendo 14%-p dgfe solução de monofosfato de alumínio (MAP) (Fosbind-151), 1,5%-p MAP sólido (FFB 716) e de um material de referência comercial.	88
Figura 4.16 – Resistência mecânica (flexão em 3 pontos) de amostras obtidas após secagem a 110°C/24h, referentes às composições contendo FFB 798 (fosfato de sódio contendo MgO), M11-57 (monofosfato de magnésio) e do material de referência comercial.....	90
Figura 4.17 – Fluidez vibrada em função do tempo de concretos aluminosos contendo 6,0%-p de MGP, 0,25%-p MgO e 1,0%-p de ácido cítrico.	92
Figura 4.18 – Resistência mecânica de formulações ligadas com 6,0%-p monofosfato de magnésio, 0,5 ou 1,0%-p de ácido cítrico (AC) + 0,10 ou 0,25%-p de magnésia, e de um material comercial vibrado (referência).....	93
Figura 4.19 – a) Resistência mecânica a frio (via ensaio de flexão em 3 pontos) e b) porosidade aparente de concretos ligados por 6,0%-p de monofosfato de magnésio e 0,25%-p de MgO, contendo 1,0%-p de ácido cítrico e de corpos de prova de um material de referência comercial, obtidos após secagem a 110°C/24h e queima a 815°C/5h.	94
Figura 4.20 – Resistência mecânica a quente em função da temperatura de amostras pré queimadas nas temperaturas de ensaio da composição contendo monofosfato de magnésio e do material de referência comercial.....	98
Figura 4.21 – Módulo elástico em função da temperatura da composição contendo MGP e da referência: a) após secagem a 110°C/24h e b) após queima a 1000°C/5h. O ensaio foi realizado até 1000°C.	99
Figura 4.22 – Volume erodido em função da temperatura de queima de amostras contendo monofosfato de magnésio como ligante comparado com um material de referência comercial.....	101

Figura 4.23 - a) Módulo elástico e b) queda do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico da composição empregando monofosfato de magnésio como ligante e de referência.....101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Temperatura, fluidez, e tempo de pega de concretos ligados com H_3PO_4 contendo ácido cítrico e/ou Budit 6H ou Budit 3H.....	63
Tabela 4.2 - Resultados de resistência a erosão e mecânica a quente das composições avaliadas.....	83
Tabela 4.3 – Resultados de adesão da formulação desenvolvida (3H-25MAP-75 H_3PO_4) e de um material comercial vibrado (Referência).....	83
Tabela 4.4 - Fluidez vibrada das composições contendo MAP sólido e em solução e da referência.....	89
Tabela 4.5 – Trabalhabilidade e tempo de pega de composições ligadas com 6,0%-p de monofosfato de magnésio e diferentes concentrações de MgO e ácido cítrico.....	93
Tabela 4.6 - Resultados de adesão da formulação desenvolvida contendo MGP como ligante.....	100

1 INTRODUÇÃO

As mudanças nos cenários econômico, social e ambiental pressionam as indústrias de base como siderúrgicas e petroquímicas a buscarem novas tecnologias a fim de obter processos mais eficazes. O conjunto destas mudanças tem como foco a redução no consumo de energia, otimização de matérias-primas e insumos, maior rendimento dos sistemas e maximização de lucros. Em consequência desses fatores, as indústrias de refratários também sofreram alterações em suas demandas, uma vez que esses materiais viabilizam os processos industriais que operam a elevadas temperaturas.

O setor petroquímico, em especial, é responsável por parte deste cenário, requerendo o desenvolvimento de materiais refratários que sejam adequados para processos que ocorrem entre 500°C e 1000°C. Além disso, os revestimentos empregados nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC) sofrem grande desgaste por erosão devido ao uso de catalizadores sólidos, requerendo a aplicação de concretos mais resistentes a esta solicitação, a fim de reduzir o número de paradas para manutenção. Por tais motivos, identifica-se no setor petroquímico, indústria de extrema importância nacional, oportunidades para desenvolvimento de materiais que atendam as respectivas necessidades.

Entre os diferentes sistemas refratários existentes, encontram-se os quimicamente ligados por fosfatos, cuja temperatura ótima de uso varia entre 500-1000°C. Tais materiais apresentam diversas vantagens, dentre elas o rápido enrijecimento, adequada resistência à erosão, boa adesão e resistência ao trincamento quando submetidos a elevadas taxas de aquecimento após cura [1, 2].

O interesse em sistemas quimicamente ligados por fosfatos para aplicação no desenvolvimento de materiais refratários teve início com o trabalho publicado por Kingery [3], em 1950. Diversos ligantes fosfáticos foram desenvolvidos após esta publicação, tais como fosfatos de amônio, álcalis, álcalis terrosos, alumínio, alumínio clorofosfatos, cromo-alumínio, entre outros.

Os concretos refratários quimicamente ligados por fosfatos são compostos por sínter magnésiano (MgO), alumina (Al_2O_3) e/ou sílica (SiO_2) e ligantes fosfáticos que, por meio de reações ácido-base, enrijecem a temperatura ambiente adquirindo resistência mecânica. Com relação à instalação, estes materiais podem ser empregados por meio de vibração ou projeção. No entanto, não se identificou na literatura consultada estudos voltados para a obtenção de concretos auto escoantes, os quais permitem a rápida aplicação, dispensam mão-de-obra especializada, além de contribuir com a diminuição ou isenção da poluição sonora pelo uso de vibradores, entre outras vantagens. A ausência de pesquisas com este objetivo é consequência da dificuldade de obter dispersão nesses sistemas, uma vez que se trata de meios extremamente ácidos ($\text{pH} \sim 1$ inicialmente) e com elevada concentração de íons. Dessa forma, os dispersantes usuais empregados em formulações refratárias não são adequados, uma vez que boa parte são ácidos carboxílicos, que podem sofrer degradação química ou terem suas cargas blindadas em consequência das características do meio e pela conformação altamente enovelada ou achatada adquirida por essas moléculas.

As transformações *in situ* que ocorrem a partir da etapa de processamento destes refratários também é um fator importante a ser considerado como obstáculo para obtenção de formulações auto escoantes. Tais cerâmicas são obtidas por reações ácido-base que geram fases insolúveis a partir do contato entre um óxido de caráter básico e um ácido, sendo necessário um maior controle da taxa desta reação para obter sistemas com elevada fluidez e que enrijeçam em um tempo adequado (~ 4 horas).

Uma das preferências por parte dos consumidores (indústrias) consiste no fornecimento de composições para preparo de refratários que contenham o ligante na mistura sólida, dispensando o transporte de soluções e facilitando o preparo de tais concretos. Sendo assim, este trabalho também visa avaliar ligantes fosfatados sólidos que permitam a obtenção de refratários fosfatados com desempenho semelhante ou superior a materiais já empregados no setor petroquímico.

Além disso, ainda faz-se necessário um maior entendimento dos mecanismos e reações (a temperatura ambiente e com a evolução da mesma) ocorridas nesses materiais que são de fundamental importância, tendo em vista os distintos e, muitas vezes, não consensuais trabalhos científicos. Por fim, para refratários ligados por fosfatos, tanto as propriedades de resistência mecânica a frio e a quente, assim como a trabalhabilidade, são oportunidades a serem exploradas.

Levando em consideração os aspectos mencionados, este trabalho visa alcançar os seguintes objetivos:

I. Obter concretos aluminosos quimicamente ligados por fosfatos líquidos que apresentem comportamento auto escoante;

II. Obter refratários aluminosos quimicamente ligados por fosfatos sólidos que apresentem comportamento vibrado;

III. Aperfeiçoar os parâmetros de produção de concretos refratários, como processamento, cura e secagem, para esses novos sistemas ligantes;

IV. Ampliar a compreensão dos mecanismos que promovem a fluidez dos sistemas auto escoantes tendo em vista a dificuldade em obter dispersão das partículas em solução de ácido fosfórico;

V. Desenvolver concretos com alto desempenho para aplicação em temperaturas intermediárias (500°C-1000°C);

VI. Comparar as propriedades dos refratários desenvolvidos com aquelas apresentadas pelo material que é importado e amplamente utilizado no setor petroquímico, e verificar a possibilidade de substituição deste último por revestimentos nacionais com desempenho semelhante ou superior.

Dessa forma, o presente estudo visa contribuir com avanços na área de refratários quimicamente ligados de composições aluminosas, de modo a ampliar a disponibilidade de materiais que atendam às exigências da indústria petroquímica e apresentem vantagens para os processos, e consequente economia dos mesmos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais refratários

As cerâmicas refratárias são essenciais em processos que apresentam ambientes agressivos e que operam em temperaturas elevadas [4], tais como os petroquímicos e a produção de metais, vidros, e cimentos.

Seus principais componentes são compostos inorgânicos não-metálicos naturais ou sintéticos, como argilominerais, óxidos, nitretos e carbetos. Embora os refratários sejam compostos majoritariamente por matérias-primas cerâmicas, é comum encontrarmos, em proporção menor, materiais de outras classes, como fibras poliméricas ou metálicas, pós metálicos e resinas poliméricas.

2.2 Classificações

Segundo Poirier [5], a principal função de um refratário consiste em garantir a segurança física de operadores e instalações, isolando o material processado, que pode se encontrar nos estados líquido, sólido ou vapor/gás, e reduzir a perda de calor de um processo industrial. Devido ao dinamismo encontrado em processos que ocorrem a elevadas temperaturas, há uma grande variedade de tipos de materiais refratários e sua classificação pode ser feita por diferentes critérios, sendo mais comum classificarmos de acordo com [5, 6]:

- I. Natureza química e mineralógica: baseado nas fases majoritárias da formulação refratária ou no sistema químico no qual ele foi formulado. Como exemplos temos os refratários magnesianos (formados majoritariamente por MgO), aluminosos (teores de Al_2O_3 acima de 50%) e dos sistema Al_2O_3 -MgO-SiC-C;
- II. Densidade: densos ou isolantes, sendo que os últimos apresentam elevada porosidade e são aplicados no isolamento térmico dos equipamentos. Os produtos densos são menos porosos e destinados a

compor o revestimento que ficará em contato com o material que é processado;

- III. Forma: conformados ou moldados, não moldados ou monolíticos. Os refratários conformados ou moldados são aqueles fornecidos em formatos definidos, instalados somente após a queima ou cura pelo fabricante. Exemplos: tijolos, válvulas e filtros. Os materiais monolíticos são fornecidos sem formato definido e são conformados durante a sua instalação. Podem ser fornecidos como uma mistura de partículas sólidas, massas ou líquidos. São exemplos de refratários monolíticos as argamassas refratárias, concretos, massas plásticas e tintas refratárias.

Com a crescente demanda de rotas industriais mais eficazes, que reduzam os impactos no meio-ambiente e na sociedade, os refratários se tornaram materiais ainda mais estratégicos. Neste sentido, o desenvolvimento de novas cerâmicas deve acompanhar ou até mesmo provocar as alterações dos processos industriais que requerem isolamento térmico, trazendo benefícios de ordem econômica, operacional e ambiental.

2.3 Concretos refratários

Os refratários monolíticos tem ganhado grande destaque devido à maior opção de conformação que eles proporcionam. De acordo com Lee et al [7] a tendência mais significativa nas duas últimas décadas tem sido o uso de monolíticos, em diversos países, sendo responsável por mais de 50% da produção total dessas cerâmicas.

O uso de concretos reduz o tempo ocioso de alguns equipamentos industriais, uma vez que o processamento e a instalação são mais rápidos e ocorrem *in loco*, os quais se destacam por serem utilizados na substituição dos tijolos. Dentre os componentes que formam a matriz, há os sistemas ligantes, que atuam na coesão dos demais grãos, resultando no aumento da resistência mecânica do material. Há ainda outros aditivos com funções diversas, como dispersantes ou modificadores do comportamento reológico da massa.

O processamento de concretos refratários é realizado em misturadores específicos, onde é adicionada água ou outro líquido à parte seca. A instalação pode ser feita de diversos modos, como por moldagem com presença ou ausência de vibração, projeção da massa por mangueiras ou manualmente. Uma microestrutura típica de um concreto refratário é mostrada na Figura 2.1.

Os agregados são as partículas mais grosseiras que constituem a microestrutura do concreto refratário, e estas podem ser grãos densos, como alumina tabular, aluminas eletrofundidas marrom ou branca e magnésia sinterizada. Agregados leves, como sílica fundida e aluminas globulares, podem ser utilizados em concretos aplicados no isolamento térmico de equipamentos.

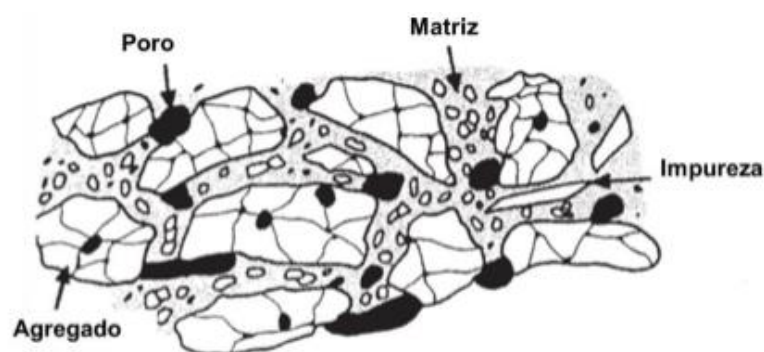


Figura 2.1 - Representação da microestrutura típica de um concreto refratário após ter sido processado [4].

O espaço entre agregados é preenchido pela matriz (que normalmente possui composição química semelhante ao agregado), componente ligante e aditivo. Essas partículas têm como função preencher a maior parte dos vazios formados pelos agregados, aumentando a resistência mecânica do material.

A formulação de um concreto refratário deve levar em consideração aspectos químicos (por meio da definição de fases majoritárias, limites máximos de fases minoritárias, etc.) e aspectos físicos, como por exemplo, o balanceamento na proporção entre agregados, fração de matriz, ligantes e demais aditivos utilizados. As propriedades do material são modificadas de

acordo com a variação destes componentes, desde o processamento (afetando principalmente a reologia) até sua utilização em temperaturas elevadas [8].

Em relação à reologia, concretos refratários podem ser classificados como auto escoantes, vibrados ou socados. Concretos auto escoantes apresentam, após adição de líquido, fluidez suficiente para que a massa escoie sob ação da gravidade. Já os denominados vibrados necessitam de ação externa para que fluam e possam ser instalados.

Um aspecto importante no processamento de concretos é a distribuição e o empacotamento de partículas, compondo um fator chave para a melhoria do desempenho desses materiais [9].

2.4 Distribuição e empacotamento de partículas

Uma etapa de extrema importância na formulação dos concretos é a definição da fração de sólidos a ser empregada. Existem alguns modelos matemáticos desenvolvidos para ajustar o empacotamento de partículas, a fim de minimizar a presença de vazios da mistura após conformação. O modelo de Alfred, desenvolvido por Dieger e Funk, é amplamente utilizado como ferramenta na formulação de concretos. A partir deste, é possível traçar curvas de distribuição granulométrica otimizadas, considerando os tamanhos máximo e mínimo das partículas disponíveis [9]:

$$CPTF = \left(\frac{D_p^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

onde, CPTF é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p , D_p é o diâmetro da partícula, D_s o diâmetro da menor partícula e D_L o diâmetro da maior partícula. O índice q , chamado módulo de distribuição, maximiza ou minimiza o empacotamento.

A partir do perfil granulométrico das matérias-primas disponíveis, são realizadas interpolações até que a distribuição granulométrica das matérias-primas selecionadas se aproxime da curva simulada. Para o modelo de Alfred, a situação de máximo empacotamento ocorre para o valor de $q = 0,37$ [10]. Dessa forma, existem algumas faixas de valores de módulos de empacotamento que podem ser empregadas no desenvolvimento de concretos com reologias específicas. Assim, módulo de distribuição entre 0,37 e 0,30, de forma geral, são utilizados em sistemas refratários de baixa fluidez, caracterizadas como massas de socagem. Empacotamentos com valores de q em torno de 0,30, que apresentam maior quantidade de agregados, favorecem a produção de concretos que são aplicados sob vibração (vibrados), enquanto que os sistemas com módulos entre 0,26 e 0,21 (maior proporção de matriz) induzem composições auto escoantes.

2.5 Ligantes refratários

Os ligantes são componentes importantes em refratários, por conferirem resistência mecânica ao material após o processamento e instalação. Os mesmos reagem com a matriz do concreto, favorecendo a coesão entre os grãos. Os sistemas ligantes podem ser classificados de acordo com o tipo de reação química que resulta de sua ação ligante [4, 11]:

- i. Hidráulicos: apresentam a capacidade de formar hidratos ao entrar em contato com a água, ocorrendo coesão entre as partículas até que as ligações cerâmicas se formem [11]. São amplamente utilizados em concretos, sendo os mais conhecidos o cimento de aluminato de cálcio (CAC) [12, 13] e as aluminas hidratáveis [14, 15];
- ii. Químicos: promovem ligações gerando produtos que preenchem os vazios da microestrutura do concreto. Uma importante característica desses compostos reside no fato deles dispensarem o uso de temperatura para o enrijecimento em condições ambientes. Como

exemplos pode-se citar os fosfatos [16, 17], silicatos [18] e oxiclорatos [19];

- iii. Coloidais: são suspensões aquosas de nanopartículas, que podem gelificar/coagular após entrarem em contato com aditivos específicos adicionados ao refratário. Os principais ligantes coloidais são a sílica coloidal [20, 21] e a alumina coloidal [22];
- iv. Cerâmicos: atuam em elevadas temperaturas, a partir da formação de fases vítreas ou cristalinas que ocasionam a elevação da resistência mecânica do material. As argilas [23] e aditivos que aceleram a sinterização, como aqueles a base de boro [24] são alguns exemplos.

A importância desses componentes em um refratário não está associada apenas à sua habilidade em conferir resistência mecânica ao material, mas também na sua ação no desenvolvimento das propriedades termomecânicas e termoquímicas dos concretos. Por isso, há uma busca constante por novos sistemas ligantes, que confirmem melhores propriedades ao material em elevada temperatura e possam favorecer a obtenção de novos tipos otimizados de concretos refratários, que atendam melhor às demandas industriais contemporâneas.

Nesse sentido, cabe ressaltar a importância dos químicos, em especial os fosfatados, que proporcionam a obtenção de cerâmicas com características relevantes para o setor petroquímico, cujos processos ocorrem em temperaturas menores e necessitam de revestimentos com algumas propriedades específicas para esta aplicação.

2.6 Cerâmicas quimicamente ligadas por fosfatos

As cerâmicas ligadas quimicamente por fosfatos são de interesse em diferentes aplicações desde o século XIX, tendo início com o uso do ácido fosfórico juntamente com diferentes óxidos, em especial o óxido de zinco, para formação de cimentos dentários [25]. Outros cimentos, tais como fosfatos de

magnésio e fosfatos de cálcio são objetos de estudo para aplicações biomédicas [26, 27]. Como exemplos é possível citar a hidroxiapatita e o fosfato tricálcico, os quais têm sido utilizados como implantes na medicina e odontologia, devido à sua excelente biocompatibilidade [28]. Na engenharia civil, os cimentos de fosfatos de magnésio têm sido largamente empregados em reparos, uma vez que são materiais que apresentam rápido enrijecimento a temperatura ambiente [27].

Na área de materiais refratários, esses sistemas começaram a serem explorados no início do século XX, sendo a principal contribuição para esses estudos o trabalho de W. D. Kingery, com sua tese de doutorado e um review publicado em 1950 [3]. O autor fez uma revisão da literatura, abordando as possíveis fontes de obtenção desses materiais, e o estado da arte em relação aos mecanismos de formação dos mesmos. Além disso, Kingery explorou as reações entre ácido fosfórico e diferentes óxidos, avaliando a cinética da reação e as características do produto em função do caráter destes compostos [29]. A partir deste momento, diversos trabalhos visando o melhor entendimento a respeito das interações envolvidas na formação desses materiais foram desenvolvidos [30, 31]. Ainda assim, há pouca informação a respeito dos mecanismos que levam ao enrijecimento dessas cerâmicas, sendo as principais contribuições presentes nos trabalhos de Nishikawa [32], Gower [33] e Finch, Sharp [34].

Por apresentarem propriedades interessantes, estes refratários já são amplamente comercializados [35, 36]. No entanto, aqueles que apresentam característica auto escoante não estão disponíveis no mercado, além de não se encontrar registros na literatura consultada a respeito de estudos que visam o desenvolvimento dos mesmos. Este fato reflete a dificuldade de dispersão em meio ácido que apresente elevada força iônica e a necessidade de um maior controle das transformações *in situ* que ocorrem a partir do processamento dessas cerâmicas. Materiais com esse comportamento são interessantes pelo baixo custo de instalação e por permitir a obtenção de peças com geometrias complexas e de espessuras pequenas.

Há também a preferência por parte das indústrias em obter o material contendo o ligante na forma sólida, em que o cliente tenha apenas que adicionar água durante o processamento, simplificando o manuseio. Por outro lado, o transporte desses produtos também é facilitado, uma vez que não há necessidade de fornecer produtos bicomponentes, onde a solução ligante também é fornecida. Como consequência, tem-se a diminuição de custos com logística, já que o transporte de água é dispensado.

2.7 Obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas por fosfatos

As cerâmicas quimicamente ligadas por fosfatos podem ser obtidas por meio de três principais métodos: (1) a partir da reação entre ácido fosfórico e materiais contendo sílica, utilizado principalmente na produção de vidros; (2) por meio da reação entre óxidos metálicos e ácido fosfórico; (3) ou pela adição direta ou formação *in situ* de fosfatos ácidos, os quais constituem a fase ligante [29].

Levando em consideração o interesse do presente trabalho na produção de concretos refratários baseados nesse sistema ligante, os dois últimos métodos serão melhor abordados.

2.7.1 Obtenção de cerâmicas quimicamente ligadas a partir da reação entre um óxido metálico e ácido fosfórico

Sabendo que diversos óxidos podem originar produtos cerâmicos a partir da reação com ácido fosfórico, Kingery [29] realizou um estudo exploratório com o objetivo de identificar a influência das características dos cátions sobre a resistência mecânica dos produtos formados. De acordo com a Tabela 2.1, apenas os cátions de fraco caráter básico ou anfotérico, e de reduzido raio iônico proporcionam ligações efetivas, enquanto o uso daqueles com forte caráter básico resulta em estruturas porosas e frágeis.

Os materiais básicos mais comumente citados na literatura são o óxido de magnésio e o cimento de aluminato de cálcio (CAC) [33, 35]. Este último é uma alternativa ao óxido de cálcio (CaO) que apresenta elevada basicidade e conseqüentemente causa a diminuição da resistência do produto formado devido à rápida taxa da reação ácido-base.

Apesar de o íon magnésio promover um aumento na força de ligação (Tabela 2.1), foi observada a ocorrência de uma reação violenta entre o MgO (fonte de Mg^{2+}) e o ácido fosfórico. Por este motivo, é recomendada a utilização deste óxido após processo de calcinação em altas temperaturas, diminuindo assim a reatividade do mesmo [37] (Figura 2.2).

Kingery [3] também avaliou a força de ligação (por meio de ensaios de flexão em 3 pontos) decorrente da interação de diferentes cátions metálicos em composições contendo 90% de alumina fundida e 10% de caulim quando em contato com soluções ácidas de fosfato (Figura 2.3). Os resultados demonstraram que Mg^{2+} e Al^{3+} contribuem para o aumento da resistência mecânica e são os mais frequentemente utilizados na obtenção de refratários quimicamente ligados por fosfatos.

Tabela 2.1 – Relação entre o tamanho do cátion, bem como seu caráter ácido/básico e a força da ligação com ácido fosfórico [29].

Cátion	Caráter	Raio iônico (nm)	Efeito na força da ligação
Be²⁺	Anfótero	0,035	Aumento
Al³⁺	Anfótero	0,051	Aumento
Fe³⁺	Base fraca	0,064	Aumento
Th⁴⁺	Base fraca	0,102	Diminuição
Mg²⁺	Base fraca	0,065	Aumento
Ca²⁺	Base forte	0,099	Diminuição
Ba²⁺	Base forte	0,135	Diminuição

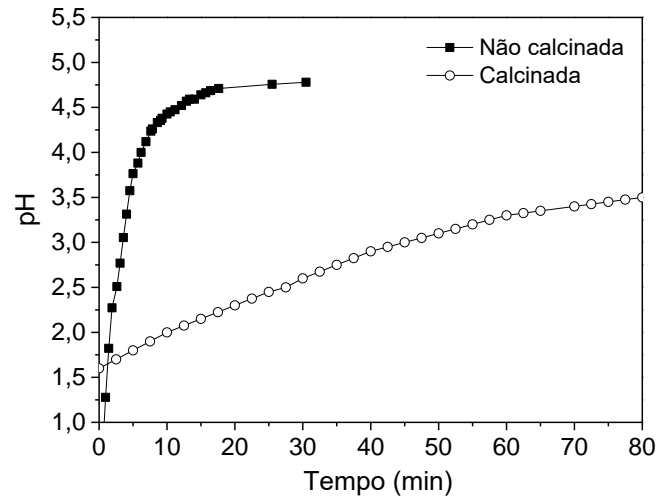


Figura 2.2 – Taxa de aumento do pH com o tempo durante a dissolução de magnésias calcinada e não calcinada em solução de ácido fosfórico (adaptada) [37].

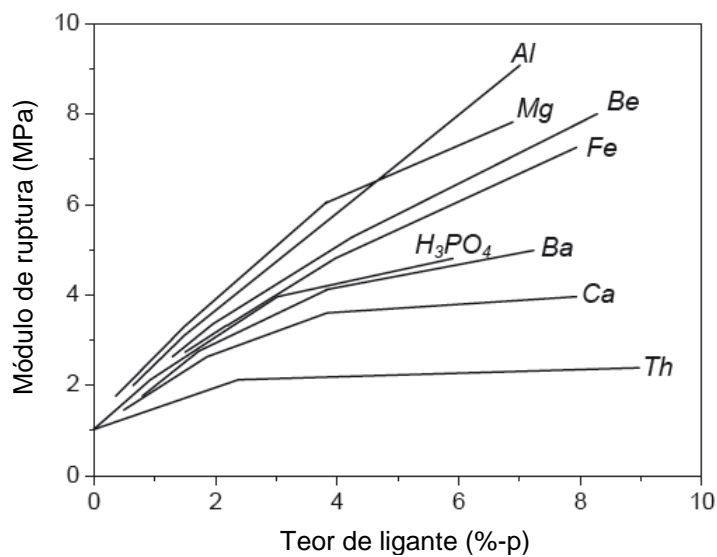


Figura 2.3 – Módulo de ruptura (por flexão em 3 pontos) em função do teor de ligante de materiais com 90% de alumina fundida e 10% de caulim contendo diferentes cátions metálicos e soluções de fosfato ácidas [3].

2.8 Cinética de formação de cerâmicas fosfatadas

A cinética de formação das cerâmicas quimicamente ligadas por fosfatos é muito similar a um processo sol-gel, sendo que a principal diferença reside na ocorrência de uma reação ácido-base, responsável pela formação de fases sólidas. Por outro lado, em um processo sol-gel convencional, os sóis são sinterizados para formar as cerâmicas.

Arun S. Wagh et al [37] reportaram que a interação entre MgO em meio ácido pode ser descrita por cinco etapas, como ilustrado na Figura 2.4.

Inicialmente, ocorre a dissolução do óxido metálico uma vez que este entra em contato com o meio aquoso, liberando íons Mg^{2+} :

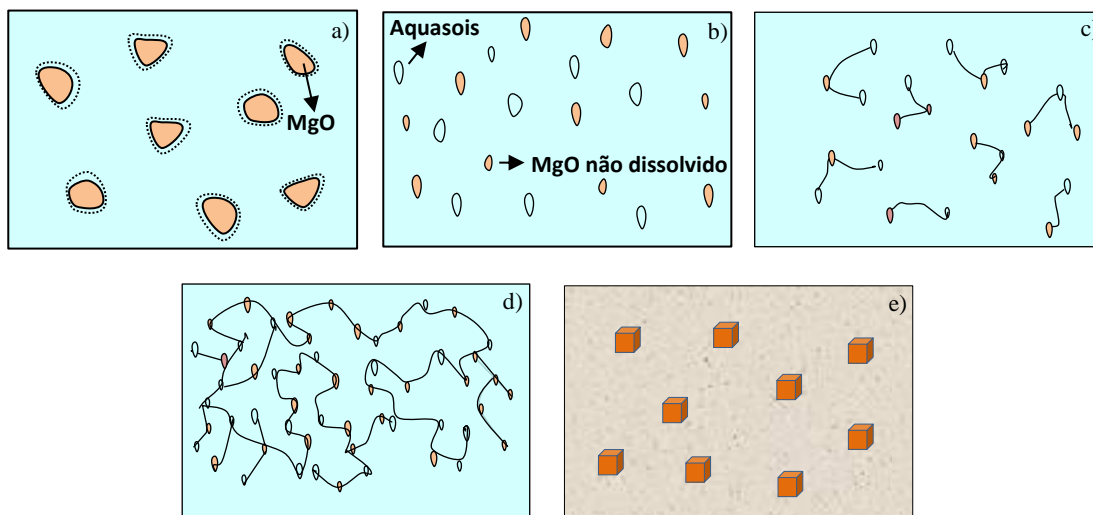
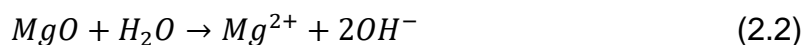
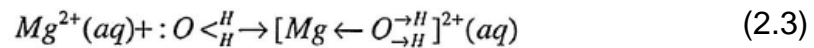


Figura 2.4 – Representação das etapas de síntese de cerâmicas fosfatadas: a) Dissolução do óxido; b) Formação de aquasóis; c) Reação ácido-base e condensação; d) Percolação e formação de gel; e) Saturação e cristalização (adaptada) [37].

Em seguida, ocorre a hidrólise dos cátions liberados, resultando em aquasóis positivamente carregados ($[Mg(OH_2)]^{2+}_{(aq)}$):



As espécies geradas reagem com os ânions fosfato de modo a obter sais hidrofosfatados, enquanto os prótons reagem com íons oxigênio para formar água. Os sais gerados interagem e formam uma rede de moléculas, induzindo a gelificação. Após um período de tempo em que este produto atinge uma espessura ótima, ocorre a cristalização. Dependendo da taxa de reação, os cristais oriundos do gel se posicionam ao redor de cada grão do óxido metálico que não reagiu, criando uma rede interconectada entre os mesmos.

De acordo com as etapas descritas, é possível inferir a importância da dissolução do óxido e da sua hidratação, já que estas serão responsáveis pela formação da cerâmica e por determinar a faixa de pH na qual a mesma será obtida, respectivamente. Sendo assim, a cinética de formação de materiais fosfatados é dependente da taxa de dissolução do óxido em solução ácida, em que cátions são liberados para a formação das fases fosfatadas [37, 38]. Portanto, a taxa de formação dessas fases está associada à velocidade em que esta reação ocorre. Por se tratar de uma reação exotérmica, o calor liberado pode comprometer a estrutura, e portanto, a velocidade da mesma deve ser controlada, de modo que o aquecimento não seja excessivo.

2.9 Condições para formação de cerâmicas fosfatadas

O enrijecimento das cerâmicas a partir da reação entre H_3PO_4 e um óxido metálico ocorre por meio da obtenção de fases hidrofosfatadas, com características ligantes, quando o pH do sistema é maior que 2. Isso acontece

porque a primeira dissociação do ácido ocorre em $\text{pH} = 2,15$, fornecendo íons H_2PO_4^- , que corresponde à principal espécie responsável pela precipitação dos hidróxidos.

Soluções com alta concentração de H_3PO_4 apresentam pH extremamente baixo, sendo próximo ou menor que 1. Sendo assim, o deslocamento deste para a faixa desejável ($\text{pH} > 2$) só ocorre quando um composto com caráter básico é adicionado ao meio. A velocidade em que ocorre o aumento do pH é dependente do grau de dissolução do óxido. Este último, por sua vez, está associado à basicidade que o mesmo apresenta. A Figura 2.5 apresenta a solubilidade aquosa de alguns dos principais óxidos (bi e trivalentes) em função do pH. A partir deste gráfico, verifica-se que óxidos bivalentes e cátions com maior caráter básico apresentam maiores coeficientes de dissolução na região ácida. Sendo assim, a taxa de dissolução do MgO nessas condições é maior que aquela exibida pelo óxido de alumínio, por este último se tratar de um composto trivalente e de caráter anfótero. A não precipitação de fases a temperatura ambiente decorrente da reação entre Al_2O_3 e H_3PO_4 é explicada pela lenta dissolução do óxido. Consequentemente, o pH do meio líquido não é deslocado para a faixa desejável.

Ao refletir sobre um dos objetivos deste trabalho, que consiste em obter concretos quimicamente ligados de composição aluminosa que apresentem elevado desempenho até 815°C , é importante ter conhecimento sobre os produtos de reação desses sistemas, bem como a evolução dos mesmos com a temperatura. Portanto, o próximo tópico apresentará uma descrição mais aprofundada a respeito dos mecanismos de formação das principais fases ligantes que podem ser obtidas por meio da reação entre ácido fosfórico e óxido de alumínio.

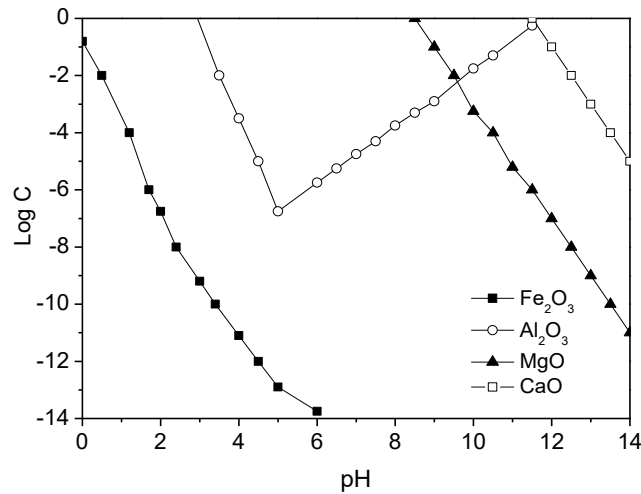


Figura 2.5 - Solubilidade em água de óxidos bi e trivalentes em função do pH (adaptada) [37].

2.10 Mecanismos de formação das fases ligantes em sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

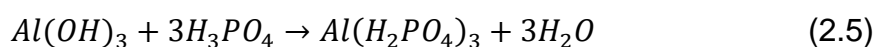
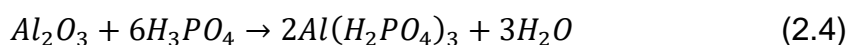
Os fosfatos de alumínio obtidos por meio da reação entre ácido fosfórico e óxidos (ou hidróxidos) de alumínio são os responsáveis pela ligação em refratários quimicamente ligados. A força da ligação entre as partículas da matriz do concreto é dependente da natureza do fosfato resultante. Diferente dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, uma ampla gama de fosfatos pode ser obtida a partir da utilização do cátion Al^{3+} . Tal fato deve-se ao pequeno raio atômico deste íon e sua alta carga efetiva que propicia a formação de estruturas com baixos números de coordenação do oxigênio e uma grande variedade de estruturas [3, 31].

De maneira simplificada, há duas naturezas distintas de ligação: (1) fosfatos ácidos de alumínio (hidratados ou não) que atuam por meio de ligações de hidrogênio; (2) os fosfatos de alumínio (resultado da progressão da reação química entre fosfatos ácidos e a alumina) que podem formar sistemas cristalinos ou amorfos (poliméricos ou não) que estabelecem tetraedros

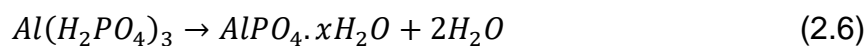
coordenados entre átomos de oxigênio e fósforo, e unem-se à alumina por ligações de forte caráter covalente [38, 39].

Sabendo que as fases ligantes podem ser formadas a partir da adição direta ou pela geração *in situ* de fosfatos, o ácido fosfórico ou o monofosfato de alumínio [Al(H₂PO₄)₃ ou MAP] pode ser usado em composições refratárias.

No caso do ácido fosfórico, é necessário um aumento da temperatura do sistema para induzir o aumento da taxa de dissolução de Al₂O₃, e assim dar início à precipitação de fases hidrofosfatadas a 127°C [30] (Eq. 2.4). Outra possibilidade consiste na reação deste ácido com Al(OH)₃ a temperatura ambiente, resultando na geração de Al(H₂PO₄)₃ (Eq. 2.5) [3].

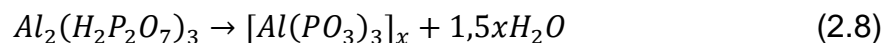
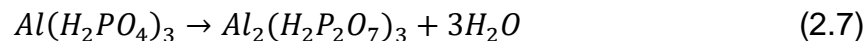


Posteriormente, ocorre a decomposição do MAP seguida da precipitação de AlPO₄.xH₂O (que é uma fase amorfa, Eq. 2.6), o que deve ocasionar o enrijecimento e perda subsequente de trabalhabilidade observada durante o processamento de composições de alta-alumina quimicamente ligadas.



O uso de soluções comerciais de MAP tem sido citado em alguns estudos [38, 40, 41] como o ligante químico mais utilizado na área de materiais refratários, devido à sua solubilidade em água, força de ligação e reatividade com matérias primas básicas e anfotéricas em baixas temperaturas. A

decomposição térmica deste composto resulta em compostos insolúveis acima de 300°C de acordo com as equações 2.7 e 2.8.



Com o aquecimento, o fosfato primário modifica-se para uma forma secundária $Al_2(H_2P_2O_7)_3$, liberando água (Eq. 2.7). Posteriormente, com aumento de temperatura, o fosfato de alumínio secundário $[Al_2(H_2P_2O_7)_3]$ se decompõe em $Al(PO_3)_3$ (Eq. 2.8). Esta fase, por sua vez, deveria formar e crescer cristais e permanecer por uma ampla faixa de temperatura, aumentando o número de ligações na microestrutura [38].

O metafosfato de alumínio $[Al(PO_3)_3]$ é um polímero reticulado que pode ocorrer em duas formas, a primeira, chamada de tipo A, é composta por tetraedros de PO_4 ligado em anéis de $(PO_3^-)_n$ ($n = 3,4$). A segunda (tipo B), é consequência do encadeamento de $(PO_3^-)_n$. Tais cadeias são ligadas por átomos de alumínio, resultando em fases ligantes efetivas devido à habilidade de ligar e polimerizar [38, 42].

Na presença de Al_2O_3 , o $Al(PO_3)_3$ pode ser convertido em ortofosfato de alumínio ($AlPO_4$) em temperaturas entre 800 e 1000°C. Tal composto possui estrutura semelhante à da sílica, podendo ser encontrada na forma de três polimorfos: berlinita (correspondente ao quartzo), cristobalita e tridimita. Segundo Wagh [38], a primeira é uma importante fase ligante, sendo um sólido composto por uma rede de tetraedros PO_4 e $AlPO_4$ alternados e ligados pelos oxigênios. Como demonstrado na Figura 2.6, onde são destacadas as principais alterações que ocorrem com o MAP durante o aquecimento, esta fase também pode ser obtida pelo tratamento térmico do monofosfato de alumínio $[AlH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O]$ em temperaturas entre 140°C e 200°C.

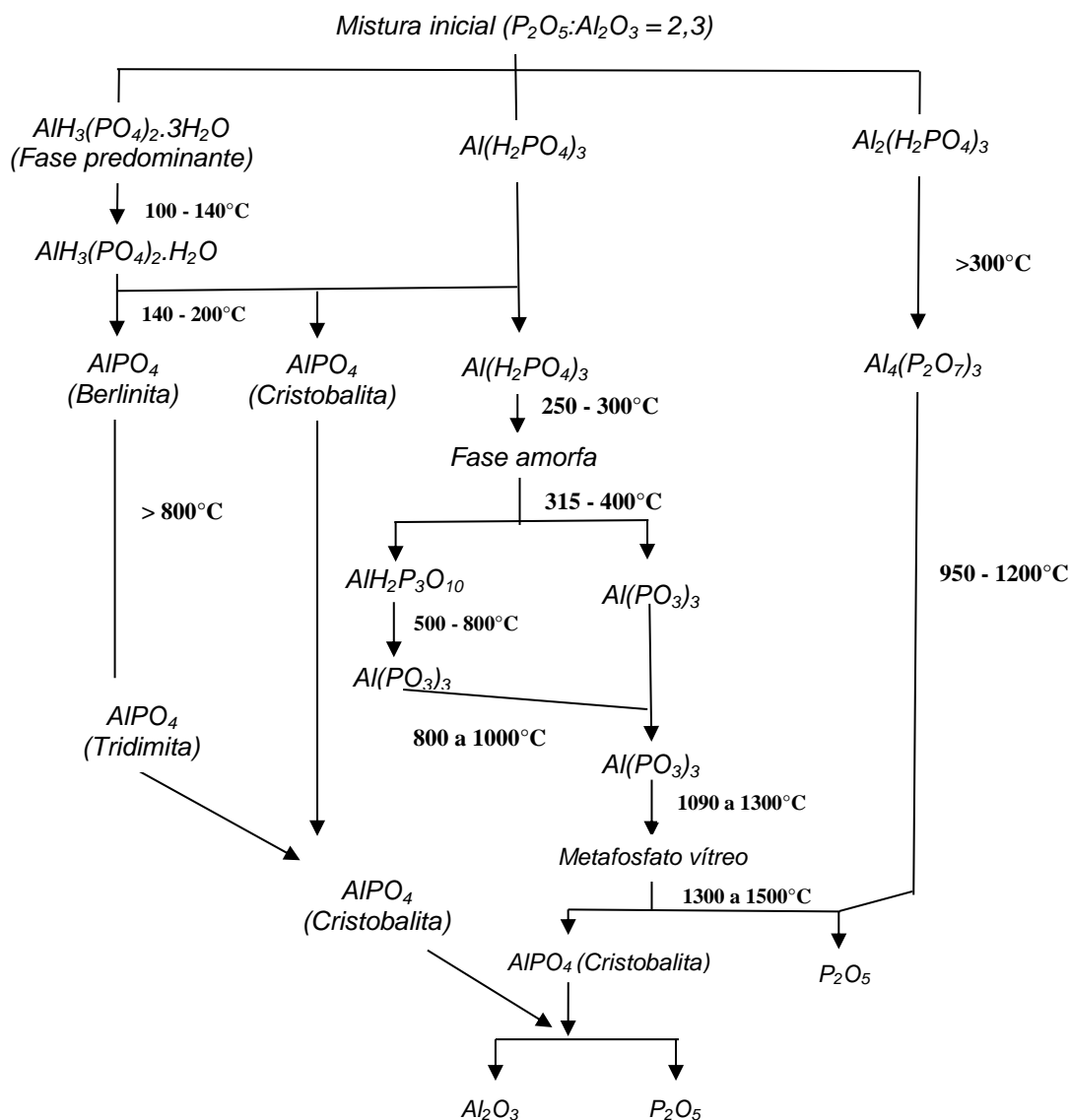
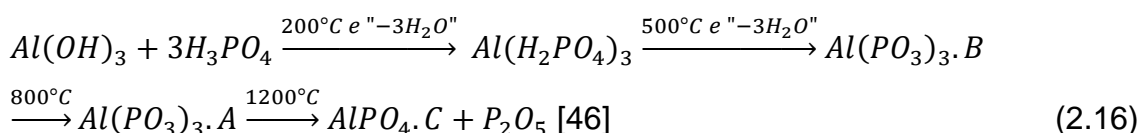
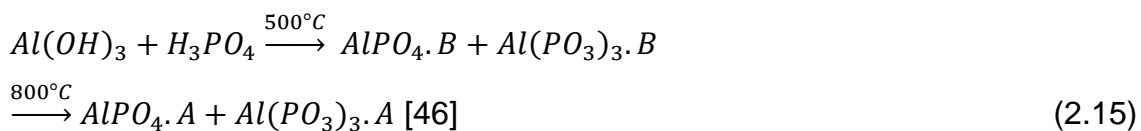
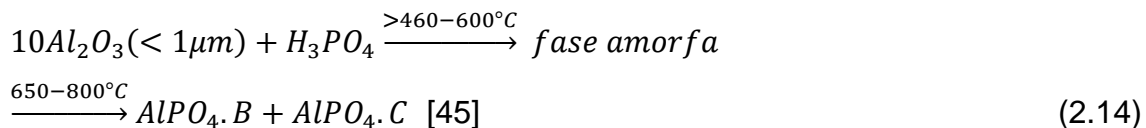
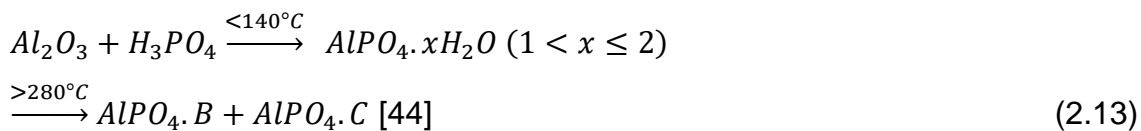
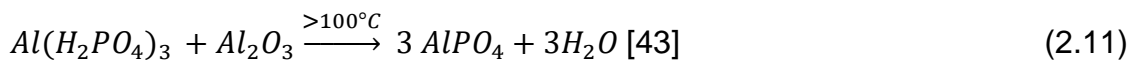
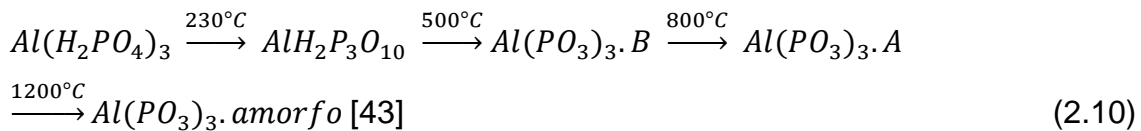
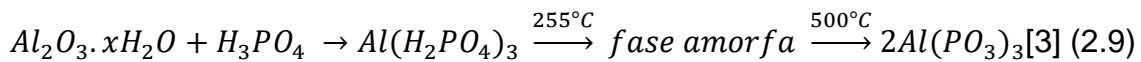
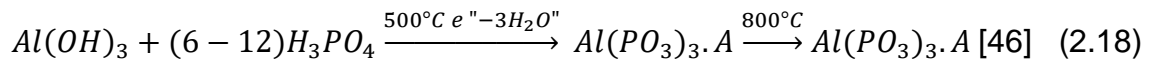
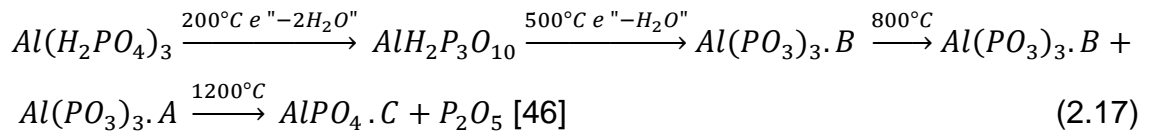


Figura 2.6 – Efeito do tratamento térmico na formação de fases ligantes a base de fosfato de alumínio [30].

De acordo com o apresentado na Figura 2.6, são inúmeros os produtos que podem ser obtidos por meio da reação entre alumina e ácido fosfórico, sendo objeto de estudo de muitos pesquisadores. As reações representadas pelas Eq. 2.9-2.18 foram descritas por Moorlag [42] em sua tese com base nas respectivas referências. As quais resumem o que foi concluído em cada trabalho, cujos estudos envolveram a combinação de diferentes razões P/Al e tratamento térmico em determinadas temperaturas, bem como tamanho de partícula de Al_2O_3 empregado. Dessa forma, algumas das equações podem

não estar balanceadas, uma vez que o objetivo de Moorlag era representá-las de acordo com a conclusão apresentada em cada um dos trabalhos, como na Eq. 2.18, por exemplo, que representa que ao utilizar razões P/Al igual a 6 ou 12, obtém-se a fase $Al(PO_3)_3.A$ tanto a $500^\circ C$ quanto a $800^\circ C$. Além disso, parte-se do pressuposto que algumas das reações entre alumina e compostos aluminosos com fosfatos de alumínio são etapas passíveis de serem obtidas também a partir da reação entre ácido fosfórico e compostos aluminosos *in situ*.



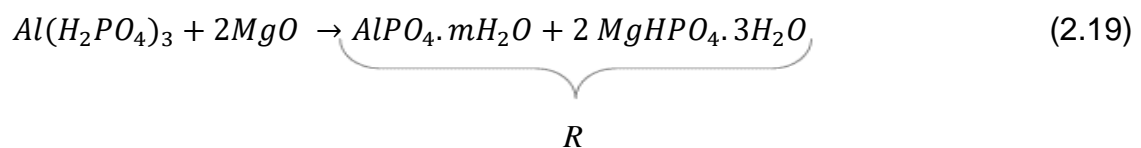


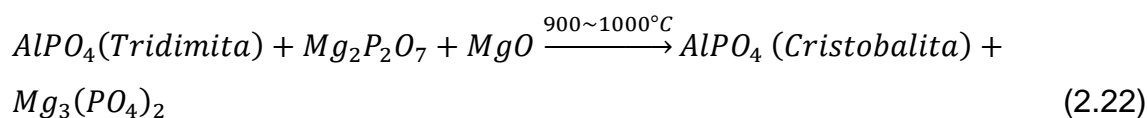
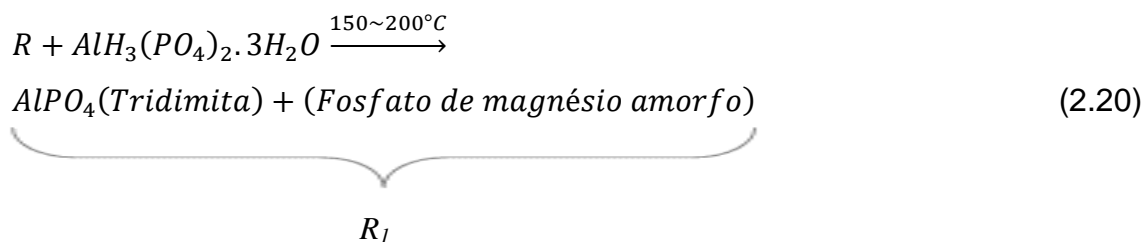
2.11 Transformações de fase em sistemas Al_2O_3 - MgO - P_2O_5

Como discutido anteriormente, as transformações de fase relacionadas à interação do monofosfato de alumínio e alumina ocorrem lentamente à temperatura ambiente. Para acelerar essas reações é considerado o uso de agentes de cura, tais como o MgO e o CAC. Este desenvolvimento empregou o MgO e por isso as transformações envolvendo este óxido serão apresentadas neste trabalho.

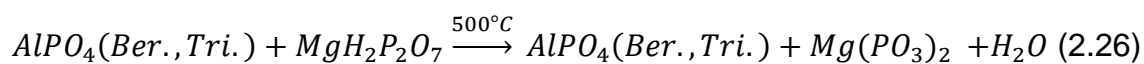
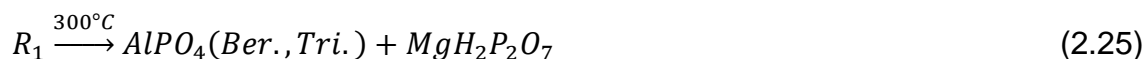
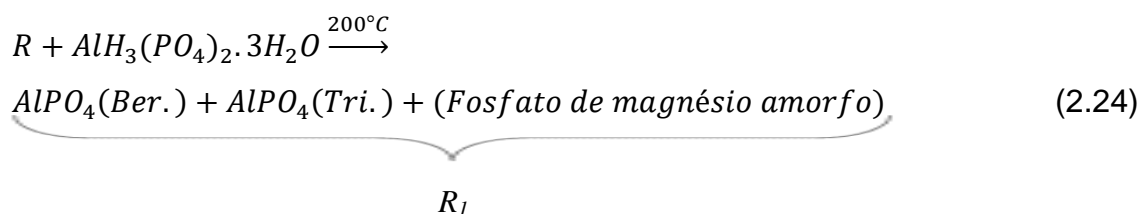
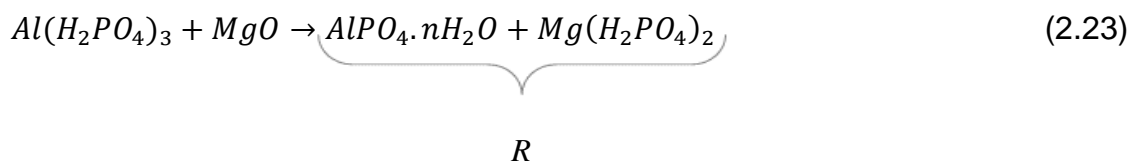
Da mesma forma que a interação entre magnésia e ácido fosfórico é exotérmica, a interação com MAP também libera uma quantidade considerável de calor [32]. Sendo assim, é necessário não somente ajustar o teor de MgO a ser empregado, como também selecionar adequadamente o grau de cristalinidade e tamanho de grão, a fim de induzir uma taxa de reação apropriada. Como reportado na literatura [32], as seguintes transformações devem ocorrer durante a interação de MAP e MgO :

a) Para composições cuja relação $P_2O_5/(Al_2O_3 + MgO) = 1$, o principal produto obtido a temperatura ambiente é a neoberita ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$).





b) Formação de $Mg(H_2PO_4)_2$ como resultado da reação na composição de $P_2O_5/(Al_2O_3 + MgO) = 1,5$ a temperatura ambiente.



De acordo com o diagrama de fases MgO-P₂O₅ (Figura 2.7), a interação entre MAP (ou H₃PO₄) e MgO ocasiona a geração de compostos de baixo ponto de fusão [tais como Mg₃(PO₄)₂ e Mg(PO₃)₂]. Além disso, o MgO pode quebrar a rede tridimensional de fosfato de alumínio, diminuindo o efeito ligante da mesma, e conseqüentemente a resistência mecânica do refratário [32, 38].

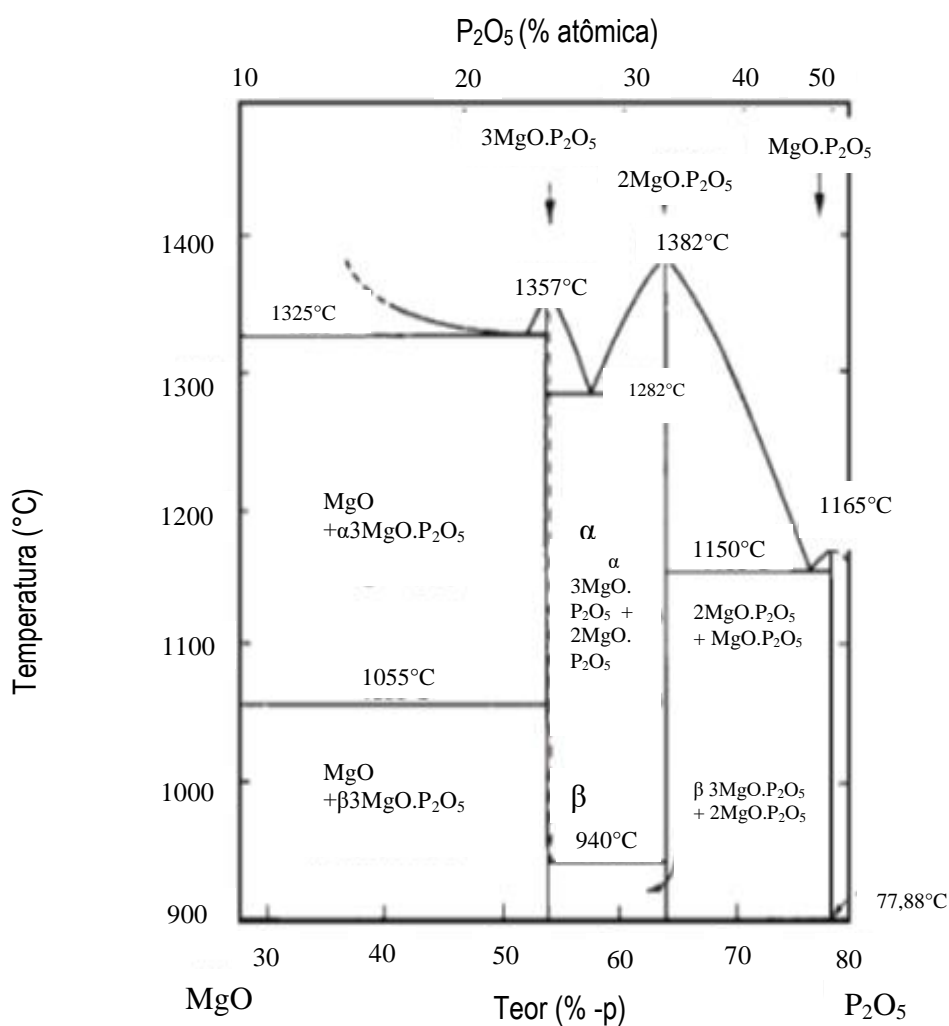


Figura 2.7 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema MgO-P₂O₅ [32].

Portanto, apesar do Mg^{2+} formar estrutura com fortes ligações em baixa temperatura, a presença deste cátion pode afetar a resistência mecânica a quente de refratários ligados por fosfatos.

Diversos fosfatos aluminosos podem ser obtidos em sistemas contendo alumina e ácido fosfórico (Figura 2.8), bem como aqueles quando MgO também é adicionado. Algumas das fases formadas são representadas pela Figura 2.9, tais como o metafosfato de magnésio $[Mg(PO_3)_2]$. Esta fase é contemplada na Figura 2.10, que representa o diagrama de fases do sistema $Mg(PO_3)_2-Al(PO_3)_3$. Como é possível observar, os fosfatos de magnésio apresentam ponto de fusão inferior àquele apresentado pelo metafosfato de alumínio $[Al(PO_3)_3]$, destacado como uma das principais fases que podem ser obtidas por meio do tratamento térmico desses materiais. Pesquisadores, tais como Gonzalez e Halloran [43], avaliaram os principais fatores responsáveis por influenciar os produtos gerados: (i) tipo de alumina, (ii) razão P_2O_5/Al_2O_5 (iii) temperatura e (iv) tempo. Moorlag et al [39, 42], resumiram alguns pontos pertinentes a partir das principais publicações do sistema alumina-fosfato, além de resultados de suas próprias pesquisas.

1. A reatividade da reação entre Al_2O_3 e H_3PO_4 é ajustada pela concentração do ácido e/ou características do óxido, tais como tipo do mesmo, área superficial, [42] e sua cristalinidade [44].
2. A $200^\circ C$, em sistemas com alta concentração de H_3PO_4 e/ou Al_2O_3 de baixa reatividade, a fase fosfática de maior tendência a ser formada é o $Al(H_2PO_4)_3$ [42].
3. As fases MAP $[Al(H_2PO_4)_3]$, trifosfato de alumínio hidratado, e metafosfatos de alumínio são favorecidas somente na presença de alto teor de fosfatos ($Al/P \leq 0,5$).
4. O metafosfato de alumínio, $Al(PO_3)_3$, é preferencialmente gerado na presença de elevadas concentrações de fosfato. Foi observado que na maior parte dos casos, essa fase era proveniente da condensação de $Al(H_2PO_4)_3$, formando $Al(PO_3)_3-B$ a $500^\circ C$ que é convertido em $Al(PO_3)_3-A$ a $800^\circ C$.

5. O ortofosfato de alumínio, AlPO_4 , forma-se preferencialmente nas seguintes condições: (a) alta reatividade, alta área superficial do Al_2O_3 e (b) baixa proporção de fosfato. A fase AlPO_4 é obtida pela reação de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ou $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ com a alumina [42].
6. Longos períodos de reação a temperaturas menores que 140°C produziram fases hidratadas de ortofosfato de alumínio ($\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), as quais se decompõem (em temperaturas de até 200°C) formando estruturas cristalinas e poliméricas de ortofosfato de alumínio [42].

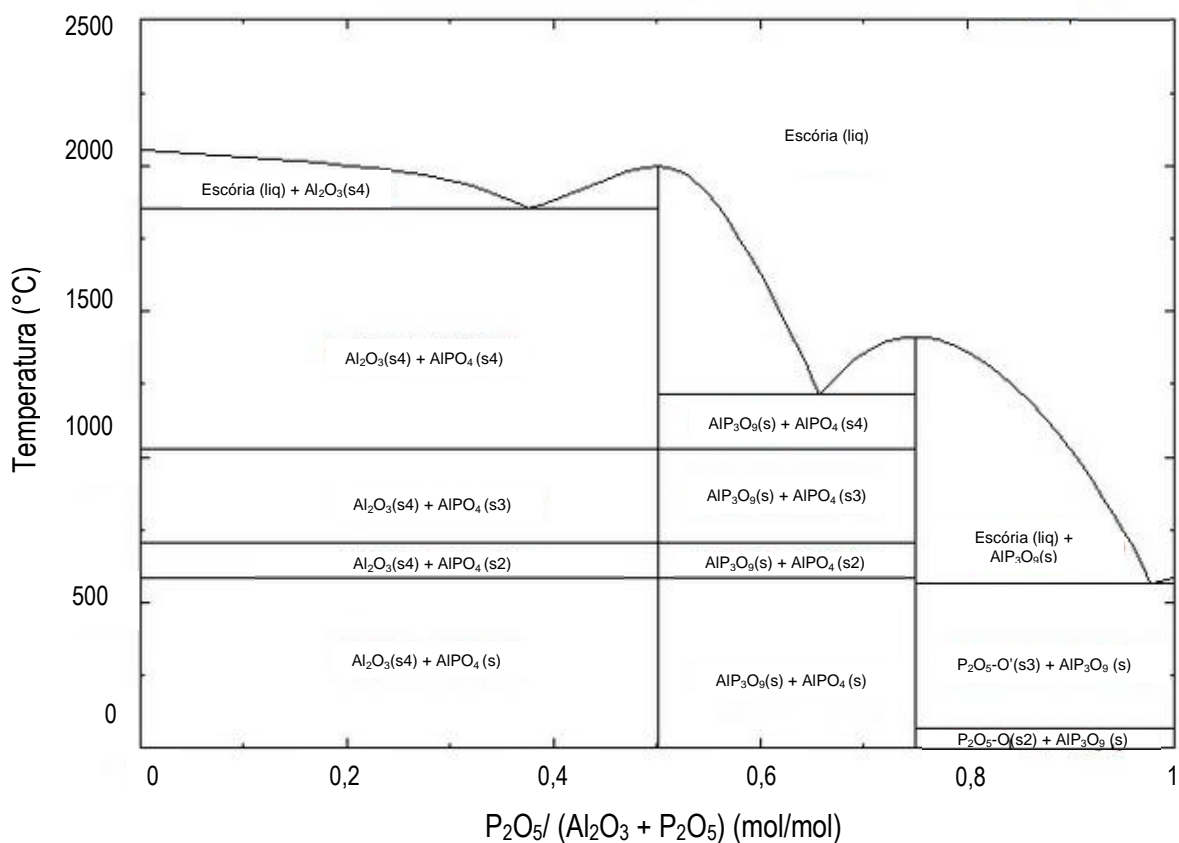


Figura 2.8 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [47].

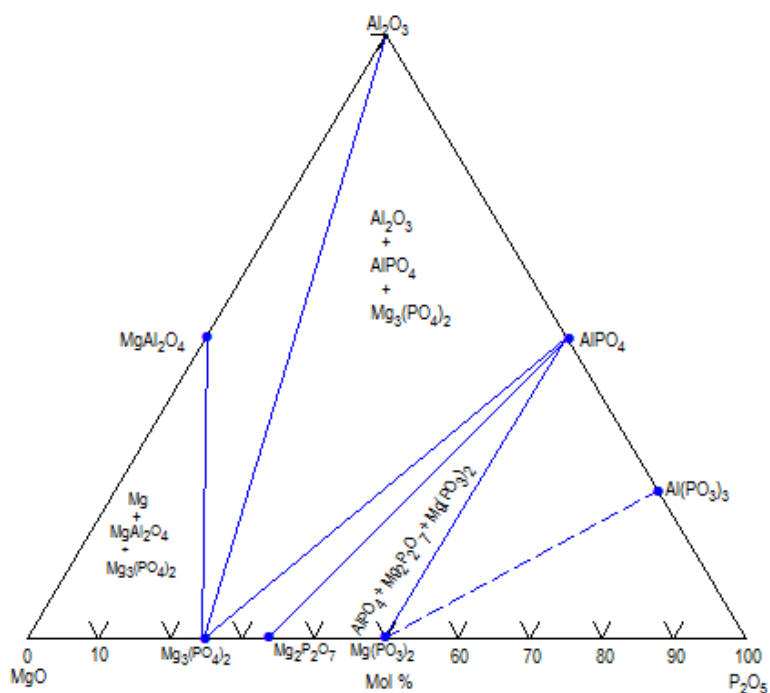


Figura 2.9 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema P_2O_5 - Al_2O_3 - MgO [48].

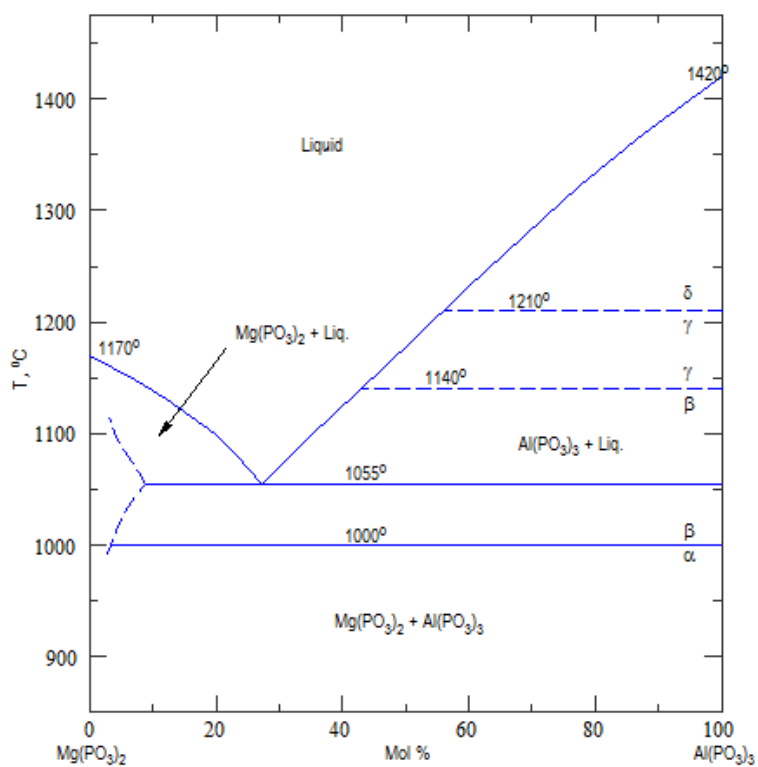


Figura 2.10 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $Mg(PO_3)_2$ - $Al(PO_3)_3$.

Cabe ressaltar que apesar de haver inúmeros estudos a respeito dos produtos da reação entre alumina e ácido fosfórico, existem alguns pontos em que ainda não há um consenso, como a função ligante das estruturas polimórficas do AlPO_4 , que são questionadas entre favoráveis [37, 49] ou desfavoráveis [50] à ligação do refratário.

Parte da conclusão da tese de Gonzalez [51] mostra que o AlPO_4 obtido a temperatura ambiente por sistemas altamente reativos, leva à baixas propriedades mecânicas. Contudo, quando formado a altas temperaturas ($>800^\circ\text{C}$), torna-se uma forte fase ligante, ainda com a ressalva que algumas daquelas formadas pode não promover ligação.

2.12 Concretos fosfatados auto escoantes

2.12.1 Dispersão

A obtenção de concretos auto escoantes pode ser alcançada a partir da escolha de um empacotamento de partículas adequado (como mencionado anteriormente), aliado ao uso de aditivos que promovam dispersão entre as partículas constituintes da composição. Os dispersantes, independentemente de sua natureza, atuam evitando a aglomeração do material e adequando a fluidez da mistura. Tais moléculas podem atuar por três mecanismos: estérico, eletrostático ou eletroestérico.

A estabilização de uma suspensão em um líquido polar por meio do mecanismo eletrostático é alcançada pela formação de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas eletricamente carregadas. A mesma consiste de uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula, chamada de Stern, e uma segunda composta por íons móveis, denominada difusa (Figura 2.11). As cargas podem ser positivas ou negativas, dependendo do pH e das propriedades ácido-base da superfície das partículas. Aquelas com mesmas cargas superficiais, mesmo que de materiais distintos, ao se aproximarem são repelidas por forças de caráter elétrico. Dessa forma, a

dispersão é alcançada por meio da escolha de um dispersante adequado às características do meio [52].

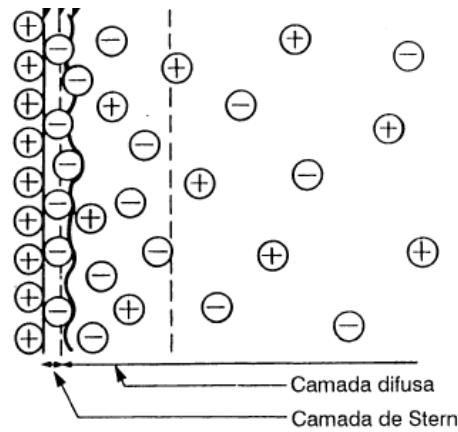


Figura 2.11- Ilustração microscópica do mecanismo de repulsão eletrostática [52].

A estabilização estérica é decorrente da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa, sejam elas de caráter orgânico ou inorgânico, que são adsorvidas nas superfícies das partículas (Figura 2.12). À medida que as mesmas se aproximam, tais moléculas criam uma barreira mecânica isolando-as.

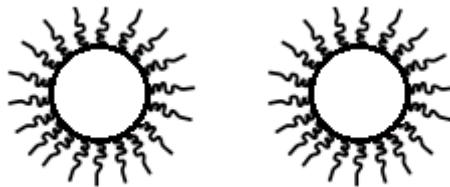


Figura 2.12 - Ilustração do mecanismo de dispersão estérica [52] (adaptada).

A repulsão eletroestérica é a somatória dos dois mecanismos anteriores, resultando em uma melhor estabilização. As cargas que dão origem ao componente eletrostático são as posicionadas sobre a superfície da partícula ou as associadas ao polímero adsorvido. Assim, a carga também passa a ser influenciada por aquela correspondente ao polímero. Tais moléculas, que apresentam grupos ionizáveis repetidos e chamados polieletrólitos, são

também responsáveis pela componente de repulsão estérica. A Figura 2.13 ilustra tal mecanismo.

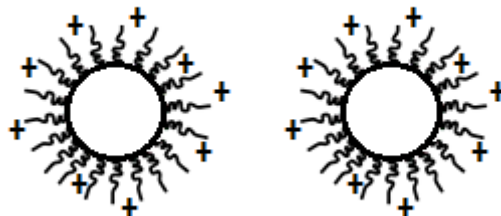


Figura 2.13 - Ilustração do mecanismo de dispersão eletroestérica [52] (adaptada).

2.12.2 Desafios para obter dispersão em concretos aluminosos contendo solução de H_3PO_4 e MgO no sistema ligante

Os concretos refratários quimicamente ligados por fosfatos comerciais são aplicados por projeção ou vibração, enquanto na literatura consultada não se tem registros a respeito de materiais dessa classe com comportamento auto escoante. A ausência de tais refratários no mercado é consequência da dificuldade em controlar a taxa das reações ácido-base que ocorrem a partir do processamento, bem como em obter dispersão das partículas em meio ácido de elevada concentração iônica. Considerando concretos aluminosos cujos ligantes são soluções de ácido fosfórico (H_3PO_4) de concentrações elevadas (~35% de P_2O_5), normalmente utilizadas no preparo desses materiais, o meio apresenta (ao menos inicialmente) pH extremamente baixo (~ 1) e elevada concentração iônica. Segundo os trabalhos de Greenwood e Kenall and Yun-Hwei Shen et al [53, 54] esses fatores afetarão a eficiência da dispersão de muitos aditivos orgânicos comumente utilizados em sistemas cerâmicos.

Tais trabalhos ainda reportaram que suspensões de alumina em pH ácido, ao gerar cargas positivas sobre a superfície da partícula, podem dificultar ou até impedir o ancoramento de muitos tipos de dispersantes orgânicos que utilizam o grupo funcional COOH (dissociando em COO^-) para

tal fim. Nessas condições, as cargas das cadeias poliméricas são blindadas pela elevada força iônica do meio e pela conformação altamente enovelada ou achatada adquirida por essas moléculas.

2.12.3 Alternativas de dispersantes promissores para concretos fosfatados auto escoantes

Os dispersantes orgânicos utilizados em sistemas cerâmicos não são adequados para materiais quimicamente ligados por fosfatos, uma vez que não ocorre a adsorção de tais moléculas sobre as partículas de alumina, que se tornam positivas em meio ácido. Nesse sentido, os (poli)álcoois poderiam ser sugeridos para a dispersão de tais composições, pois atuam efetivamente em pH's ácidos via mecanismo eletrostático. No entanto, de acordo com Lyon et al [55], esses compostos formam complexos na presença dos cátions Al^{3+} , resultando na inibição das possíveis e subsequentes reações ao invés de promover a dispersão da alumina. Segundo este autor, os ânions geradores de fases insolúveis (PO_4^{3-} e HPO_4^{2-}) competem com as rotas que formam fases solúveis ($H_2PO_4^-$ e R^{X-}), onde R^{X-} representa o ânion gerado pelo sequestrante orgânico. Assim, esses agentes sequestrantes inibem a formação do fosfato insolúvel, $AlPO_4$, e retardam o enrijecimento do material.

Os dispersantes inorgânicos, por sua vez, podem ser interessantes para as condições requeridas. Dentre eles, se tem os polifosfatos, que são amplamente utilizados em sistemas aluminosos. Como demonstrado por Faison and Harber [56], tais aditivos dispersam efetivamente as partículas de alumina em meio ácido (Figura 2.14). No entanto, quanto maior a cadeia polifosfática, menor é a viscosidade da suspensão, para uma quantidade crítica de aditivo adicionado (que corresponde a 3g/Kg de sólido, de acordo com o trabalho em questão).

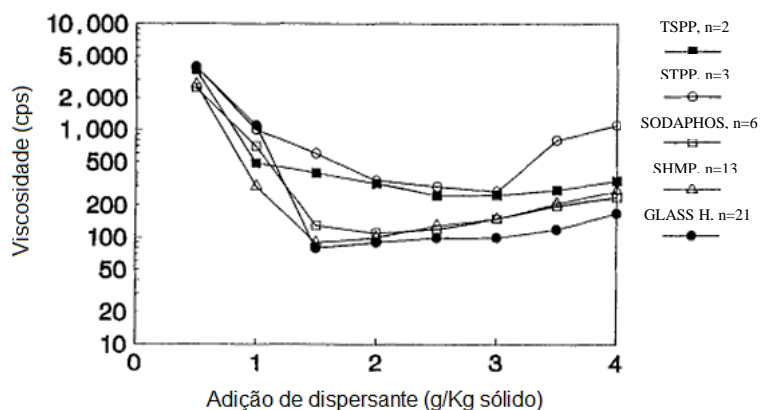


Figura 2.14 – Viscosidade de suspensões de alumina em função da concentração de diferentes fosfatos de sódio como dispersantes em pH = 3 [56].

O uso desses compostos também foi apontado como solução para aumentar a trabalhabilidade de refratários que utilizam MgO e H₃PO₄, facilitando o manuseio de tais materiais por um período desejável [57].

Em decorrência dos motivos apresentados, os polifosfatos apresentam características desejáveis para a obtenção de concretos fosfatados autoescoantes. Esses aditivos podem apresentar estrutura linear, ramificada ou cíclica (Figura 2.15).

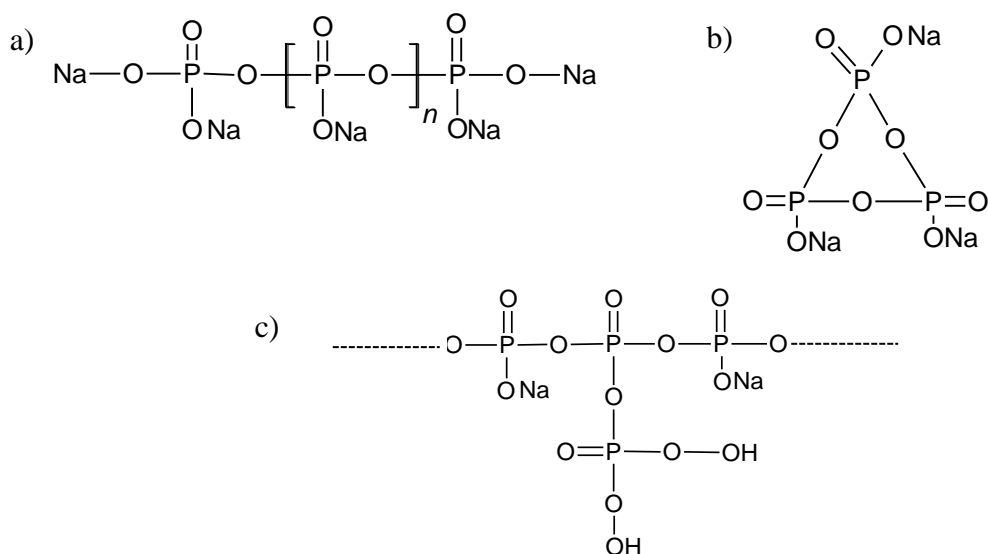


Figura 2.15 – Polifosfato de estrutura a) linear, b) cíclica e c) ramificada.

2.12.4 Possíveis mecanismos de dispersão em concretos aluminosos contendo solução de H_3PO_4 e MgO como sistema ligante

A dispersão promovida pelos polifosfatos pode ser explicada por meio: (i) do mecanismo eletrostático derivado da presença das moléculas adsorvidas na superfície do óxido; (ii) da repulsão estérica em decorrência das longas cadeias polifosfáticas; e (iii) do sequestro de cátions multivalentes que se adsorvem preferencialmente na superfície das partículas e levam à floculação do sistema devido à diminuição da espessura da dupla camada elétrica (Figura 2.16) [56, 58, 59].

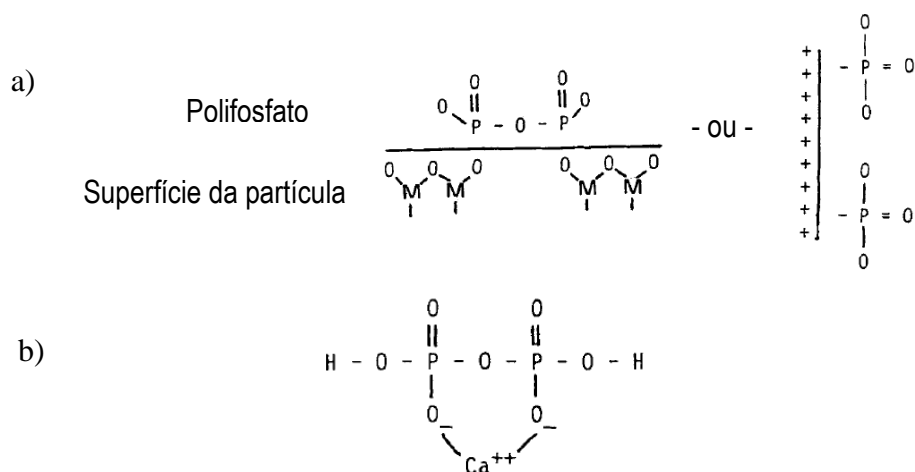


Figura 2.16 – Mecanismos de dispersão por polifosfatos: a) adsorção das moléculas sobre a superfície das partículas e b) sequestro de cátions multivalentes no meio [54].

Com relação ao mecanismo (i) a dispersão é promovida em consequência dos complexos formados entre a superfície das partículas de alumina e as moléculas de polifosfatos, como ilustrado na Figura 2.16a. Segundo M. Del Nero et al [60], a adsorção desses compostos pode ocorrer pela formação de complexos de esfera interna ou externa, na superfície dos grupos hidroxílicos ou nas hidroxilas positivamente carregadas ($AlOH_2^+$), respectivamente. Os complexos de esfera interna são aqueles em que os

ligantes estão diretamente atraídos pelo íon metálico (Al^{3+}), tal como por meio de ligações de hidrogênio; enquanto os de esfera externa ocorrem quando os cátions e ânions se associam em solução, consistindo, neste caso, na adsorção de íons H_2PO_4^- . O trabalho de M. Del Nero et al [60] demonstrou que em faixas de pH entre 3 e 6 ocorre a máxima adsorção de fosfato (Figura 2.17) e que o ponto isoelétrico das suspensões é menor conforme aumenta a concentração de fosfato no meio (Figura 2.18).

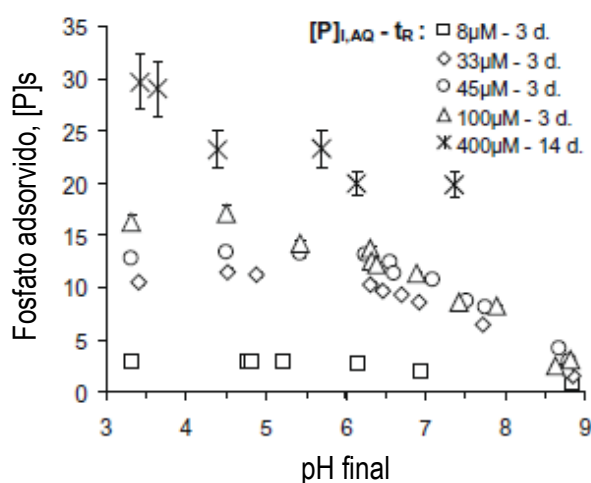


Figura 2.17 – Efeito do pH sobre a adsorção do fosfato em suspensões de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl para diferentes concentrações iniciais ($[\text{P}]_{\text{I,AQ}}$) de fosfatos aquosos (t_{R} : tempo de reação) [60].

A captura de cátions multivalentes pelas cadeias polifosfáticas (mecanismo (iii)) têm sido apontada como a responsável por uma queda expressiva da viscosidade em soluções contendo essas moléculas e íons metálicos [61, 62], a qual é demonstrada principalmente para cátions bivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e outros) [63], sendo maior com o aumento da razão cátion bivalentes/fósforo.

A variação do grau de complexação com a carga dos cátions deriva da maneira como as cadeias de polifosfatos complexam tais íons, podendo ocorrer a partir de grupos localizados nas extremidades ou no interior das cadeias, como demonstrado na Figura 2.16b.

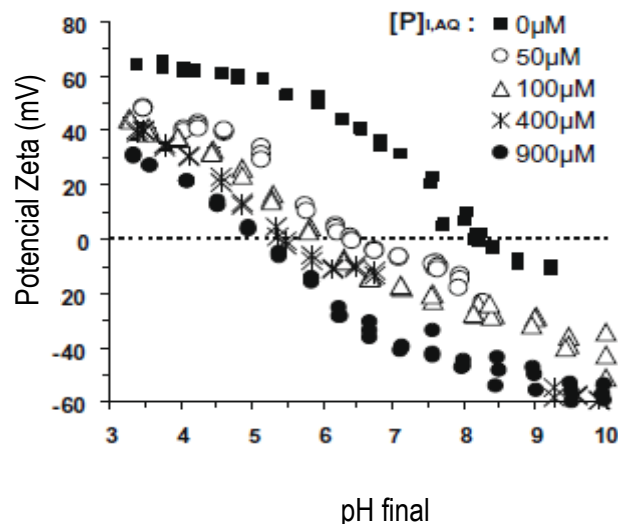


Figura 2.18 – Dependência do potencial zeta de suspensões coloidais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl para diferentes concentrações iniciais de fosfatos aquosos ($[\text{P}]_{i, \text{AQ}}$) [60].

O mecanismo de sequestro de cátions metálicos consiste no impedimento da precipitação, uma vez que complexos solúveis são formados. Sendo assim, trata-se de uma reação de competição entre o ânion sequestrante e aquele responsável pela precipitação a partir do cátion metálico. Em concretos quimicamente ligados por fosfatos em que o MgO é empregado como agente de enrijecimento, o ânion responsável pela precipitação é o PO_4^{3-} , enquanto as espécies sequestrantes são os demais íons fosfáticos presentes no meio. Tal complexação é fortemente dependente de diversas variáveis, tais como 1) alcance do equilíbrio, 2) o cátion metálico específico, 3) ânion sequestrante, 4) ânion de precipitação específico e as respectivas concentrações, 5) presença de outros íons metálicos, 6) força iônica total, 7) pH de solução e 8) temperatura [64].

O presente trabalho avaliará o poder dispersante de alguns polifosfatos comerciais em sistemas contendo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e sínter de MgO na presença de soluções de H_3PO_4 de elevada concentração (48%-p). Portanto é necessário considerar as diferenças dos cátions Al^{3+} e Mg^{2+} na complexação pelos polifosfatos.

2.12.4.1 Complexação de Mg^{2+} por polifosfatos

O sequestro de cátions bivalentes por cadeias polifosfáticas pode resultar em uma queda expressiva da viscosidade de soluções contendo estes aditivos, uma vez que se formam complexos solúveis em água. No entanto, a estabilidade desses complexos depende de alguns fatores, em especial o tamanho do ânion fosfático. De acordo com Van Wazer and Callis [61], a efetividade de complexação é maior à medida que o tamanho do ânion fosfático diminui, sendo o pirofosfato o mais efetivo no sequestro de cátions Mg^{2+} .

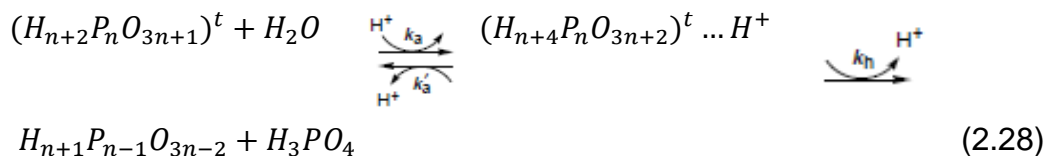
2.12.4.2 Complexação de Al^{3+} por polifosfatos

No caso de íons trivalentes, como o Al^{3+} , estudos via Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P e ^{27}Al indicam que esses cátions se ligam preferencialmente nas extremidades da cadeia dos polifosfatos [18], e conseqüentemente a complexação ocorre em menor proporção comparado a sistemas contendo íons bivalentes.

Também é extensamente discutida na literatura a formação de géis de polifosfato de alumínio quando atingidas determinadas concentrações do cátion em solução [63, 65]. O gel formado é responsável pelo aumento da viscosidade do sistema, provocando o efeito “bridging/floculation” entre as partículas. Além disso, a obtenção de géis também ocorre por meio da hidrólise dos polifosfatos, uma vez que os íons fosfato de menor comprimento irão interagir com os íons Al^{3+} para posteriormente formar fases insolúveis.

2.12.5 Hidrólise de polifosfatos

Os polifosfatos podem ser facilmente hidrolisados, sendo que a taxa dessas reações é dependente de inúmeros fatores, tais como temperatura, pH, força iônica e concentração de cátions uni e multivalentes no meio, que são complexados pelos polifosfatos [66]. Em pH extremamente ácido, a hidrólise é favorecida e independe da concentração do soluto e a clivagem ocorre preferencialmente nas pontas das cadeias e ramificações. Isso ocorre devido à menor energia de ativação para quebra nestes pontos, na faixa de temperatura entre 25-90°C [67]. Dessa forma, as soluções contendo esses aditivos apresentarão fragmentos de cadeias menores, como demonstrado na Eq. 2.28, liberando ácido fosfórico que se dissociará de acordo com o pH do meio.



A ocorrência de hidrólise nas misturas refratárias para obtenção de concretos quimicamente ligados por fosfatos contendo essas moléculas é um fator que deve ser analisado cuidadosamente, uma vez que esta transformação será responsável por mudanças na reologia desses materiais. De acordo com o demonstrado, o sequestro dos íons Mg^{2+} é favorecido quando na presença de ânions de menor comprimento e, conseqüentemente, observa-se a diminuição da viscosidade do sistema. Dessa forma, a hidrólise desses polímeros pode favorecer o sequestro desses cátions, uma vez que fragmentos menores de cadeia estarão presentes no sistema à medida que a tal reação ocorre. Por outro lado, a hidrólise das cadeias polifosfáticas liberará íons PO_4^{3-} no meio, os quais são responsáveis pela formação de fosfatos insolúveis com Mg^{2+} e Al^{3+} , que aumentará a viscosidade do meio até o completo enrijecimento do material.

2.12.6 Ácido cítrico como inibidor

Apesar dos ácidos orgânicos e (poli)álcoois serem aplicados como dispersantes em sistemas ácidos (por exemplo, no processamento de materiais cerâmicos como *slip casting* e *tape casting*), em sistemas quimicamente ligados por fosfatos a sua atuação predominante ocorre como retardador de pega.

O ácido cítrico atua por meio do mecanismo eletrostático de dispersão, mesmo em pH's ácidos. No entanto, Lyon et al [55] demonstrou que este composto forma complexos na presença de cátions Al^{3+} , servindo principalmente como inibidores de reação e menos efetivamente como dispersantes. Segundo este autor, os ânions geradores de fases insolúveis (PO_4^{3-} e HPO_4^{2-}) competem com as rotas que formam fases solúveis (H_2PO_4 e R^{X-}), onde R^{X-} representa o ânion gerado pelo sequestrante orgânico. Assim, esses agentes sequestrantes inibem a formação do fosfato insolúvel, $AlPO_4$, e retardam o enrijecimento do material.

2.13 Concretos fosfatados obtidos pela adição direta de fosfatos

Atualmente, uma das necessidades das empresas consiste no fornecimento de composições de concretos refratários que contenham o ligante contido na mistura de pós. Materiais que são fornecidos dessa maneira apresentam preparo mais fácil, uma vez que o usuário apenas precisará adicionar água para o processamento dos mesmos, facilitando a aplicação.

Em concretos quimicamente ligados por fosfatos, é mais comum empregar soluções de H_3PO_4 , sendo necessário o transporte de tais líquidos juntamente com a composição sólida. O comércio de materiais dessa classe que contenham o aditivo ligante na mistura seca apresenta grandes vantagens, uma vez que se simplifica e diminui custos para o transporte do mesmo, além de consistir em menores danos insalubres para o operador.

Entre os fosfatos já estudados como ligantes tem-se os de sódio, incluindo os polifosfatos. Lyon et al [57] avaliou fosfatos de sódio com diferentes comprimentos de cadeia como ligantes, apresentando diferentes pH's em solução de 1%. No entanto, os pesquisadores observaram que a resistência mecânica a frio aumentou com o grau de polimerização dos aditivos, enquanto a resistência mecânica a quente foi prejudicada.

Os fosfatos de amônio foram extensamente estudados, porém a cura, secagem e queima normalmente resulta na liberação de amônia, gerando riscos à saúde humana e danos ambientais.

Fosfatos de magnésio e MAP também são citados [38], e são interessantes, pois já constituem as fases que normalmente são induzidas nas reações entre ácido fosfórico e os respectivos óxidos (Al_2O_3 e MgO).

Com base nessas informações, serão testados alguns aditivos sólidos neste trabalho, um deles contendo fosfato de sódio na composição, um monofosfato de alumínio $[\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$ e um monofosfato de magnésio $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$, a fim de identificar o mais adequado (em termos de tempo de trabalhabilidade e pega) e que proporcione concretos quimicamente ligados com maior desempenho.

3 METODOLOGIA

3.1 Concretos refratários

O estudo foi realizado em concretos contendo alumina tabular (Almatis, EUA) em diversas frações granulométricas, e aluminas reativas CT3000 SG (Almatis, EUA) e CL 370C (Almatis, EUA). Efetuou-se a definição da formulação com o auxílio do software PSDesigner, baseando-se no modelo de empacotamento de partículas de Alfred, com coeficiente de empacotamento (q) igual a 0,21 ou 0,26 para os concretos auto escoantes ou vibrados, respectivamente. Devido à maior complexidade na obtenção de concretos auto escoantes, composições vibradas foram empregadas para o desenvolvimento de formulações contendo ligantes sólidos.

Tabela 3.1 – Formulação dos concretos aluminosos.

Matéria prima	Auto escoante (%-p)	Vibrado (%-p)
AT 6-3	22	19
AT 3-1	11	20
AT 1-0.5	16	13
AT 0.6-0.2	9	12
AT 0.2-0.0	19	19
AT < 45	8	7
CL370C	10	6
CT 3000SG	5	4

3.2 Sistema ligante e aditivos

A seguir serão apresentados os ligantes e aditivos empregados para o desenvolvimento dos dois tipos de concretos contemplados neste trabalho: (i) concretos auto escoantes e (ii) vibrados contendo ligantes sólidos.

3.2.1 Concretos fosfatados auto escoantes

Avaliaram-se dois sistemas ligantes. O primeiro consiste em uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) com concentração correspondendo a 48%-p. A solução foi preparada a partir da diluição do Ácido Fosfórico D85 (Fosbrasil S.A. – Brasil) em água. Também foi empregada uma solução comercial de Monofosfato de Alumínio, denominada Fosbind-151 (Prayon, Bélgica) como ligante para os concretos, bem como a sua utilização em conjunto com a solução de ácido fosfórico 48%-p. As propriedades físico-químicas desses materiais são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Informações disponíveis na ficha técnica do Ácido Fosfórico D85 e da solução de Monofosfato de Alumínio Fosbind 151.

	Ácido fosfórico D85	Fosbind 151
H_3PO_4 (%-p)	85,0	-
P_2O_5 (%-p)	61,6	35,0
Al_2O_3(%-p)	-	8,4
pH solução (1%)	-	2,4
Densidade a 20°C (g/cm³)	1,68	1,5

Para que ocorra o enrijecimento dos concretos a temperatura ambiente, é necessário utilizar um material com caráter básico, assim como discutido anteriormente. Neste trabalho, o Sínter M30<212 (Magnesita S.A., Brasil) foi

empregado, cujas informações físico-químicas são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Propriedades físico-químicas do Sínter M30<212 .

Sínter M30<212		
Propriedades físicas	PA (%)	2,40
	ρ (g/cm ³)	3,33
	BET (m ² /g)	1,05
Granulometria	D(50) (μ m)	11,12
	D(90) (μ m)	31,35
Composição química (%-p)	MgO	98,20
	Al ₂ O ₃	0,08
	CaO	0,94
	SiO ₂	0,25
	Fe ₂ O ₃	0,41
	MnO	0,12

Os aditivos dispersantes Budit 3H, Budit 6H e Budit 8H (Budenheim, Alemanha), foram avaliados. As informações disponíveis nas fichas técnicas destes produtos estão contidas na Tabela 3.4.

Uma vez que os sistemas ligantes fosfatados são reconhecidos pelo rápido enrijecimento, o Ácido Cítrico Anidro PA–A.C.S. (Synth) foi avaliado como aditivo retardador para os concretos, a fim de ajustar o tempo de trabalhabilidade.

Tabela 3.4 – Características dos fosfatos Budit 3H, Budit 6H e Budit 8H.

	Budit 3H	Budit 6H	Budit 8H
P₂O₅ (%-p)	70,5	68	63,5
Na₂O (%-p)	27,5	29,5	33,5
pH (1%)	3,0	5,7	7,6

3.2.2 Concretos fosfatados empregando ligante sólido

Com o objetivo de selecionar aditivos comercialmente disponíveis no estado sólido que apresentem capacidade ligante em sistemas fosfatados, testaram-se alguns compostos. Estes foram fornecidos pela Budenheim, Alemanha (Tabela 3.5) e incorporados nas composições aluminosas com fator de empacotamento $q = 0,26$ juntamente com água e MgO, cujos teores foram ajustados experimentalmente.

3.3 Processamento dos concretos

O processamento dos concretos foi efetuado em reômetro desenvolvido para preparação desses materiais e realizado conforme as seguintes etapas: (1) homogeneização da massa seca por 30 segundos utilizando-se uma rotação de 25 rpm; (2) adição de aproximadamente 75% do volume de ligante e mistura até o ponto de virada do concreto a uma rotação de 45 rpm; e (3) adição do restante do ligante e aumento da rotação para 55 rpm, mantendo agitação por 3 minutos.

Os concretos foram moldados e submetidos à cura em estufa mantida a 30°C por 24h, e secagem a 110°C por 24h.

Tabela 3.5 - Aditivos fosfáticos sólidos avaliados como ligantes.

	FFB 716	FFB 798	M 11-57	
Composição química (%-p)	P ₂ O ₅	64,0	35,70	60,5
	Al ₂ O ₃	17,0	0,30	-
	MgO	-	39,57	21,0
	Na ₂ O	-	17,75	-
Densidade (g/cm³)	0,5	0,95	0,55	
pH (1%)	2,4	11,5	5,5	
Solubilidade (H₂O)	Solúvel	Parcial	Solúvel	

3.4 Caracterização

As técnicas de caracterização empregadas no desenvolvimento de ambos os tipos de concretos quimicamente ligados por fosfatos (auto escoantes e vibrados com ligantes sólidos) podem ser divididas em três grupos: (I) caracterização físico-química de suspensões e soluções contendo aditivos polifosfáticos, utilizada somente para os auto escoantes, (II) caracterização física dos concretos e (III) caracterização termomecânica. Tais análises, que serão descritas nos próximos tópicos, permitiram realizar o desenvolvimento de ambos os tipos de refratários seguindo o fluxograma apresentado na Figura 3.1.

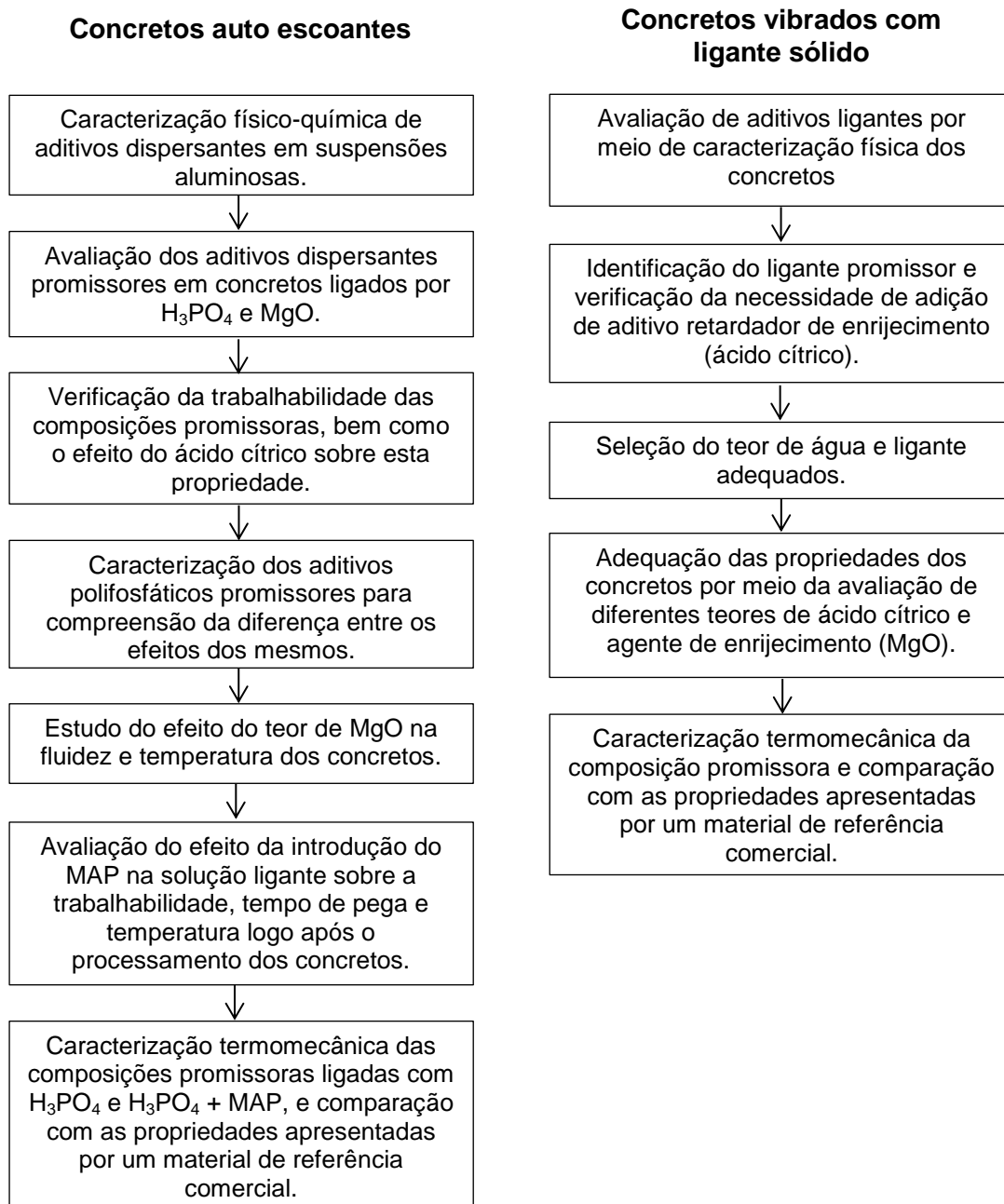


Figura 3.1 - Fluxograma de desenvolvimento dos concretos auto escoantes e vibrados contendo ligantes sólidos.

3.4.1 Caracterização físico-química de suspensões e soluções contendo aditivos polifosfáticos

Análises por meio das técnicas de Potencial Zeta, ressonância magnética nuclear ^{31}P e reologia foram empregadas para desenvolvimento dos refratários auto escoantes. A avaliação do Potencial Zeta foi empregada para pré-seleção de aditivos dispersantes adequados para obtenção de elevada fluidez livre em concretos quimicamente ligados por fosfato. Por outro lado, os ensaios reológicos e as análises de ressonância magnética nuclear de ^{31}P proporcionaram maior compreensão dos mecanismos de atuação dos polifosfatos nas composições estudadas.

3.4.1.1 Potencial Zeta

O Potencial Zeta é a diferença de potencial elétrico entre a superfície das partículas e sua suspensão. Tal medida é importante para compreender a estabilidade de suspensões aquosas, e pode atuar como guia na seleção de dispersantes adequados para obtenção de concretos refratários [48]. Com este objetivo, efetuaram-se medidas preliminares de Potencial Zeta (ZA500, Matec Applied Sciences) em suspensões de Al_2O_3 contendo 10%-p de sólidos sem aditivos ou contendo 1%-p do mesmo, ou uma mistura de 1%-p de polifosfatos (Budit 3H, 6H ou 8H) + 1%-p de ácido cítrico. A realização de tais experimentos deu-se a partir da titulação de uma solução de H_3PO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ nas suspensões mencionadas, de modo a obter curvas de Potencial Zeta em função do pH. A partir dos resultados, identificaram-se os aditivos que melhor dispersam as suspensões de interesse, bem como os intervalos de pH nos quais os mesmos são mais efetivos.

3.4.1.2 Ressonância magnética nuclear de ^{31}P

A fim de caracterizar e verificar a estabilidade de polifosfatos em soluções aquosas [63, 68], a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^{31}P foi empregada. Sendo assim, analisaram-se dois aditivos (Budit 3H e Budit 6H) solubilizados em D_2O [0,65% (m/v)] utilizando um Espectrômetro Avance III Bruker 14,1T (600MHz), em dois momentos distintos ($t = 0$ e 1,5h).

3.4.1.3 Ensaio reológicos

Com a finalidade de obter maior compreensão sobre a influência do MgO no mecanismo de enrijecimento das cerâmicas estudadas, bem como o papel dos polifosfatos na redução da viscosidade das mesmas, experimentos foram realizados em um reômetro rotacional RS300 (Thermo Haake, Alemanha). Foi utilizado o dispositivo placa a placa empregando suspensões 50%-p de alumina reativa (CT3000SG, Almatiss) em solução de H_3PO_4 48%-p e em diferentes concentrações de sínter de MgO M30<212 (0 a 2,6%-p) na ausência e presença do aditivo Budit 6H. Para a obtenção das curvas de G' e viscosidade em função do teor de MgO, foi realizado primeiramente a varredura de frequência (entre 0,1 e 10Hz) e tensão (entre 0 e 10 Pa) para identificar a região de estabilidade viscoelástica. Em seguida efetuaram-se os testes com frequência e tensão fixas em 0,7 Hz e 0,24 Pa, obtendo as curvas desejadas.

3.4.2 Caracterização física dos concretos

A seguir serão apresentadas as técnicas utilizadas para avaliação preliminar dos concretos. Com exceção da verificação da evolução da fluidez e temperatura, empregada nas formulações auto escoantes, todos os ensaios foram aplicados nos dois tipos de refratários quimicamente ligados por fosfatos

desenvolvidos neste trabalho: auto escoantes e vibrados contendo ligantes sólidos. Tais ensaios, juntamente com a comparação com as propriedades apresentadas pela referência, atuaram como guia na seleção de teores adequados dos aditivos dispersantes (para os auto escoantes), e de ligante fosfático e agente de enrijecimento (para os vibrados).

3.4.2.1 Ensaios de fluidez

Avaliou-se a fluidez dos concretos por meio do ensaio em que um cone de diâmetro inferior igual a 100 mm foi preenchido completamente com a massa processada. Em seguida, retirou-se o cone, deixando o material fluir por 1 min. A diferença entre o diâmetro final (após o material ser espalhado) e o diâmetro inicial (diâmetro inferior do cone – 100 mm) forneceu a fluidez do material, expressa em porcentagem.

Os experimentos foram realizados sem ou com vibração com máxima intensidade, para concretos auto escoantes ou vibrados.

3.4.2.2 Ensaios para verificação da evolução da fluidez e temperatura

Por se tratar de sistemas que geram reações exotérmicas, identificou-se a necessidade de avaliar temperatura e fluidez dos concretos em função do tempo. A evolução da fluidez foi avaliada por meio do procedimento mencionado no item 3.4.2.1, sendo efetuadas medidas contínuas do espalhamento do material sobre uma superfície plana, de modo a obter a fluidez acumulada. Registrou-se a temperatura com o auxílio de um termopar conectado a um sistema de aquisição de dados automático (ZA500, Matec Applied Sciences), sendo inserido tal dispositivo na composição previamente processada.

3.4.2.3 Avaliação do tempo de trabalhabilidade

Para a avaliação dos tempos de trabalhabilidade dos concretos, também foi utilizado o procedimento para medida da fluidez livre (item 3.4.2.1), sendo estas realizadas em função do tempo. As misturas permaneceram armazenadas por 4 minutos em saco plástico após o término de cada medida de fluidez. Considerou-se como tempo de trabalhabilidade aquele em que o concreto permaneceu com fluidez livre acima de 55%.

3.4.2.4 Resistência mecânica à flexão em 3 pontos

Realizou-se ensaios de flexão em 3 pontos, a fim de avaliar a resistência mecânica a frio dos concretos após secagem ou queima a 815°C. Os quais foram efetuados de acordo com a norma ASTM C133, utilizando corpos de prova em formatos de barras com dimensões de 25 x 25 x 150 mm³. Realizaram-se as medidas em um equipamento de ensaios mecânicos universal (MTS, Modelo 810, EUA), com taxa de carregamento de 12,9 N.s⁻¹. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição avaliada. O módulo de ruptura (σ_f) é calculado por meio da Eq. 3.1:

$$\sigma_f (MPa) = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.1)$$

onde P (N) corresponde à carga de ruptura, L (mm) é a distância entre os apoios, fixa em 127 mm; b (mm) é a largura e d (mm), a altura do corpo de prova.

3.4.2.5 Porosidade aparente

A porosidade aparente (PA) foi determinada por meio do método de imersão baseado no princípio de Arquimedes empregando corpos de prova obtidos após a secagem ou queima a 815°C. Os fluidos de imersão empregados foram querosene e água, para as amostras após secagem e queima, respectivamente (norma ASTM C 830). Os valores de PA foram calculados a partir dos dados de peso seco (P_s), imerso (P_i) e úmido (P_u) das amostras, como indicado a seguir:

$$PA (\%) = 100 \times \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \quad (3.2)$$

3.4.3. Caracterização termomecânica

A seguir são apresentadas as técnicas utilizadas para a avaliação termomecânica das formulações que se mostraram promissoras em termos de fluidez livre e vibrada (para os concretos auto escoantes e ligados com fosfatos sólidos, respectivamente), tempo de pega, trabalhabilidade, resistência mecânica a verde e porosidade aparente. Tal caracterização permitiu a comparação com o material de referência comercial e seleção dos materiais mais promissores para aplicação no setor petroquímico, bem como a identificação de aspectos que ainda possam ser aperfeiçoados.

3.4.3.1 Módulo de ruptura a quente

Com base na norma ASTM C 583-8, efetuou-se ensaio de módulo de ruptura a quente, utilizando amostras de dimensões 150 x 25 x 25 mm³, as quais foram ensaiadas em uma máquina de flexão a três pontos, modelo HBST

(High Bending strength Tester) 422, marca Netzsch. A velocidade de carregamento foi de 12,5 N/s e o cálculo do módulo de ruptura em função da temperatura do ensaio, σ_R , realizado a partir da Eq. 3.1.

3.4.3.2 Variação linear dimensional

Avaliou-se a variação linear dimensional (VLD) (Norma ASTM C113-02) de amostras com comprimento próximo a 150 mm, obtidas após queima a 500°C, 600°C, 700°C e 815°C por 5h. A equação que descreve o procedimento utiliza-se do comprimento inicial L_i obtido após cura e o comprimento final L_f , obtido após queima nas temperaturas mencionadas:

$$VLD(\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (3.3)$$

5.4.3.3 Resistência à erosão

A resistência à erosão é um dos requisitos mais importantes para o desenvolvimento de materiais a serem aplicados no setor petroquímico. Portanto, esta propriedade foi avaliada em corpos de prova de 115 x 115 x 25 mm³ queimadas nas temperaturas de 500, 600, 700 e 815°C por 5 horas e taxa de aquecimento de 2°C/min. O ensaio consistiu na manutenção das mesmas (posicionadas a um ângulo de 90°) sob fluxo contínuo de partículas de carvão de silício, de acordo com a norma ASTM C704. Ao final do ensaio, o volume erodido foi obtido por meio da Eq. 3.4:

$$\Delta V = \frac{M_i - M_f}{M_a} \quad (3.4)$$

onde, ΔV é a perda volumétrica (cm^3), M_i e M_f correspondem à massa da amostra (g) antes e após o ensaio, respectivamente, enquanto M_a é a massa aparente (g/cm^3) do concreto.

3.4.3.4 Termogravimetria e ensaios de explosão de concretos refratários

Para avaliar a perda de massa durante o aquecimento e a resistência à explosão, realizou-se termogravimetria e ensaios de explosão dos concretos, após cura a 30°C por 24h. O equipamento utilizado consiste em uma termo balança desenvolvida para avaliação da secagem de refratários. Os corpos de prova possuem uma geometria cilíndrica, com 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura. Os mesmos foram aquecidos à taxa de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ou $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. A perda de massa e a taxa de perda de massa do concreto, entre 30°C e 800°C , foram calculadas utilizando as equações a seguir:

$$W(\%) = \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

$$DTG(\%.\text{min}^{-1}) = \frac{dW}{dt} \quad (3.6)$$

onde, M_0 é a massa inicial da amostra (g), M é a massa observada num instante t (g), e M_f corresponde à massa final da amostra (g). W é a perda de massa (%), enquanto DTG é a taxa de perda de massa ($\%.\text{min}^{-1}$).

3.4.3.5 Módulo elástico por ressonância de barras

A técnica de ressonância de barras consiste em um ensaio não destrutivo de medida de módulo elástico, indicada para avaliar a rigidez de concretos refratários devido ao elevado fator de amortecimento destes materiais, associado com a dissipação de energia mecânica pela presença de partículas grosseiras, poros e microtrincas na microestrutura [69]. As medidas são realizadas pela varredura das frequências de ressonância do material. O procedimento consiste na excitação mecânica do corpo de prova, em forma de barra, por um transdutor piezoelétrico. A frequência de excitações ocorre em uma faixa que permita registrar as frequências naturais de ressonância da barra. Um sensor piezoelétrico registra as frequências de ressonância do material e, após identificar os modos normais de vibração, o módulo de Young é calculado a partir das equações de Pickett [70], que relacionam os módulos elásticos, as frequências naturais de vibração e as dimensões da amostra. A equação de Pickett pode ser expressa da seguinte forma [70]:

$$E = 0,9465 \frac{m f f^2}{b} x \frac{L^3}{t^3} x T_1 \quad (3.7)$$

onde, E é o módulo elástico (GPa), m corresponde à massa do corpo em avaliação (g), b é a largura da barra (mm), L é o comprimento (mm), t é a altura (mm), f é a frequência fundamental de ressonância da barra em flexão (Hz), e T_1 é o fator de correção que leva em conta o comprimento finito da barra e outros aspectos.

Neste trabalho, empregou-se a técnica de ressonância de barras para determinação do módulo elástico em duas situações: (i) ciclos de aquecimento (até 1000°C) e resfriamento de amostras secas (a 110°C/24h) ou queimadas (1000°C/5h), e (ii) a temperatura ambiente, entre ciclos de choque térmico (ensaio de resistência à essa condição). Corpos amostrais prismáticos, com

base quadrada, de dimensão aproximada de 150 mm x 25 mm x 25 mm foram utilizados. Efetuaram-se medidas de acordo com a norma ASTM C1548, por meio do equipamento ScanElastic 02 (ATCP Engenharia Física, Brasil) acoplado ou não a um forno com temperatura máxima de operação de 1450°C.

5.4.3.6 Resistência ao choque térmico

O ensaio de resistência ao choque térmico (ASTM C1171-91) tem como objetivo avaliar o efeito da variação da temperatura na integridade física do material. Por meio de múltiplos ciclos, quatro barras 25 x 25 x 150 mm³ foram expostas a aquecimentos e resfriamentos bruscos. Monitorou-se a queda da resistência mecânica por meio da evolução do módulo elástico. Em um forno projetado para esse tipo de ensaio, fixou-se a temperatura em 815°C, em sintonia com a máxima esperada na aplicação do concreto.

Cada ciclo corresponde a um processo de aquecimento e resfriamento da amostra. Com o forno aquecido, as amostras foram inseridas e permaneceram no mesmo durante 15 minutos. Em seguida, foram rapidamente retiradas e deixadas sobre uma superfície revestida com agregados refratários grandes (mínimo contato com a amostra) por 15 minutos resfriando ao ar.

Realizou-se um total de 9 ciclos e análises de módulo elástico empregando a técnica de ressonância de barras (equipamento Scanelastic, ATCP-Brasil) a cada 3 ciclos.

3.4.3.7 Difração de raios X

Análise de difração de raios X da matriz dos concretos ($d < 100 \mu\text{m}$) após secagem a 110°C/24h foi realizada em um equipamento Siemens D5005 AXS (Analytical X - Ray Systems, Alemanha), usando radiação $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), a fim de identificar as fases geradas nas composições desenvolvidas.

3.4.3.8 Refratariedade sob carga

Os materiais refratários são submetidos constantemente a várias solicitações durante o seu tempo de serviço, sendo assim necessária a análise do seu comportamento em função da temperatura quando submetido à compressão. Corpos de prova cilíndricos com 50 mm de altura e 50 mm de diâmetro contendo um furo central de 12,4 mm, calcinados a 600°C/5h (taxa de aquecimento de 2°C/min) e queimados a 1500°C/5h foram ensaiados a uma taxa de 3°C/min até a temperatura de 1600°C sob carga compressiva de 0,2 MPa (condição previamente avaliada para o concreto de referência) em um equipamento NETZSCH-421. Durante o ensaio foi mensurada a deformação linear da amostra em função da temperatura.

Este ensaio foi empregado somente no desenvolvimento dos concretos auto escoantes, após seleção de uma composição que apresentou comportamento promissor para a aplicação. No caso dos vibrados essa propriedade deve ser avaliada após aperfeiçoamento das demais propriedades apresentadas por esses materiais.

3.4.3.9 Ensaio de adesão – Resistência à flexão a 4 pontos

O ensaio de adesão de concretos refratários ainda não foi normalizado. Assim, como prática sugerida pelos fabricantes de concretos para reparo [71], utilizou-se uma adaptação do ensaio de flexão a 4 pontos, Eq. 3.8 e Figura 3.2.

$$\rho_{fl4} = \frac{3FL}{4bh^2} \quad (3.8)$$

onde, σ_{fl4} = resistência à flexão (MPa), F = carga na ruptura (N), L = distância entre pontos de carregamento (mm), b = largura do corpo de prova (mm) e h = altura do corpo de prova (mm).

Utilizou-se corpos de prova com $160 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ de composições ligadas com CAC (referência), fosfatadas (desenvolvidas ao longo deste trabalho) e amostras contendo ambas as composições. Estas últimas foram preparadas em duas etapas: a primeira consiste na moldagem de uma composição de referência de alta alumina e ligada com CAC. As amostras foram rompidas por meio de um ensaio de flexão em 3 pontos, cujos fragmentos obtidos apresentaram aproximadamente 80 mm de comprimento e foram posicionados no molde (Figura 3.3), para que o concreto a ser avaliado preenchesse o restante do mesmo. Em seguida realizou-se o processo de cura, secagem e queima dos corpos de prova de acordo com os procedimentos adotados para as composições fosfatadas. As amostras prontas foram ensaiadas no equipamento universal de ensaios (MTS810, MTS Systems Corp, Estados Unidos da América), conforme a norma ASTM C1161-94 para flexão a 4 pontos.

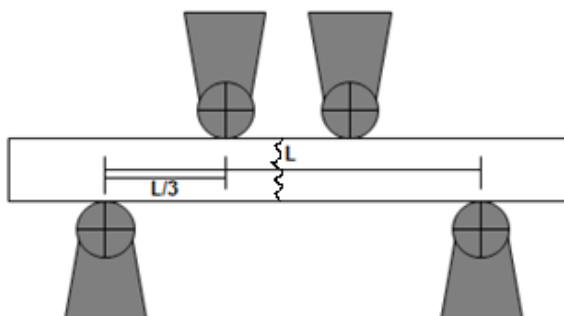


Figura 3.2 - Representação do ensaio de resistência a flexão em 4 pontos para medida de adesão.

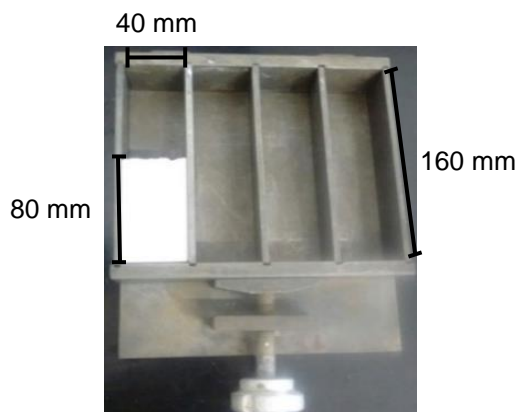


Figura 3.3 – Fragmento da amostra referencial posicionada no molde antes do preenchimento com a composição a ser avaliada por adesão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho visa ampliar a disponibilidade de materiais comerciais nacionais de elevado desempenho destinados aos processos petroquímicos. Sabendo da inexistência de alguns tipos de refratários quimicamente ligados por fosfatos com características desejáveis para fácil aplicação e redução de custo, foram selecionadas duas frentes de estudo: (I) desenvolvimento de concretos quimicamente ligados por fosfato com comportamento auto escoante e (II) desenvolvimento de concretos quimicamente ligados por fosfatos contendo ligantes sólidos.

Cada uma das rotas teve como primeira etapa a seleção de aditivos que permitissem a elevada fluidez e a obtenção de resistência mecânica a verde igual ou superior à referência para (I) e (II), respectivamente. Em seguida, efetuaram-se algumas alterações nas formulações de modo a obter trabalhabilidade, tempo de pega e propriedades a verde adequadas à aplicação. Ao final, realizou-se a caracterização termomecânica das composições promissoras e os resultados foram comparados com aqueles da referência. Dessa forma, foi possível definir se os refratários desenvolvidos poderiam ser aplicados no setor petroquímico e identificar os pontos de melhoria dos mesmos.

Os próximos tópicos relatam os resultados obtidos e as respectivas discussões com base no que tem sido reportado em trabalhos da literatura sobre as cerâmicas quimicamente ligadas por fosfatos, bem como a comparação com um material disponível comercialmente.

4.1 Desenvolvimento de concretos quimicamente ligados por fosfato com comportamento auto escoante

O desenvolvimento dos refratários auto escoantes fosfatados foi realizado primeiramente por meio da investigação do comportamento de alguns aditivos dispersantes em suspensões aquosas, a fim de pré-selecionar os mais

adequados para a obtenção desses materiais. Em seguida, estudou-se o efeito dos aditivos selecionados em concretos, para que a caracterização termomecânica das composições promissoras fosse realizada, de modo a verificar o potencial das formulações desenvolvidas para aplicação no setor petroquímico. Tais etapas e os respectivos resultados serão detalhados a seguir.

4.1.1 Avaliação do Potencial Zeta em função do pH para suspensões aluminosas contendo aditivos Budit (3H, 6H e 8H) e/ou ácido cítrico

Assim como demonstrado por diversos trabalhos [56, 58, 62], os polifosfatos atuam como dispersantes em suspensões contendo ácido fosfórico. Por este motivo, três polifosfatos comerciais foram avaliados (Budit 3H, Budit 6H e Budit 8H), cujas características foram apresentadas na Tabela 3.4. Além disso, o ácido cítrico, que é largamente empregado em sistemas cerâmicos também foi selecionado.

Foram realizadas medidas de Potencial Zeta (ζ) em função do pH de suspensões aluminosas na presença dos aditivos dispersantes mencionados (Figura 4.1). Os baixos valores de ζ observados na ausência dos aditivos, comprovam a ineficiência da dispersão das partículas de alumina em meios extremamente ácidos ($\text{pH} \approx 1$) e de elevada concentração iônica. Além disso, em consequência das características do meio [53, 54], a presença do ácido cítrico também resultou em pouca dispersão.

A adição de polifosfatos permitiu a obtenção de valores mais negativos de ζ , uma vez que as cargas presentes nas cadeias contribuem para o aumento da camada de Stern, promovendo dispersão adequada. Segundo Del Nero et al [60], o aumento da concentração de íons fosfato em suspensões aluminosas, provoca um deslocamento do ponto isoelétrico ($\zeta = 0$) para pH's mais baixos. Dessa forma, por se tratar de polifosfatos, a concentração desses íons é elevada e o ponto isoelétrico não é atingido, evidenciando a estabilidade de tais sistemas.

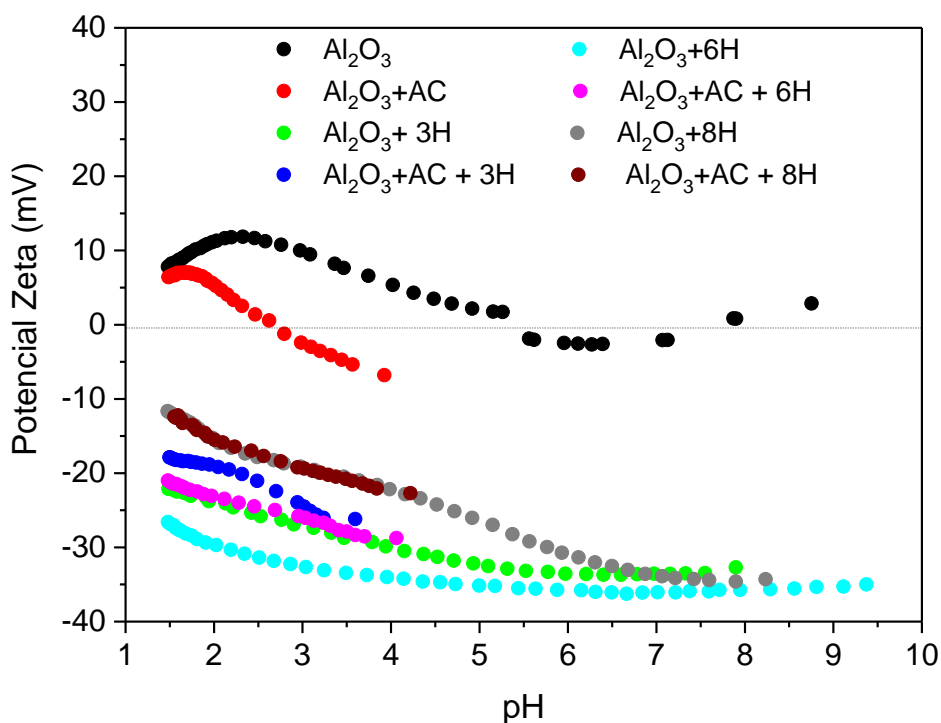


Figura 4.1 – Curvas de potencial zeta em função do pH de suspensões 10%-p sólidos de Al₂O₃ (CT3000 SG, Almatis) ou misturas de Al₂O₃ (10%-p sólidos) + 1%-p de polifosfatos (Budit 3H, 6H or 8H) ou ácido cítrico (AC) tituladas com solução 0,5 mol.L⁻¹ H₃PO₄.

Entre os polieletrólitos avaliados, os Budit's 3H e 6H são os mais adequados (considerando o efeito eletrostático), uma vez que valores mais negativos de ζ foram atingidos em pH's ≈ 1 (condição inicial dos concretos). Além disso, a mistura ácido cítrico + Budit (3H ou 6H) também se mostrou promissora, e por isso tais sistemas foram selecionados para serem testados nos refratários desenvolvidos.

4.1.2 Efeito do Budit (6H ou 3H) e ácido cítrico nas propriedades reológicas e mecânicas de concretos ligados com solução de ácido fosfórico

Os aditivos dispersantes selecionados para obter concretos com elevada fluidez livre foram testados em formulações com coeficiente de empacotamento

(q) igual a 0,21, já que este módulo favorece a obtenção de materiais com comportamento auto escoante.

No que se diz respeito ao ligante, empregou-se soluções de ácido fosfórico 48%-p em uma quantidade fixa de 14%-p em relação à composição seca do concreto. Esses teores foram selecionados com base no que é empregado no material comercial (Thermbond 18BL, Stellar, USA) utilizado como referência neste trabalho. Quanto ao agente de enrijecimento (componente básico responsável por desencadear as reações ácido-base), foi utilizado um sínter de MgO, um composto previamente calcinado e que por apresentar menor reatividade permite a obtenção de cerâmicas com boas propriedades mecânicas [37]. Com base em ensaios preliminares em concretos sem adição de dispersantes e variando o teor de MgO adicionado entre 2,6 e 3,0%-p, selecionou-se a quantidade de 2,8%-p para ser mantida fixa na avaliação dos aditivos.

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 evidenciam o potencial dos polifosfatos de sódio para promover dispersão dos concretos, uma vez que apenas as misturas contendo Budit 6H ou 3H apresentaram fluidez livre acima de 80% (condição que permite a moldagem adequada de corpos de prova sem necessidade de aplicação de energia externa) após aproximadamente 15 minutos depois do término da etapa de mistura. A dispersão das partículas presentes nos concretos promovida pelos polifosfatos pode estar associada a duas características desses compostos: (1) o efeito estérico (promovido pelas cadeias longas) + eletrostático das cargas negativas distribuídas ao longo das moléculas [56]; (2) o poder complexante dessas cadeias, que atua no sequestro de cátions multivalentes presentes no meio, diminuindo a força iônica e conseqüentemente reduzindo a viscosidade do sistema [63, 59].

Tabela 4. 1 – Temperatura, fluidez, e tempo de pega de concretos ligados com H₃PO₄ contendo ácido cítrico e/ou Budit 6H ou Budit 3H.

Ácido cítrico (%-p)	Budit 6H (%-p)	Temperatura dos concretos (°C)*		Fluidez livre (%)*		Tempo de pega (h)
		5 min	15 min	5 min	15 min	
0	0	38	31	52	52	5
0,5	0	35	28	58	57	9
1,0	0	35	29	69	70	> 7
0	0,5	57	57	43	110	3
0,5	0,5	46	53	11	130	> 9
1,0	0,5	31	34	4	115	> 7
0	1,0	39	28	72	139	9
0,5	1,0	35	32	16	132	> 7
1,0	1,0	33	32	6	138	9
Ácido cítrico (%-p)	Budit 3H (%-p)	Temperatura dos concretos (°C)*		Fluidez livre (%)*		Tempo de pega (h)
		5 min	15 min	5 min	15 min	
0	0,5	54	55	88	147	4
0,5	0,5	52	55	36	148	> 24
1,0	0,5	52	56	35	139	> 24
0	1,0	58	59	124	174	5,5
0,5	1,0	50	54	3	144	> 24
1,0	1,0	43	55	2	145	> 24

* Desvio padrão: temperatura dos concretos $\pm 5^{\circ}\text{C}$; fluidez $\pm 3\%$.

Levando em consideração o mecanismo de dispersão eletrostático pelo qual o ácido cítrico atua, nota-se que nos sistemas estudados esse efeito isolado não é suficiente para promover elevada fluidez. Por outro lado, o ácido cítrico, assim como discutido na literatura, demonstrou ter atuado como um

retardador, já que os concretos com maior teor deste aditivo apresentaram longos tempos de pega. Este efeito é observado devido à formação de complexos entre o ânion citrato e os íons Al^{3+} , que inibem a interação desses cátions com íons fosfato, e conseqüentemente retarda a formação de fases insolúveis [55].

Os resultados presentes na Tabela 4.1 demonstraram que as formulações contendo Budit 3H (nas concentrações de 0,5 ou 1,0%-p e na ausência ou presença de ácido cítrico) podem atingir fluidez livre elevada em menores intervalos de tempo que os concretos contendo Budit 6H, uma vez que algumas composições apresentaram valores elevados em $t=5$ min. Adicionalmente, o Budit 3H também favorece fluidez livre máxima superior (174%) ao apresentado pelas misturas em que o Budit 6H foi empregado (139%) em $t=15$ min.

Outro fato interessante consiste nas maiores temperaturas observadas para as misturas com Budit 3H (máximo de $59^{\circ}C$), revelando que esta variável pode influenciar a fluidez dos concretos, e por este motivo, estes fatores serão melhor investigados posteriormente neste trabalho.

Uma das vantagens dos concretos quimicamente ligados por fosfato é o seu curto período de enrijecimento. Dessa forma, é interessante selecionar composições que apresentem completo enrijecimento por volta de 4h, como ocorre com o material empregado como referência. Sendo assim, o critério para eleger formulações promissoras consiste em escolher aquelas que apresentem fluidez livre acima de 80% e tempo de enrijecimento de no máximo 4h. Dessa forma, as composições mais promissoras são aquelas contendo apenas 0,5%-p de Budit 3H ou Budit 6H.

A fluidez livre em $t=15$ min apresentada na Tabela 4.1 foi obtida sem armazenar os concretos entre os intervalos de medida, e por isso trata-se da fluidez acumulada. Foi observado que quando as mesmas formulações eram mantidas em sacos plásticos entre as medidas, os valores eram distintos, sendo inferiores a 55% após 15 minutos. O mesmo foi verificado (início do enrijecimento após curto intervalo de tempo) para os concretos moldados e mantidos nos moldes metálicos em estufa a $30^{\circ}C$. No entanto, o completo

enrijecimento (tempo de pega) das amostras ocorreu apenas após 3 horas de cura. Com base nessas informações, o método em que as amostras eram armazenadas entre os intervalos de medida de fluidez foi empregado como uma maneira de avaliar o tempo de trabalhabilidade dos concretos, em que este corresponde ao tempo em que a fluidez é menor que 55%.

Sabendo que o ácido cítrico pode retardar a formação de fases insolúveis (ver resultados nas Tabelas 4.1) e com o objetivo de aumentar o tempo de trabalhabilidade das composições, alguns testes adicionais foram realizados utilizando reduzidos teores deste aditivo (0, 0,10, 0,15 ou 0,25%-p) na composição contendo 0,5%-p de Budit (3H ou 6H). Neste caso foi monitorado o tempo de trabalhabilidade (quando a fluidez livre < 55%) e pega dos concretos (completo enrijecimento), e determinada a resistência mecânica e porosidade aparente das amostras após secagem a 110°C por 24h (Figura 4.2).

Quantidades reduzidas de ácido cítrico não provocaram mudanças significativas no tempo de trabalhabilidade. No entanto, a presença deste aditivo em concentrações acima de 0,15%-p em concretos contendo Budit 6H se mostrou inadequada devido ao prolongado tempo de pega (maior que 7h). Este efeito é observado devido à complexação entre os íons citrato e os cátions Al^{3+} , que interfere o curso da reação entre este cátion metálico e as espécies fosfáticas responsáveis pela formação de fases insolúveis (PO_4^{3-} e HPO_4^{2-}) [55].

Por outro lado, o efeito retardador do ácido cítrico não foi muito expressivo na presença do Budit 3H, uma vez que os materiais enrijeceram em tempos inferiores ou iguais a 5h. As diferenças observadas no tempo de enrijecimento dos concretos contendo os dois polifosfatos pode estar associada aos pH's em solução apresentados pelos mesmos (Tabela 3.4). O menor pH apresentado pela solução de Budit 3H (pH = 3,0) revela que há maior protonação deste aditivo, favorecendo sua hidrólise. Esta reação ocorre preferencialmente nas pontas das cadeias liberando íons PO_4^{3-} , que poderão reagir com os íons Mg^{2+} e Al^{3+} e formar fases insolúveis [67]. Sendo assim, a precipitação acontece mais rapidamente nos concretos com Budit 3H que

naqueles com Budit 6H, mesmo na presença de pequenas quantidades de ácido cítrico.

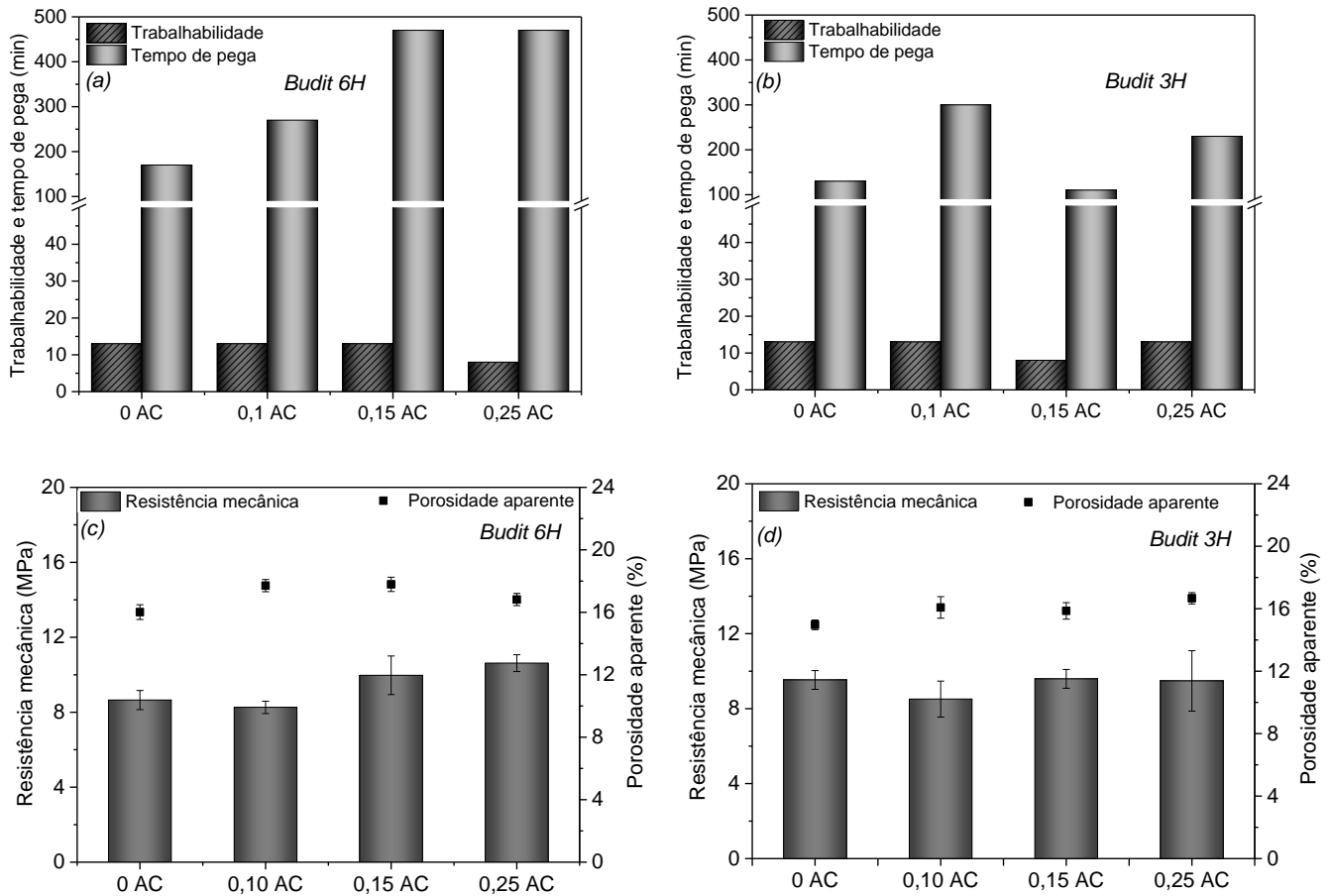


Figura 4.2 – Trabalhabilidade, tempo de pega, resistência mecânica (ensaio de flexão em 3 pontos) e porosidade aparente de concretos aluminosos ligados por fosfato contendo 0,5%-p de (a e c) Budit 6H ou (b e d) Budit 3H, 2,8 %-p de MgO e diferentes quantidades (0-0,25%-p) de ácido cítrico (AC).

Em razão destas diferenças, identificou-se a necessidade de caracterizar ambos os aditivos a fim de confirmar o efeito da hidrólise em cada um deles. Por este motivo, análises de RMN ^{31}P dos polifosfatos solubilizados em D_2O (Figura 4.3) foram realizadas em duas situações ($t = 0$ e 1,5h).

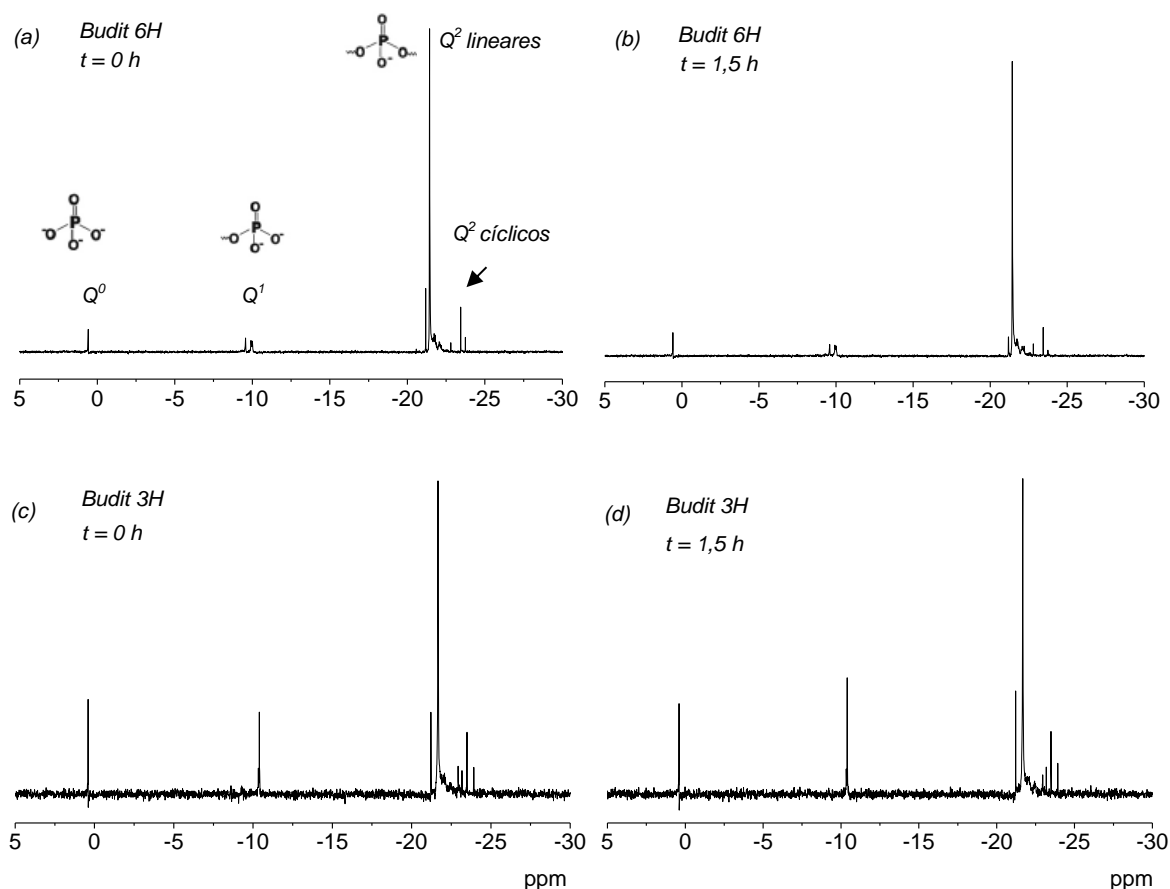


Figura 4.3 – RMN ^{31}P dos polifosfatos Budit 3H e Budit 6H obtidos imediatamente após a dissolução dos mesmos em D_2O (a e c) e após 1,5h (b e d).

Tais experimentos permitem identificar núcleos de fósforo distintos presentes nos aditivos. Os deslocamentos químicos de fósforo são indicados pela notação Q^n , onde n identifica o número de átomos de oxigênio que formam pontes em cada grupo PO_4 tetraédrico [68]. Existem dois picos correspondentes a Q^1 , sendo um deles (em valores menos negativos) referente aos grupos de pontas de cadeias longas e o outro (em posições mais negativas) aqueles correspondentes a pontas de pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). Dessa forma, a extensão da hidrólise é verificada por meio do aumento do pico correspondente a Q^0 (PO_4^{3-}) e Q^1 dos pirofosfatos, e da diminuição da intensidade do pico de Q^2 associado aos compostos lineares e cíclicos (também presentes em polifosfatos comerciais) [24]. A maior intensidade dos

picos de Q^0 e Q^1 no espectro do Budit 3H obtido em $t = 0$ revela que a hidrólise já ocorreu em maior extensão neste aditivo, o que confirma as informações da Tabela 3.4 (menor pH). Além disso, após 1,5 h observa-se um aumento da intensidade do pico referente à Q^1 dos pirofosfatos, revelando que a hidrólise em fragmentos pequenos ocorre com maior velocidade neste aditivo em comparação com o Budit 6H, uma vez que não houve mudanças muito significativas na intensidade desse pico. Em ácido fosfórico, a hidrólise será mais intensa para ambos os aditivos, sendo ainda maior para o Budit 3H. Esse fato justifica o menor tempo de pega das composições contendo este composto mesmo na presença de um aditivo retardador (ácido cítrico).

O teor de MgO utilizado é outro parâmetro que pode afetar a temperatura e a trabalhabilidade/tempo de pega dos concretos. Assim, analisou-se a variação da quantidade de MgO adicionado aos concretos e seus efeitos na temperatura e fluidez livre das composições.

4.1.3 Influência do teor de MgO nas propriedades dos concretos

A evolução da fluidez e da temperatura em função do tempo foram medidas em pequenos intervalos visando obter maior quantidade de pontos e assim descrever com mais detalhes as mudanças destas propriedades (Figura 4.4). Desta forma os ensaios de fluidez foram realizados sem armazenar o material, medindo as alterações no espalhamento do mesmo sobre uma superfície lisa, obtendo assim a fluidez acumulada. A Figura 4.5 indica as diferenças obtidas por meio dos dois métodos empregados, sendo que a curva em azul representa a fluidez livre acumulada, atingindo valor próximo de 150% (fluidez total acumulada), enquanto a curva em vermelho representa a fluidez obtida por meio do ensaio de trabalhabilidade, em que o material foi armazenado entre as medidas. Como é possível notar, este último método não disponibiliza muitos dados, impossibilitando a obtenção de informações mais precisas a respeito do comportamento reológico dos materiais avaliados. Por outro lado, a fluidez acumulada não indica a perda de trabalhabilidade do

material, sendo também uma propriedade importante a ser avaliada neste trabalho, justificando o uso das duas técnicas.

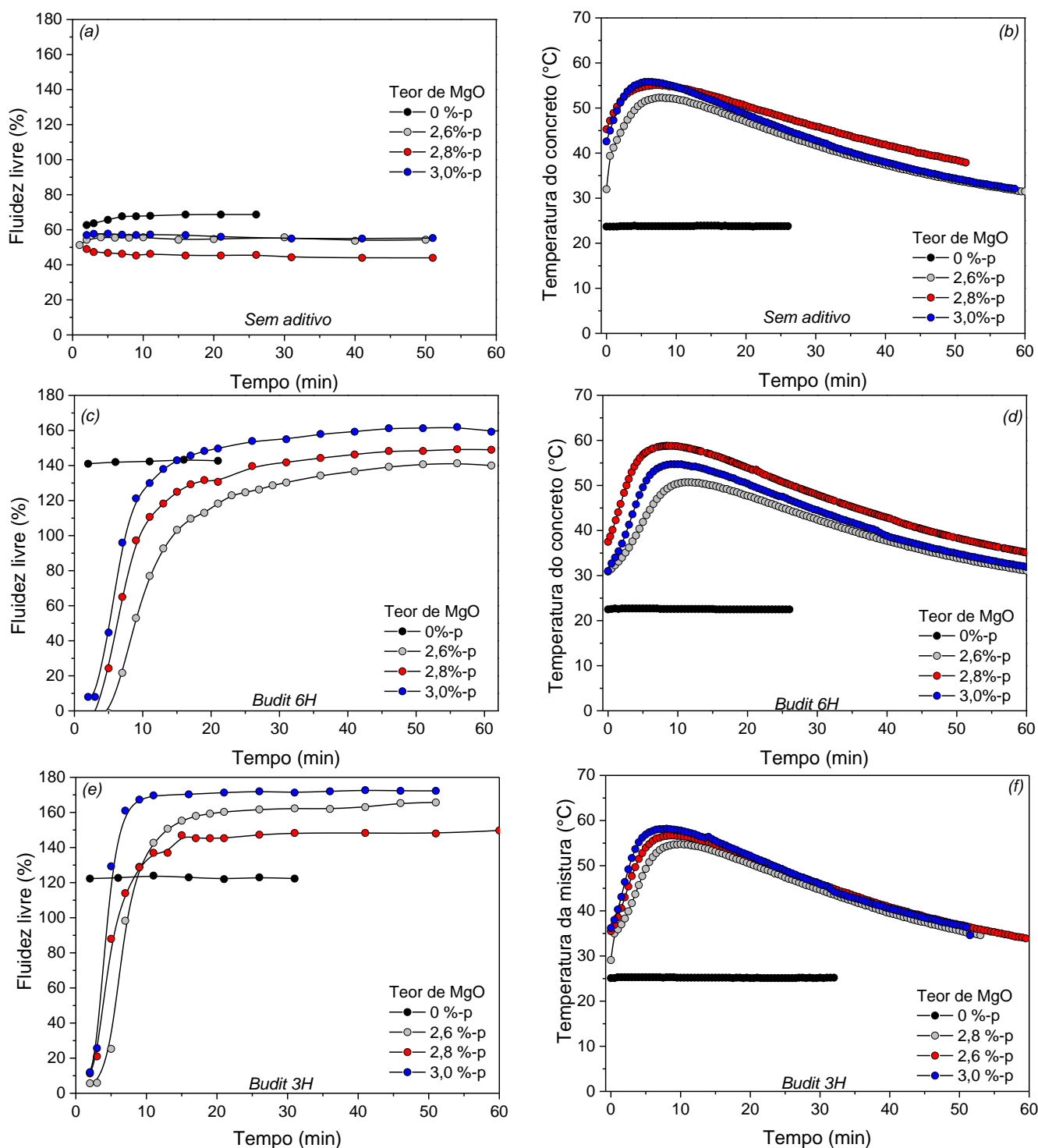


Figura 4. 4 – Fluidez livre acumulada (a, c e e) e evolução da temperatura (b, d e f) em função do tempo em concretos contendo 0, 2,6, 2,8 ou 3,0 %-p de sínter de magnésia e sem aditivo ou com 0,5%-p de Budite (6H ou 3H).

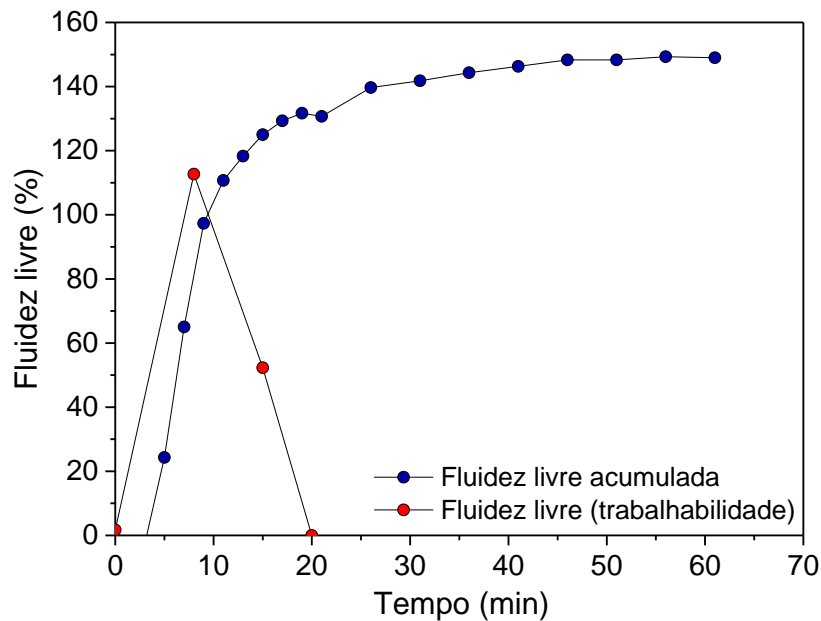


Figura 4. 5 – Fluidez livre acumulada e fluidez livre em função do tempo obtidas por meio do método de medidas contínuas (sem o armazenamento do material) e do ensaio de trabalhabilidade (com o armazenamento), respectivamente, para a composição contendo 0,5%-p de Budite 6H, 2,8%-p MgO e 14%-p de solução de H_3PO_4 48%-p.

Como observado na Figura 4.4a, as composições sem aditivos não apresentaram alterações significativas da fluidez livre em função do tempo para todos os teores de MgO avaliados. Além disso, a elevação da temperatura ocorreu apenas na presença de MgO devido a ocorrência da reação ácido-base entre este óxido e H_3PO_4 [37], que apresenta elevada exotermia e leva ao enrijecimento dos concretos. No caso da composição sem MgO, não houve precipitação de fases a temperatura ambiente, uma vez que o Al_2O_3 apresenta lenta cinética de dissolução em H_3PO_4 [37], formando hidratos apenas acima de $127^\circ C$ [3].

A elevada fluidez livre nos sistemas com polifosfatos na ausência de MgO (Figura 4.4c e 4.4e) se deve a efetiva dispersão das partículas de alumina promovida por estes aditivos e que ocorre por meio do mecanismo eletroestérico, como é demonstrado no trabalho de Faison e Haber [56]. Neste caso, a dispersão por sequestro de cátions multivalentes não é predominante,

já que é necessária a presença de íons Al^{3+} livres em solução. No entanto, devido à lenta cinética de dissolução do Al_2O_3 em H_3PO_4 , a presença de íons Al^{3+} é restringida. Além disso, a complexação desses cátions é verificada em menor proporção que para os bivalentes, uma vez que esta ocorre preferencialmente nas extremidades das cadeias polifosfáticas [63]. Portanto, ao considerar esses dois aspectos, o efeito dispersivo por complexação é pouco significativo. Sendo assim, a elevada fluidez apresentada pelos sistemas sem MgO é consequência da dispersão por meio do efeito eletroestérico das moléculas de polifosfato sobre a superfície das partículas de alumina.

A explicação para as diferenças observadas entre os sistemas contendo Budit 6H e Budit 3H na ausência de MgO (Figura 4.4c e 4.4e) reside na maior facilidade de ocorrência de hidrólise nas moléculas do Budit 3H como confirmado com os experimentos de RMN ^{31}P . Como consequência, após um mesmo período de tempo, as formulações em que o Budit 3H foi adicionado apresentarão maior concentração de fragmentos de cadeia menores que aquelas com Budit 6H (Figura 4.3). Considerando a importância do efeito estérico para dispersão das partículas de alumina (comprovada por meio dos diferentes efeitos causados pelo ácido cítrico e pelos polifosfatos), as misturas contendo Budit 6H atingiram maior fluidez (em torno de 140%) por apresentarem fragmentos de cadeia de maior comprimento, que atuam mais efetivamente como barreira estérica.

Na presença de MgO e polifosfatos (Figura 4.4c e 4.4e), observou-se um comportamento distinto, onde inicialmente os concretos não apresentavam fluidez, mas após um período de tempo deu-se início ao espalhamento destas misturas, sendo obtido valores de fluidez até mesmo superiores aos das composições sem este óxido (Figura 4.4e). Além disso, os concretos contendo Budit 3H atingiram valores superiores àqueles com Budit 6H, diferente do que ocorre para as composições sem o MgO .

A baixa fluidez apresentada pelos concretos logo após o processamento ($t=0$) pode estar associada à elevada força iônica do meio em decorrência da presença de íons Mg^{2+} provenientes da dissolução do MgO em H_3PO_4 . Além

disso, esses cátions reagem rapidamente com este ácido, ocasionando a precipitação de fases [37].

O aumento da fluidez após um período de tempo pode ser explicado pela atuação do mecanismo de complexação dos cátions Mg^{2+} livres no meio pelas cadeias polifosfáticas [62, 63], que é maior com o aumento da razão entre os íons bivalentes e o fósforo no meio [63]. De acordo com Van Wazer and Callis [61] a efetividade da complexação desses íons é maior quanto menores forem os ânions fosfáticos, uma vez que o pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$) é aquele que melhor complexa.

O aumento progressivo da fluidez (Figura 4.4c e 4.4e) com a temperatura (Figura 4.4d e 4.4f) pode estar relacionado também com a maior hidrólise das cadeias dos aditivos fosfáticos nestas condições, sendo então favorecida a geração de fragmentos de menor comprimento devido ao aquecimento da mistura [61, 66].

Com relação à maior fluidez atingida pelas formulações contendo Budit 3H (Figura 4.4e), a superior hidrólise deste composto é responsável pelo acréscimo da concentração de ânions fosfáticos de menor comprimento, inclusive de pirofosfatos, como apresentado na Figura 4.3. Como consequência, os concretos contendo este aditivo apresentam quantidades superiores de fosfatos que complexam mais efetivamente os cátions Mg^{2+} .

O aumento da fluidez ocorre até que resulte uma quantidade significativa de íons PO_4^{3-} , os quais não apresentam poder complexante e formarão fases insolúveis com Mg^{2+} , levando a perda de trabalhabilidade do material.

A influência do teor de magnésia sobre o enrijecimento dos concretos fica melhor evidenciada na Figura 4.6, onde é apresentado o comportamento reológico por meio da variação de G' (associado ao módulo elástico), G'' e viscosidade complexa de suspensões com elevada concentração de alumina reativa e na ausência de aditivos dispersantes. À medida que é aumentado o teor de MgO , observa-se que o início da precipitação de fases (quando $G' > G''$) ocorre em menores períodos de tempo.

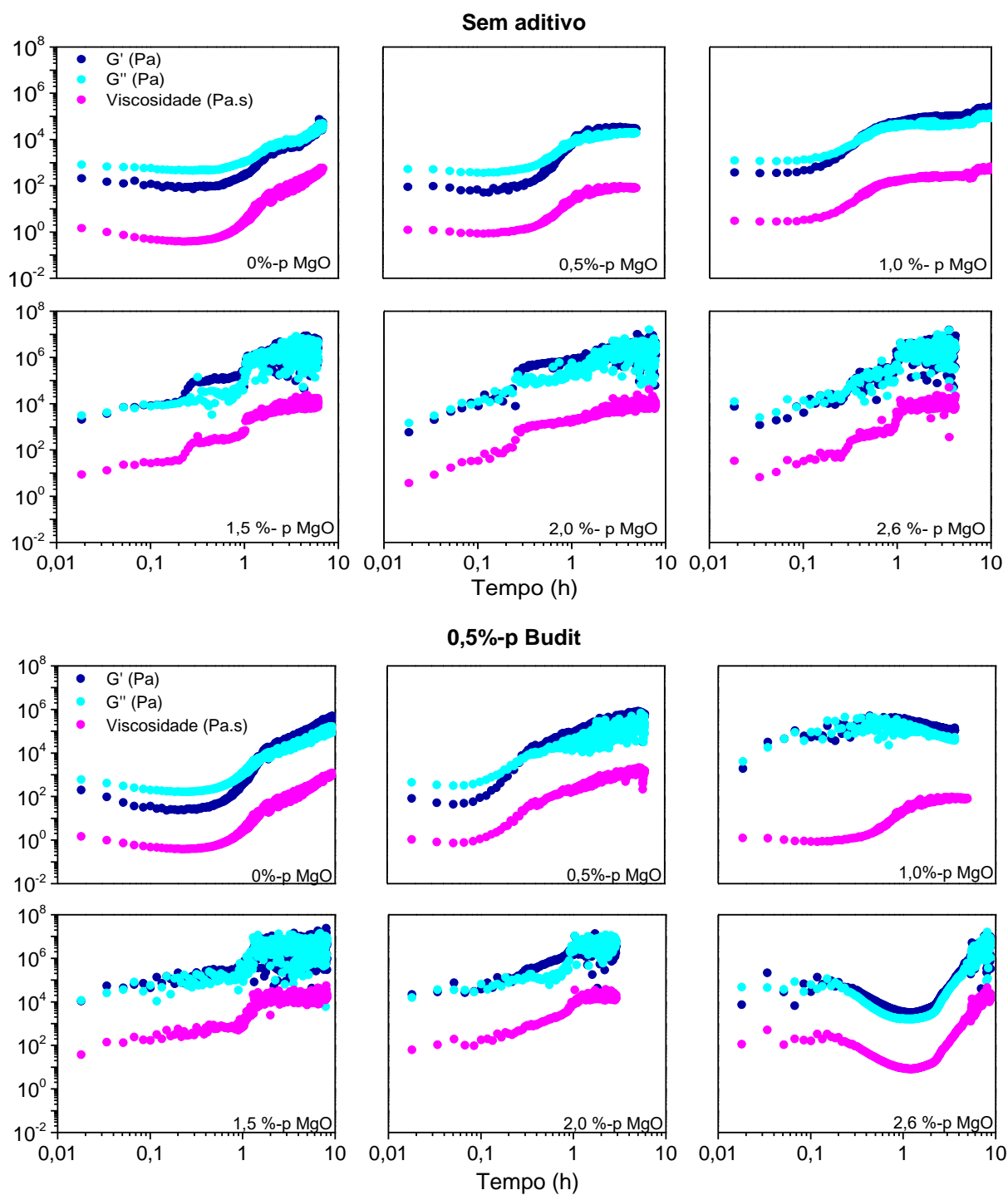


Figura 4.6 – G' , G'' e viscosidade complexa em função do teor de MgO (0 a 2,6%-p) na ausência de aditivo dispersante e presença de 0,5%-p Budit 6H em suspensões 50%-p de CT3000SG em solução de H_3PO_4 48%-p.

Na presença de Buditec 6H, a formação de fosfatos insolúveis inicia-se em tempos menores quando comparado à composição sem dispersante e contendo o mesmo teor de MgO. Isso ocorre em decorrência da hidrólise do polieletrólito liberando íons PO_4^{3-} que favorecem a precipitação de fases fosfatadas, como já discutido. Por outro lado, quando se adiciona 2,6%-p de magnésia na suspensão aluminosa, ocorre a diminuição da viscosidade após certo período de tempo. Este comportamento é o mesmo observado nas curvas de fluidez apresentadas na Figura 4.4c e 4.4e, em que esta propriedade eleva-se com o tempo a partir do processamento dos concretos. Os experimentos reológicos demonstraram que a queda da viscosidade nesses sistemas só é observada a partir de determinados teores de MgO, o que está de acordo com o exposto por Momeni e Filliaggi [63], em que este fenômeno torna-se mais expressivo com o aumento da razão entre cátions bivalentes (Mg^{2+} neste caso) e fósforo. De acordo com os resultados, quantidades inferiores a 2,6%-p reagem totalmente, levando à geração de fosfatos insolúveis. Como consequência, não há íons Mg^{2+} livres para serem complexados e gerarem o aumento da fluidez do meio.

Outros fatos importantes a serem destacados, relacionados com a aplicação tecnológica, residem no curto tempo de trabalhabilidade, além da elevada temperatura exibida pelo concreto após processamento. Tais fatores dificultam a aplicação industrial, primeiro pelo tempo insuficiente para aplicar o material em grandes escalas, e segundo pela temperatura, principalmente para condições em que a aplicação deve ser feita no interior dos equipamentos, causando um desconforto ao operador. Neste sentido, o próximo tópico consistiu em aperfeiçoar as composições, visando à melhoria do tempo de trabalhabilidade e redução da temperatura atingida pelo concreto.

4.1.4 Avaliação da influência do MAP nas propriedades dos concretos

Tendo em vista a baixa trabalhabilidade dos concretos ligados somente com ácido fosfórico, em uma etapa subsequente do trabalho avaliou-se a mistura de soluções de MAP e H_3PO_4 . A fluidez livre de composições contendo diferentes proporções entre MAP e H_3PO_4 (48%-p) foi avaliada (Figura 4.7), sendo a mais promissora a correspondente a 25%-p de MAP e 75%-p de H_3PO_4 nessa concentração.

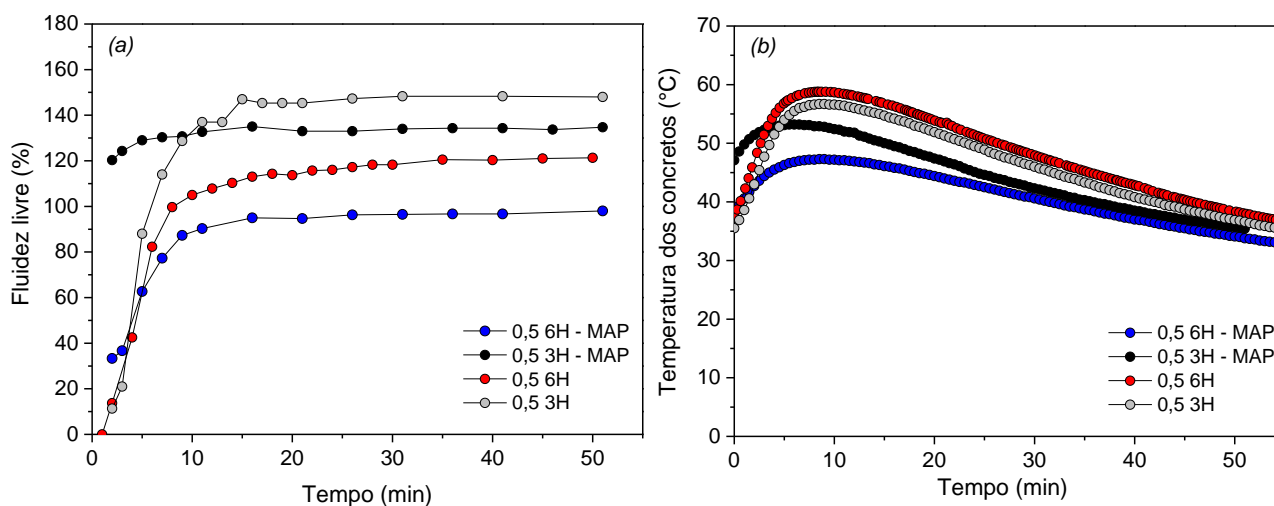


Figura 4.7 – Fluidez livre acumulada (a) e temperatura (b) em função do tempo de concretos contendo 0,5%-p de Budit 6H ou 3H e 14 %-p de uma mistura contendo 25 %-p de MAP e 75%-p de H_3PO_4 48%-p.

A Figura 4.7 indica que a introdução de MAP no sistema ligante diminui a temperatura máxima atingida pelo concreto, uma vez que para aqueles contendo Budit 3H a temperatura variou de 56°C para 53°C, enquanto para aqueles com 6H houve um decréscimo de 59°C para 47°C. Devido à presença de MAP, a interação dos polifosfatos é dificultada, e como consequência os concretos apresentam fluidez inferior àqueles ligados por H_3PO_4 . A queda da fluidez máxima acumulada alcançada pelas composições contendo MAP é explicada pela presença de íons Al^{3+} livres em solução, que reduzem o potencial de superfície na dupla camada [59]. Como os polifosfatos complexam

os íons Al^{3+} apenas pelas extremidades, a redução da viscosidade do material devido a esse mecanismo é pouco efetiva.

A diminuição da fluidez máxima atingida pelos concretos com a adição de MAP também está relacionada com a formação de um gel de polifosfato de alumínio [65], que ocorre quando a concentração de cátion metálico é muito elevada, levando à separação de fases do sistema [63]. Dessa forma, os íons presentes na solução de MAP contribuíram para a formação desses géis, fazendo com que parte da dispersão do sistema ficasse comprometida. No entanto, por atingir fluidez livre acima de 80%, os concretos contendo MAP + H_3PO_4 ainda apresentaram fluidez livre adequada para o objetivo desejado.

A fim de obter materiais com tempo de pega e trabalhabilidade adequados, composições com o ligante MAP + H_3PO_4 contendo 0,5%-p Budit (3H ou 6H) na presença de diferentes quantidades de ácido cítrico (0-0,15%-p) foram avaliadas (Figura 4.8).

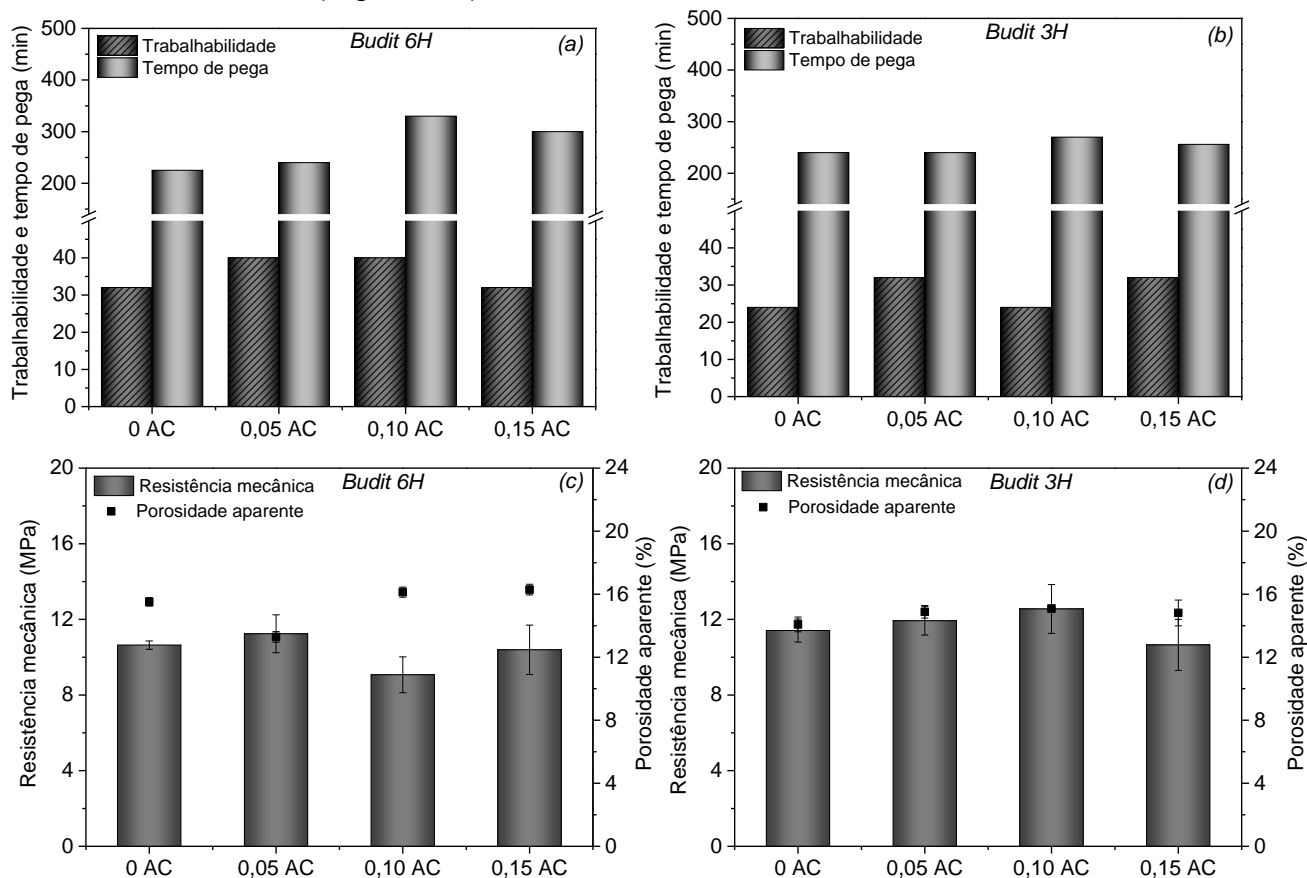


Figura 4.8 – Tempo de pega, trabalhabilidade, resistência mecânica (flexão em 3 pontos) e porosidade aparente de concretos aluminosos contendo 0,5 %-p de

(a e c) Budit 6H ou (b e d) Budit 3H ligados com a mistura de MAP+H₃PO₄ e contendo diferentes teores (0-0,15%-p) de ácido cítrico (AC).

De acordo com os resultados, a introdução de MAP demonstrou melhoria significativa quanto ao tempo de trabalhabilidade dos concretos, apresentando fluidez livre acima de 55% por 30 minutos (em média). Com base no tempo de pega e no tempo de trabalhabilidade apresentados pelas composições avaliadas, e também nos resultados de resistência mecânica e porosidade, a composição contendo 0,05%-p de ácido cítrico + 0,5%-p de Budit 6H e aquela com 0,10%-p de ácido cítrico + 0,5 %-p de Budit 3H foram selecionadas para caracterização termomecânica.

4.1.5 Propriedades termomecânicas das composições mais promissoras

As propriedades termomecânicas de duas composições em que o sistema ligante contendo somente solução de H₃PO₄ foi empregado (0,5 6H-100%H₃PO₄ e 0,5 3H-100%H₃PO₄) e de duas outras ligadas com o sistema H₃PO₄ + MAP (0,5 3H – 25MAP/75H₃PO₄ e 0,5 6H – 25MAP/75H₃PO₄) foram avaliadas e comparadas com um material comercial vibrado usado atualmente para reparo na indústria petroquímica. A resistência mecânica e porosidade aparente de amostras obtidas após secagem a 110°C por 24h e após queima a 815°C por 5h são apresentadas na Figura 4.9.

A adição de MAP na composição dos concretos favorece o aumento da resistência mecânica a verde, assim como demonstrado por Luz et al [41] que utilizaram essas soluções em concretos vibrados. Mesmo em quantidades pequenas, esse ligante interfere no curso da reação entre íons fosfato e MgO do meio [37], permitindo que as fases hidratadas se formem mais lentamente, resultando em uma microestrutura mais coesa. Esses fatores são evidenciados pelas diferenças nos tempos de trabalhabilidade entre os dois sistemas ligantes avaliados.

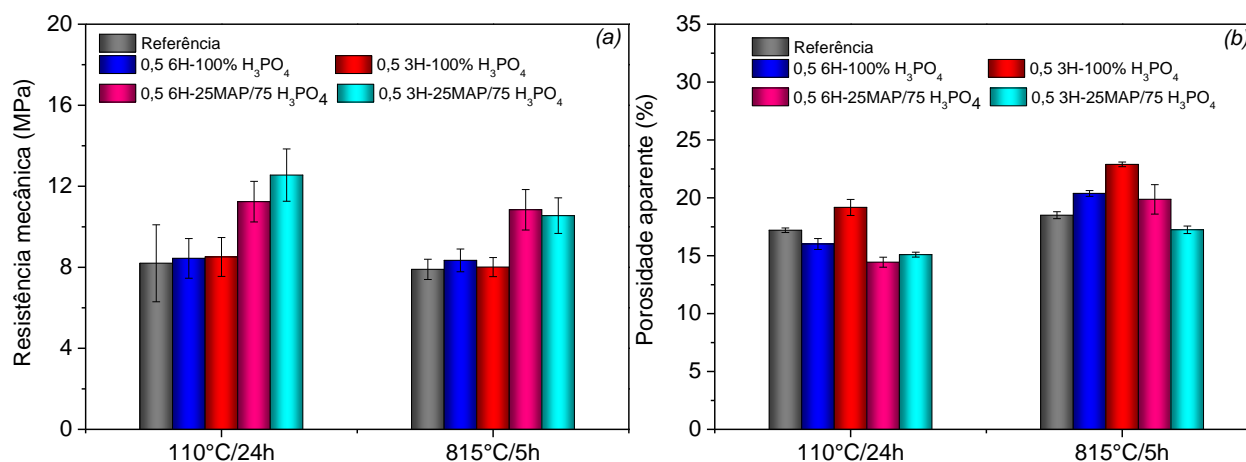


Figura 4.9 – (a) Resistência mecânica a frio (flexão em 3 pontos) e (b) porosidade aparente de amostras secas (110°C por 24h) e queimadas (815°C/5h) de um material comercial vibrado e composições auto escoantes desenvolvidas contendo 0,5%-p de Budit (3H ou 6H) ligadas com os sistemas ligantes contendo H₃PO₄ e MAP + H₃PO₄.

Os concretos ligados somente com ácido fosfórico apresentaram resistência mecânica próxima à do material comercial vibrado, independente do aditivo polifosfático utilizado. Com relação às composições com MAP, também não se observou diferenças significativas quanto à utilização dos dois dispersantes. A diminuição da resistência mecânica e o aumento da porosidade observado após queima dos concretos (815°C) estão associados à decomposição dos hidratos que ocorre em torno de 150°C [2]. As perdas de massa em função da temperatura dos concretos podem ser observadas por meio dos resultados apresentados na Figura 4.10a.

A decomposição das principais fases presentes em refratários quimicamente ligados por fosfatos ocorre entre 80°C e 300°C aproximadamente, levando à formação de AlPO₄, AlPO₃ (metaestável) e fosfatos de magnésio não cristalinos [2, 16]. No caso do comportamento observado na Figura 4.10a, ocorre primeiramente a perda de água livre, uma vez que o ensaio foi realizado com amostras obtidas após cura. Alguns trabalhos demonstraram que a perda de massa que ocorre em torno de 100°C

está associada à decomposição da neoberita [16, 72]. Esta fase é produto da reação entre o H_3PO_4 e o MgO durante as etapas de mistura e cura, sendo possível inferir que a mesma possa ter sido formada nas composições desenvolvidas.

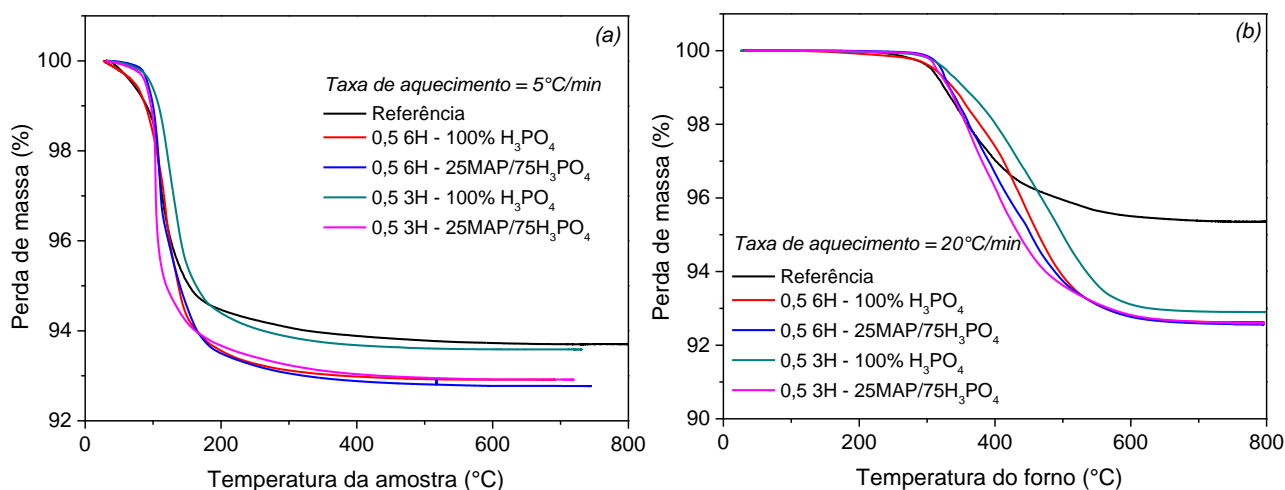


Figura 4.10 – Perda de massa de concretos quimicamente ligados (corpos cilíndricos 40 mm x 40 mm) durante ensaios de (a) secagem (taxa de aquecimento = $5^{\circ}C/min$) (b) explosão (taxa de aquecimento = $20^{\circ}C/min$) para concretos vibrado (Referência comercial) e auto escoantes ligados com H_3PO_4 e $H_3PO_4 + MAP$ contendo 0,5%-p Budit (6H ou 3H).

Com relação às fases oriundas da reação entre H_3PO_4 e Al_2O_3 , a formação de $Al(H_2PO_4)_3$ e $AlH_3(PO_4).3H_2O$ são citadas, e dependem da razão molar entre P_2O_5 e Al_2O_3 [34]. A decomposição das mesmas ocorre entre $100^{\circ}C$ e $200^{\circ}C$ aproximadamente [2], sendo que parte da perda de massa observada na Figura 4.10a nessa faixa de temperatura, pode ser associada à decomposição de algumas dessas fases como observado no trabalho de Luz et al [16], onde destacou-se a formação de $AlH_3(PO_4).3H_2O$ em menor proporção. No entanto, os difratogramas obtidos por meio de análises de DRX da matriz dessas composições apontaram somente a presença de alumina e beta-alumina. Por este motivo, acredita-se que tais fases e a neoberita podem estar presentes em arranjos não cristalinos, uma vez que as reações ocorrem de

maneira acelerada, podendo dificultar a formação de arranjos organizados a temperatura ambiente. Outra hipótese a ser considerada, consiste na decomposição da neoberita durante a secagem das amostras realizada a 110°C/24h.

A fim de verificar a resistência desses materiais ao trincamento sob elevadas taxas de aquecimento [2], os concretos obtidos após cura foram submetidos a ensaios termogravimétricos sob taxa de aquecimento igual a 20°C/min (Figura 4.10b). Assim como esperado, as amostras não apresentaram danos após o aquecimento, revelando o potencial das composições para aplicações que exigem menor tempo de parada dos equipamentos.

A adição de MAP nas composições contendo Budit 3H, mesmo em pequenas quantidades, melhorou a coesão entre as partículas deste concreto, uma vez que o volume erodido foi menor que o das amostras ligadas com H₃PO₄ (Figura 4.11a e Tabela 4.2). Essa composição apresentou volumes correspondentes a 5,63, 5,95, 5,57 e 6,07 cm³, após queima a 500°C, 600°C, 700°C e 815°C, respectivamente; apresentando um desempenho superior ao material de referência, cujos valores médios correspondem a 6,7, 9,6, 10,0, e 10,5 cm³. Esses resultados demonstram um grande potencial desse material em relação a referência, visto que nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC) de indústrias petroquímicas o desgaste por erosão é expressivo devido ao uso de catalisadores sólidos, necessitando de revestimentos mais resistentes a esse tipo de solicitação.

Os ensaios de módulo de ruptura a quente (Figura 4.11b e Tabela 4.2) revelaram o mesmo comportamento observado nos ensaios a frio, em que as composições com H₃PO₄ como ligante apresentam menor resistência que aquelas contendo H₃PO₄ + MAP. Além disso, os concretos ligados com H₃PO₄ também atingiram menor resistência que a referência, enquanto aqueles contendo MAP apresentaram valores muito próximos aos do produto comercial, nas temperaturas de 700°C e 815°C.

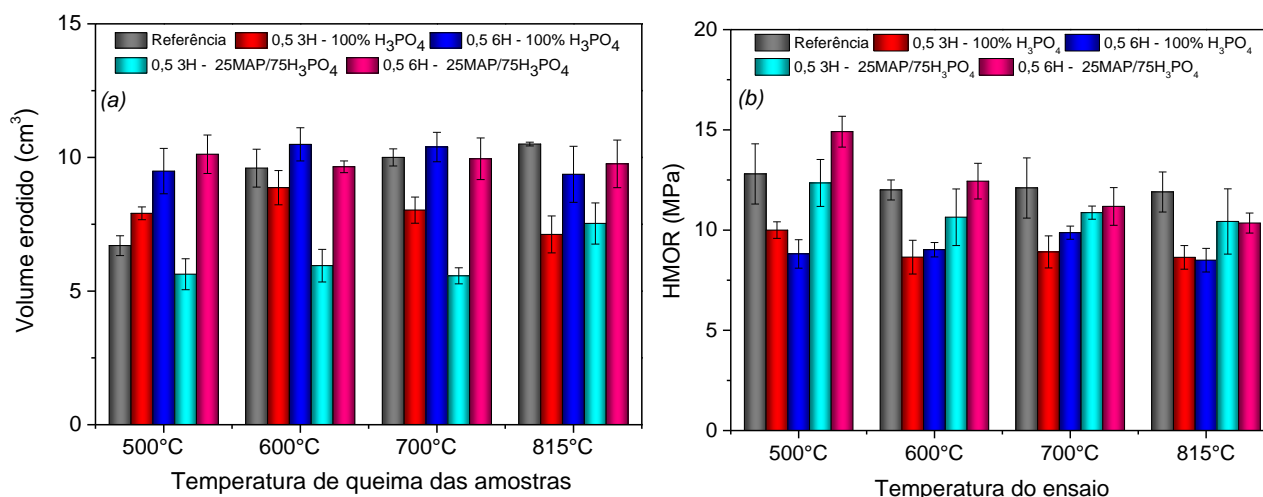


Figura 4. 11 – (a) Resistência a erosão a frio; b) resistência mecânica a quente referentes às composições 0,5 3H – 100% H_3PO_4 ; 0,5 6H – 100% H_3PO_4 ; 0,5 3H – 25MAP/75 H_3PO_4 e 0,5 6H – 25MAP/75 H_3PO_4 em comparação com um material vibrado comercial.

Tabela 4.2- Resultados de resistência a erosão e mecânica a quente das composições avaliadas.

Resistência à erosão					
Temperatura	Referência	0,5 3H - 100% H_3PO_4	0,5 6H - 100% H_3PO_4	0,5 3H - 25MAP/75 H_3PO_4	0,5 6H - 25MAP/75 H_3PO_4
500°C	6,70±0,37	7,91 ± 0,24	9,49 ± 0,85	5,63 ± 0,58	10,12 ± 0,72
600°C	9,60±0,71	8,87 ± 0,64	10,49 ± 0,62	5,95 ± 0,61	9,65 ± 0,22
700°C	10,00±0,32	8,03 ± 0,49	10,39 ± 0,55	5,57 ± 0,30	9,95 ± 0,78
815°C	10,50±0,07	7,12 ± 0,69	9,37 ± 1,05	7,53 ± 0,77	9,76 ± 0,89
Resistência mecânica a quente					
500°C	12,80±1,50	10,00 ± 0,41	8,81 ± 0,71	12,35 ± 1,17	14,91 ± 0,77
600°C	12,00±0,50	8,65 ± 0,84	9,02 ± 0,36	10,64 ± 1,41	12,44 ± 0,89
700°C	12,10±1,50	8,91 ± 0,80	9,87 ± 0,33	10,87 ± 0,33	11,18 ± 0,94
815°C	11,90±1,00	8,64 ± 0,59	8,50 ± 0,59	10,43 ± 1,63	10,35 ± 0,5

Os materiais avaliados não apresentaram mudanças significativas quanto à variação linear dimensional em função da temperatura de queima (valores não ultrapassam -0,14% para cada composição). Portanto, trata-se de

materiais que podem ser aplicados em equipamentos que apresentam juntas e projetos mais complexos.

Após 9 ciclos de choque térmico ($\Delta T \sim 790^\circ\text{C}$, Figura 4.12a) a seguinte tendência foi obtida em função dos valores de E medidos: 0,5 3H – 25 MAP/75H₃PO₄ (42,2 GPa) > Referência (39,6 GPa) > 0,5 3H – 100% H₃PO₄ (37,2 GPa) > 0,5 6H – 25 MAP/75H₃PO₄ (35,0 GPa) > 0,5 3H – 100% H₃PO₄ (30,3 GPa). O maior dano correspondeu a uma queda de -20,87% no módulo elástico para a amostra contendo Budit 6H e MAP na composição.

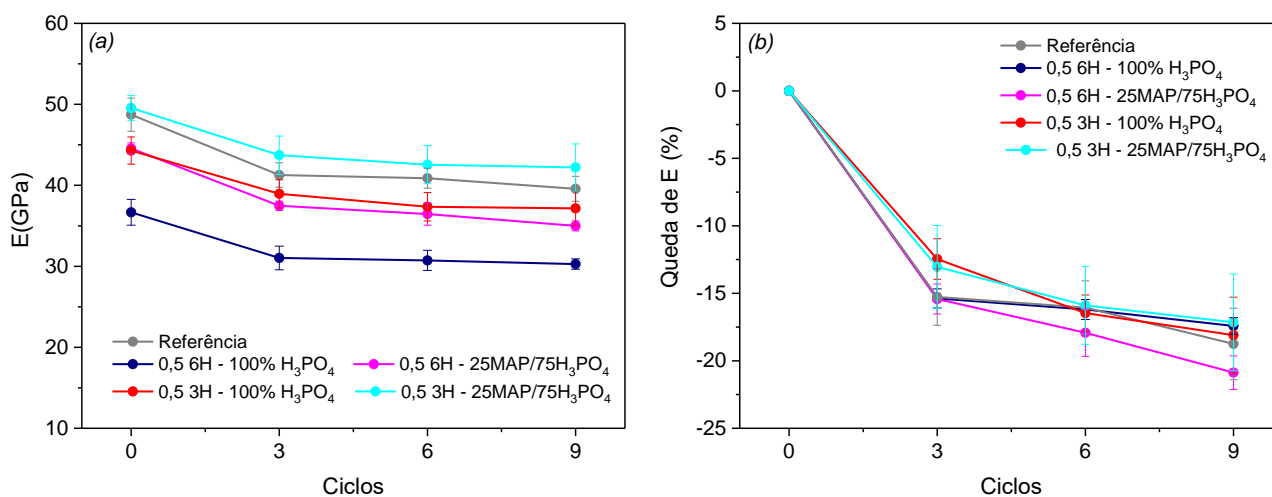


Figura 4. 12 - (a) Módulo elástico em função do número de ciclos e (b) queda do módulo elástico obtido no ensaio de choque térmico a 815°C referente às composições 0,5 3H – 100% H₃PO₄; 0,5 6H – 100% H₃PO₄; 0,5 3H – 25MAP/75H₃PO₄ e 0,5 6H – 25MAP/75H₃PO₄ em comparação com um material vibrado comercial.

Assim como demonstrado pela avaliação termomecânica das composições mais promissoras desenvolvidas neste trabalho, aquela contendo Budit 3H e ligada com a mistura H₃PO₄ + MAP tem melhor desempenho, sendo semelhante e até superior que um material comercial vibrado amplamente empregado no setor petroquímico. Por este motivo, a adesão dessa composição foi avaliada (Tabela 4.3), uma vez que os refratários quimicamente ligados por fosfato podem ser aplicados como material de reparo.

Tabela 4.3 – Resultados de adesão da formulação desenvolvida (3H-25MAP-75H₃PO₄) e de um material comercial vibrado (Referência).

Composição	Tamanho das amostras (mm ³)	Resistência a flexão 3 pts (MPa)	Resistência a flexão 4 pts (MPa)	Local de ruptura das amostras
CAC (queimado a 815°C/5h)	150 x 25 x 25	11,7 ± 0,7	-	-
Referência (queimado a 815°C/5h)	150 x 25 x 25	7,9 ± 0,5	-	-
3H-25MAP/75H₃PO₄ (queimado a 815°C/5h)	160 x 40 x 40	-	7,89 ± 0,23	-
CAC + Referência (queimado a 815°C/5h)	160 x 40 x 40 (cp misto)	-	6,20 ± 0,40	4 (de um total de 5) romperam na interface
CAC + 3H-25MAP/75H₃PO₄ (queimado a 815°C/5h)	160 x 40 x 40 (cp misto)	-	6,08 ± 0,54	4 (de um total de 5) romperam na interface

De acordo com os valores de resistência mecânica obtidos pelos corpos de prova mistos, a composição desenvolvida neste trabalho apresenta desempenho semelhante a do material comercial vibrado. Além disso, a quantidade de corpos de prova que sofreram ruptura fora da interface foi o mesmo. Dessa forma, pode-se afirmar que a composição 3H-25MAP/75H₃PO₄ também poderia ser utilizada como material de reparo.

Os ensaios de refratariedade sob carga são importantes para ter conhecimento da temperatura máxima de uso dos materiais empregados como revestimento. Esta avaliação foi feita em temperaturas de até 1600°C, de acordo com o que é realizado com o material de referência, de modo a poder verificar possibilidade de utilização em outras aplicações. A composição de referência apresentou $T_{0,5} = 1510^{\circ}\text{C}$, $T_{1,0} = 1549^{\circ}\text{C}$, $T(D_{\text{máx}}) = 1248^{\circ}\text{C}$ e $D_{\text{máx}} = 1,04\%$ enquanto a composição fosfatada avaliada apresentou $T_{0,5} = 1332^{\circ}\text{C}$, $T(D_{\text{máx}}) = 1132,8^{\circ}\text{C}$ e $D_{\text{máx}} = 0,89\%$, que como é possível observar na Figura 6.13, apresenta deformação máxima em temperaturas inferiores a do material de referência. No entanto, a maioria dos processos utilizados nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC) da indústria petroquímica ocorre em temperaturas entre 500°C e 1000°C [73], e por isso o refratário avaliado poderia ser empregado.

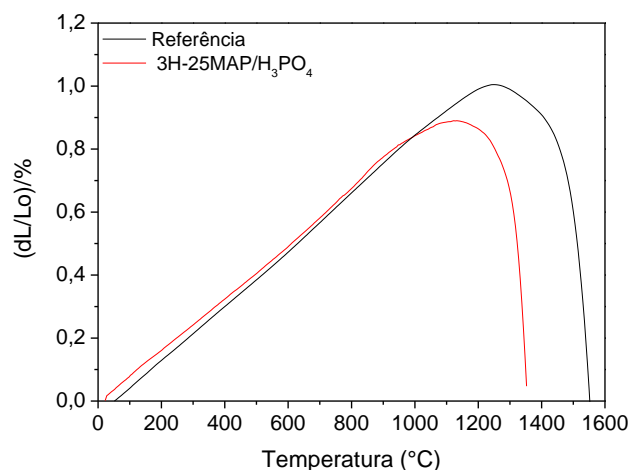


Figura 4. 13 – Refratariedade sob carga (até 1600°C a 5°C/min e carga de compressão de 0,2 MPa) do material de referência comercial vibrado e da composição 3H-25MAP/75H₃PO₄ pré-queimadas a 1500°C/5h.

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos concretos durante aquecimento (até 1000°C) e resfriamento, foram realizadas análises de módulo elástico *in situ* empregando a técnica de ressonância de barras (Figura 4.14a) em corpos de prova obtidos após secagem a 110°C/24h. Todas as composições tiveram E iniciais muito próximos, sendo que ambas as

formulações contendo MAP apresentaram maior módulo elástico que as demais, concordando com os resultados de resistência mecânica a frio após secagem a 110°C/24h.

A queda de E entre 100 e 250°C apresentada por todas as composições está relacionada à decomposição dos hidratos formados a temperatura ambiente [16, 72], assim como discutido e demonstrado pelo ensaio de secagem (Figura 4.10a). Entre 300°C e 800°C o módulo elástico não apresenta variações significativas, indicando que nenhuma transformação de fase ocorreu.

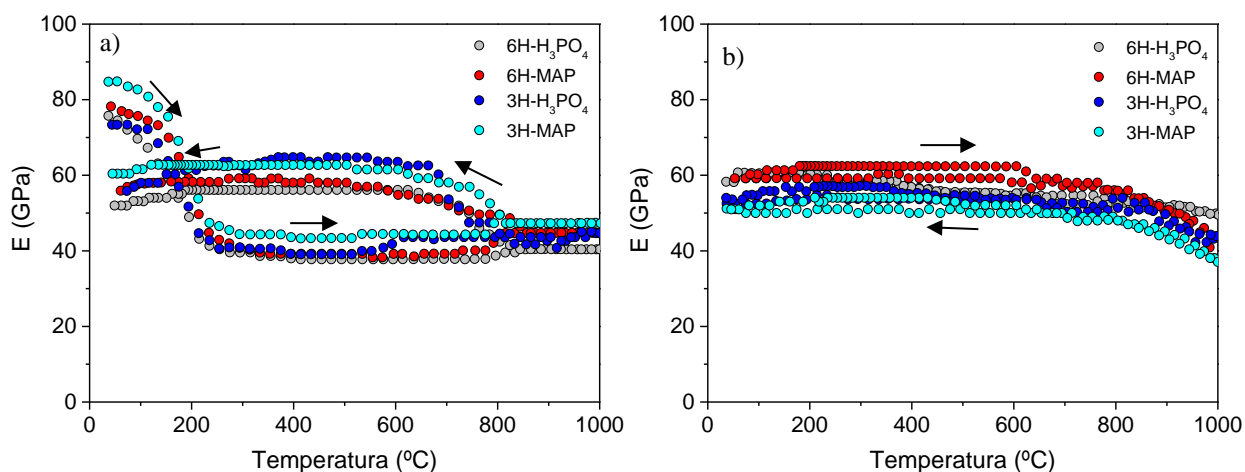


Figura 4.14 – Módulo elástico em função da temperatura das composições promissoras avaliadas neste trabalho: a) após secagem a 110°C/24h e b) após queima a 1000°C/5h. O ensaio foi realizado até 1000°C.

Após o resfriamento, todas as amostras apresentaram E inferior ao início do ensaio. Este fato está associado a dois fatores: (1) decomposição dos hidratos, aumentando a porosidade dos concretos; (2) danos causados aos mesmos, provavelmente em decorrência dos diferentes coeficientes de expansão térmica (α) das fases geradas, sendo que se observou a presença de trincas na superfície dos corpos de prova. A comprovação deste último fator seria possível com a identificação das fases geradas com o aumento da temperatura, por meio de análises de DRX. No entanto, este estudo não foi realizado neste trabalho. Ainda assim, com base no relato da formação das fases AlPO_4 e $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a partir destes sistemas, é possível identificar essa

diferença, uma vez que uma das formas do AlPO_4 apresenta α_{linear} extremamente negativo ($-11,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [74], e a fase $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ apresenta aproximadamente $70 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [75], enquanto a alumina, presente em alta concentração nas composições, apresenta $80 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [76].

No aquecimento dos refratários previamente queimados a 1000°C (Figura 4.14b) é observada uma diminuição do valor de E em temperaturas próximas a 800°C devido ao amolecimento de algumas fases presentes, provavelmente os fosfatos de magnésio, que de acordo com o diagrama P_2O_5 -MgO ilustrado na Figura 2.7 apresentam ponto de fusão inferior aos fosfatos aluminosos que podem ser formados por meio da reação.

4.2 Desenvolvimento de concretos quimicamente ligados por fosfatos contendo ligantes sólidos

4.2.1 Avaliação preliminar de aditivos fosfáticos sólidos como ligantes

Com base em alguns trabalhos apresentados na literatura [38, 55], três aditivos fosfáticos sólidos foram selecionados para avaliação do poder ligante em concretos refratários: monofosfato de alumínio (FFB-716), fosfato de sódio contendo óxido de magnésio na composição (FFB 798) e monofosfato de magnésio (M11-57).

Soluções de monofostato de alumínio (MAP) são apresentadas em diversos trabalhos como ligantes em concretos refratários fosfatados, uma vez que propiciam a geração de fases fosfáticas que favorecem o bom desempenho termomecânico nas temperaturas em que ocorrem os processos petroquímicos [41, 30, 34]. Sabendo da disponibilidade desse ligante na forma sólida, julgou-se relevante avaliar o mesmo e comparar com o seu desempenho quando presente em solução. Para tanto, ambos os aditivos foram incorporados em composições aluminosas vibradas (Tabela 3.1).

Para a solução de MAP foi empregado 12%-p do ligante, enquanto para o MAP sólido foi possível adicionar no máximo 1,5%-p. Devido à elevada

higroscopicidade do monofosfato de alumínio em pó (FFB 716), foi necessário adicionar elevadas quantidades de água (7,5%-p) para que a massa se tornasse trabalhável, permitindo sua conformação. De acordo com a Tabela 4.4, as composições apresentam fluidez vibrada semelhante (102 e 109% para o MAP em solução e sólido, respectivamente). Apesar de serem valores inferiores ao apresentado pela referência (160%), os concretos podem ser moldados adequadamente, uma vez que é necessário que estes apresentem fluidez vibrada de no mínimo 80%.

Tabela 4.4 – Fluidez vibrada das composições contendo MAP sólido e em solução e da referência.

Composição	Fluidez vibrada (%)
Referência	160
Solução MAP	102
FFB 716	109

Apesar de ambas as formulações apresentarem fluidez vibrada adequada para minimizar os defeitos provenientes da moldagem, os resultados de resistência mecânica (Figura 4.15) revelam desempenhos muito distintos. O concreto ligado com FFB 716 apresentou baixo módulo de ruptura e elevada porosidade em consequência do teor de água necessário para alcançar consistência adequada para conformação. Além disso, a elevada higroscopicidade do MAP sólido impede a utilização de grandes quantidades de ligante na formulação, o que também causa a redução da resistência mecânica, devido à diminuição do poder ligante. Dessa forma, o uso de soluções de monofosfato ainda é a opção mais vantajosa, uma vez que a interação com as partículas de MgO é mais efetiva, permitindo a obtenção de concretos com maior resistência mecânica.

Uma vez que se observou a inviabilidade de utilização de MAP sólido em concretos fosfatados, outros aditivos foram avaliados. Assim como relatado na literatura, os fosfatos de sódio podem ser empregados como ligantes, e por

isso o aditivo FFB798, cujas características são apresentadas na Tabela 4.5, foi empregado nas formulações. Outro aspecto interessante no uso deste aditivo consiste na presença de óxido de magnésio em sua composição, uma vez que este óxido já é adicionado como o agente de enrijecimento nestes sistemas.

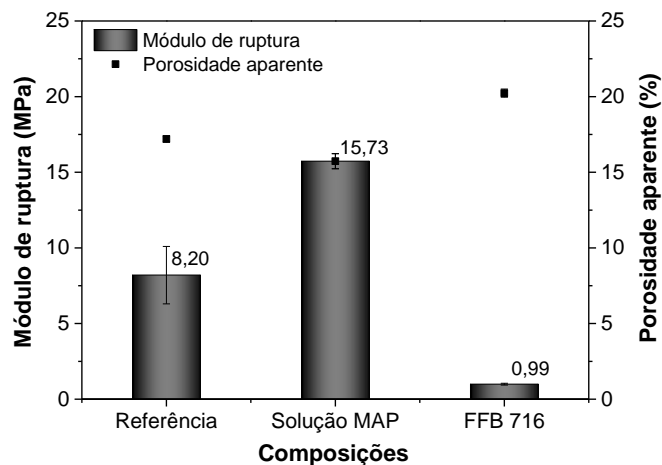


Figura 4.15 – Resistência mecânica (flexão em três pontos) e porosidade aparente de amostras obtidas após secagem a 110°C/24h de concretos contendo 12%-p de solução de monofosfato de alumínio (MAP) (Fosbind-151), 1,5%-p MAP sólido (FFB 716) e de um material de referência comercial.

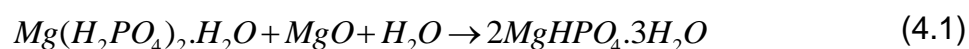
Diferente do monofosfato de alumínio sólido, o FFB 798 permitiu adição em teores superiores (6,0%-p). Este fato pode estar relacionado com a diferença de pH entre os aditivos. Enquanto o FFB 716 apresenta pH em solução igual a 2,4, o fosfato FFB 798 apresenta elevada basicidade (pH igual a 11,5), devido à presença de MgO na composição (39,54%-p). Dessa forma, o baixo pH apresentado pelo monofostato de alumínio resulta em uma maior reatividade quando em contato com um componente básico, e conseqüentemente rápida perda de trabalhabilidade.

Apesar do aditivo FFB 798 conter MgO em sua composição, foi necessário complementar o teor deste óxido para que o concreto enrijecesse em um tempo de até 6 horas. Portanto, adicionou-se 1,2%-p de magnésia e 6%-p de água, obtendo um tempo de pega correspondente a 6 horas e fluidez

vibrada de 108%. Ambas as medidas obtidas estão correlacionadas com a menor reatividade do aditivo, que conseqüentemente permite a lenta precipitação das fases fosfáticas. Dessa forma, obtém-se elevada fluidez medida, pois não há precipitação de fosfatos (principalmente os de magnésio) em grandes proporções nos primeiros minutos após o processamento do concreto.

A baixa reatividade deste aditivo pode ser explicada pela solubilidade parcial do mesmo em água, conforme apresentado na Tabela 4.5. Lyon et al [57] explica que é necessário que o ligante sólido seja completamente solúvel em água a temperatura ambiente para realizar ligações efetivas com MgO, não resultando em resistência mecânica a frio elevada. Por este motivo, o valor obtido com este aditivo é inferior àquele apresentado pela composição de referência comercial (Figura 4.16), que emprega uma solução ligante, uma vez que quando em solução a disponibilidade de íons fosfato para reagir com as partículas de MgO é maior, além de proporcionar melhor distribuição do ligante, como também apontado por Lyon et al.

Com o objetivo de atingir composições com pelo menos a mesma resistência mecânica que o material de referência comercial, outro aditivo, um monofosfato de magnésio (M11-57), também foi testado. O mesmo foi escolhido por se tratar de um composto intermediário que se pode obter por meio da reação entre fosfato de sódio e MgO [57] ou pela neutralização parcial de ácido fosfórico com magnésia [34], podendo se converter em neoberita quando em contato com MgO [38]:



Como um experimento preliminar, também se testou uma composição contendo 6%-p desse ligante, 0,1%-p de MgO e 6% de água. Em tais avaliações foi observado que só é possível obter massas com um tempo de trabalhabilidade mínimo adequado quando se utiliza aditivos retardadores, e

por isso empregou-se 0,5%-p de ácido cítrico. A necessidade de empregar um aditivo retardador (assim como nas formulações com ligantes líquidos desenvolvidas neste trabalho) se deve ao início da precipitação de fases fosfatadas a partir da etapa de mistura, uma vez que este aditivo apresenta caráter ácido (Tabela 3.5), e inicia rapidamente este processo quando em contato com excesso de MgO.

Conforme apresentado na Figura 4.16, o uso do monofosfato de magnésio (M 11-57) permite obter concretos com maior resistência mecânica após secagem a 110°C/24h quando comparado com o material comercial e a composição contendo FFB 798. Este fato pode estar relacionado com a formação de neoberita, uma fase cristalina, que contribui com a maior resistência do material.

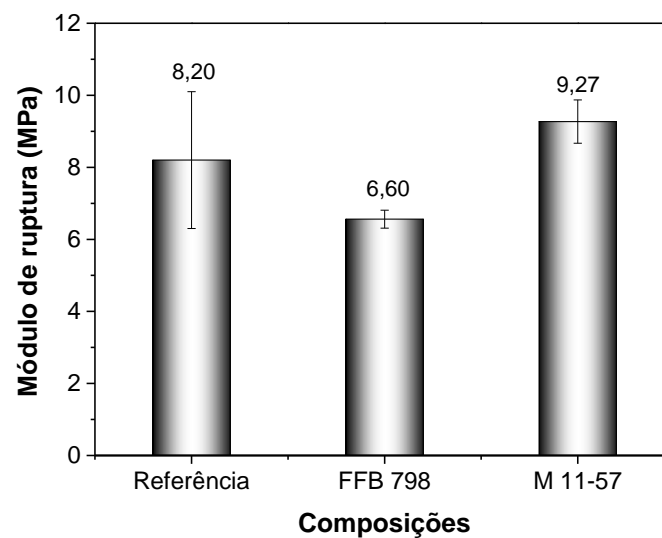


Figura 4.16 – Resistência mecânica (flexão em 3 pontos) de amostras obtidas após secagem a 110°C/24h, referentes às composições contendo FFB 798 (fosfato de sódio contendo MgO), M11-57 (monofosfato de magnésio) e do material de referência comercial.

De acordo com os resultados, o monofosfato de magnésio se mostrou promissor para o desenvolvimento de concretos que dispensem o uso de soluções ligantes, e, portanto foi selecionado para dar continuidade a este trabalho.

Uma vez que a composição avaliada ainda apresentou um tempo de enrijecimento (6h) maior que o material de referência comercial (4h) e fluidez vibrada (78,7%) pouco abaixo do recomendado para materiais vibrados (80,0%) optou-se por realizar ajustes sobre a mesma. A Tabela 4.5 apresenta as alterações realizadas e resume as principais observações com relação à trabalhabilidade e tempo de pega dos concretos.

Tabela 4.5 – Trabalhabilidade e tempo de pega de composições ligadas com 6,0%-p de monofosfato de magnésio e diferentes concentrações de MgO e ácido cítrico.

Experimento	MgO (%-p)	Ácido cítrico (%-p)	Observação
1	0,10	0,50	6h de pega/baixa fluidez
2	0,20	0,50	Baixa trabalhabilidade
3	0,20	0,75	Baixa trabalhabilidade
4	0,20	1,00	6h de pega
5	0,25	1,00	5h de pega

Conforme os experimentos 2 e 3, o MgO exerce maior influência sobre o tempo de trabalhabilidade quando na presença de pequenas quantidades de ácido cítrico (até 0,75%-p). Isso é verificado porque este aditivo atua mais efetivamente na inibição de reações de precipitação de fosfatos aluminosos, uma vez que forma complexos solúveis com o íon Al^{3+} [55]. Assim como discutido na sessão dos concretos auto escoantes, a liberação de íons alumínio neste sistema é lenta quando comparado com a dos íons Mg^{2+} , que são os responsáveis pelo início do enrijecimento dos concretos ligados quimicamente [37]. Por este motivo, pequenas quantidades de Mg^{2+} têm um efeito maior que o ácido cítrico sobre o enrijecimento dos concretos, o que também é demonstrado pelos experimentos 4 e 5, em que 0,05%-p de MgO diminui em 1 hora o tempo de pega dos concretos quando na presença de 1,0%-p do retardador.

A Figura 4.17 apresenta a fluidez vibrada em função do tempo do concreto contendo monofosfato de magnésio (MGP) obtida através do ensaio de trabalhabilidade (realizado em duplicata e de acordo com o método descrito no item 3.4.2.3). De acordo com esses resultados, uma rápida diminuição da fluidez vibrada ocorre logo após o processamento dos concretos, que é associada com a interação entre o óxido de magnésio e monofosfato de magnésio, resultando na precipitação da neoberita. Por outro lado, em aproximadamente 30 minutos, observa-se o aumento da fluidez (em torno de 5%) que novamente diminui com o tempo até perder a trabalhabilidade e leva ao enrijecimento total dos concretos. O acréscimo na fluidez vibrada pode estar associado à liberação dos íons Al^{3+} no meio, que serão complexados pelos íons citrato, aumentando a fluidez do sistema.

De acordo com o método, assume-se que a composição perdeu a trabalhabilidade quando apresenta fluidez abaixo de 55%. Conforme demonstrado na Figura 4.17, após 60 min a composição ainda apresenta fluidez acima desse valor, o que revela que ela pode ser manipulada durante um grande período de tempo, e, portanto apresenta características aceitáveis para a aplicação.

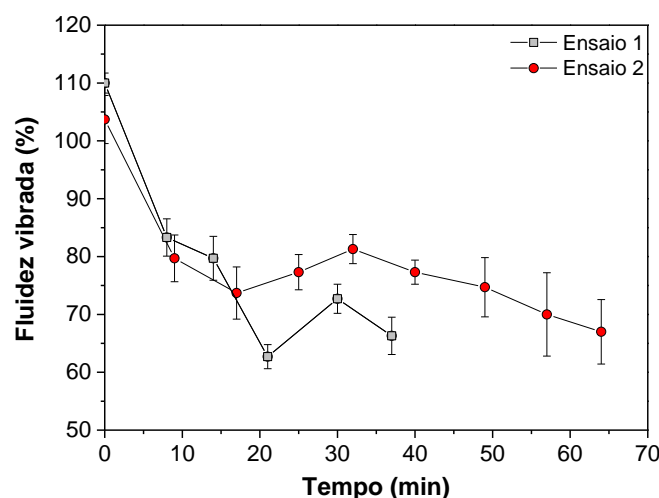


Figura 4.17 – Fluidez vibrada em função do tempo de concretos aluminosos contendo 6,0%-p de MGP, 0,25%-p MgO e 1,0%-p de ácido cítrico.

A Figura 4.18 apresenta os resultados de resistência mecânica da composição inicial (0,5%-p de ácido cítrico e 0,1%-p de MgO) e da última composição avaliada durante os ajustes de tempo de pega e trabalhabilidade (1,0%-p de ácido cítrico e 0,25%-p de MgO).

A composição contendo 1,0%-p de ácido cítrico e 0,25%-p MgO apresentou maior resistência mecânica (Figura 4.18), sendo consideravelmente superior ao apresentado pela composição de referência. Além disso, esta formulação apresentou propriedades mais adequadas à aplicação, como o tempo de pega de 5h e fluidez vibrada de 112,3% (valor superior ao sugerido como adequado para composições vibradas).

Devido aos resultados, esta última composição foi selecionada para caracterização termomecânica, a fim de avaliar outras propriedades importantes para aplicação como revestimento nas unidades de craqueamento catalítico fluido.

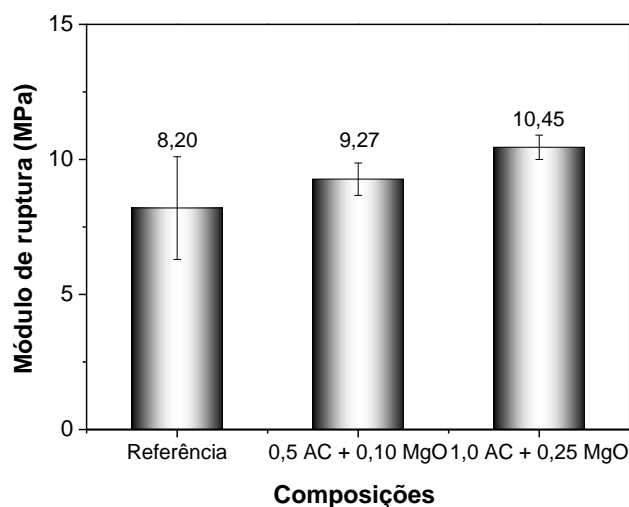


Figura 4.18 – Resistência mecânica de formulações ligadas com 6,0%-p monofosfato de magnésio, 0,5 ou 1,0%-p de ácido cítrico (AC) + 0,10 ou 0,25%-p de magnésia, e de um material comercial vibrado (referência).

4.2.2 Caracterização da composição empregando monofosfato de magnésio

Conforme discutido no item anterior, a composição ligada com 6,0%-p de monofosfato de magnésio (MGP), 0,25%-p de óxido de magnésio e contendo 1,0%-p de ácido cítrico como um retardador, foi a que se mostrou mais adequada em termos de resistência mecânica a frio, tempo de pega, fluidez vibrada e trabalhabilidade. Sendo assim, a mesma foi selecionada para avaliação de outras propriedades importantes para a aplicação desejada.

Uma vez que boa parte dos processos empregados nas indústrias petroquímicas ocorre em baixas temperaturas (máximo de 1000°C), boa parte dos testes foi conduzida em temperaturas de até 815°C.

A principal transformação que ocorre durante o aquecimento desses materiais a partir da temperatura ambiente é a decomposição dos hidratos obtidos por meio da reação entre os componentes, que serão fosfatos aluminosos e magnesianos [34]. Os resultados apresentados na Figura 4.19 sugerem que apenas essa transformação pode ter ocorrido de maneira mais evidente com os corpos de prova do material de referência, uma vez que a resistência mecânica diminuiu quando o mesmo foi aquecido até 815°C, e conseqüentemente houve o aumento da porosidade aparente do mesmo.

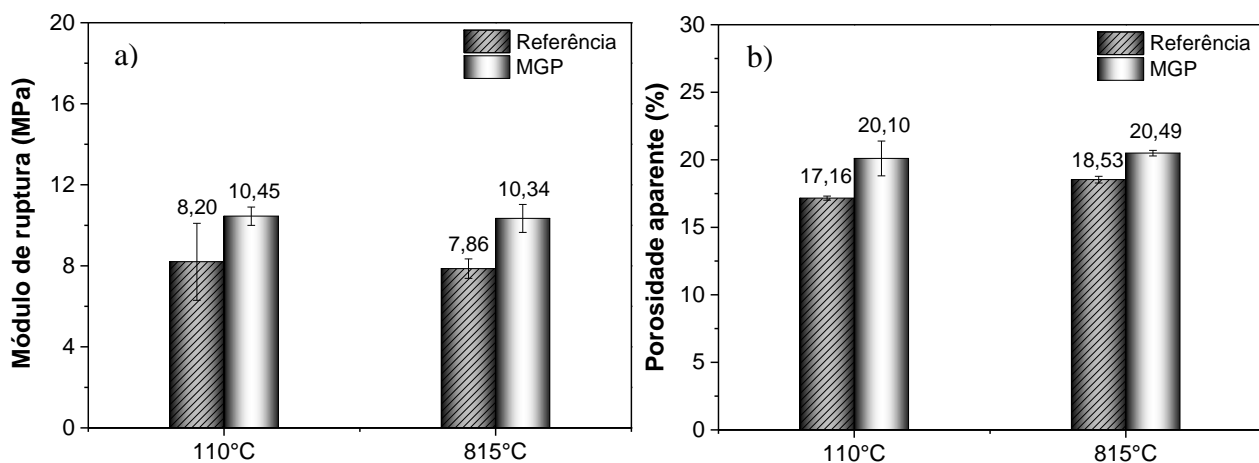


Figura 4.19 – a) Resistência mecânica a frio (via ensaio de flexão em 3 pontos) e b) porosidade aparente de concretos ligados por 6,0%-p de monofosfato de magnésio e 0,25%-p de MgO, contendo 1,0%-p de ácido cítrico e de corpos de

prova de um material de referência comercial, obtidos após secagem a 110°C/24h e queima a 815°C/5h.

Com relação aos concretos contendo MGP, não se pode assumir que houve grandes mudanças em termos dessas duas propriedades ao considerar esses resultados, uma vez que são muito próximos. Por outro lado, essas composições demonstraram que apesar da porosidade dos concretos que contém MGP na composição ser superior à do material de referência, este novo ligante proporciona maior resistência mecânica. Este fato pode ser associado pela diferença entre os ligantes empregados. No material de referência, a solução de ácido fosfórico é adicionada à mistura, induzindo a formação de fases ligantes, como o $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (monofosfato de alumínio), *in situ*. Por outro lado, o concreto desenvolvido neste trabalho já contém o monofosfato de magnésio (uma fase com propriedades ligantes) preparado anteriormente, uma vez que se trata de um produto comercial. Dessa forma, esta formulação pode conter maior quantidade de fases ligantes, por meio da adição direta do MGP e da geração *in situ* de outros fosfatos como o monofosfato de alumínio que é amplamente citado como uma fase de elevada capacidade de ligação [16, 41, 34, 50]. Consequentemente, devido ao maior reforço da matriz cerâmica proporcionada pela ação desses componentes, a resistência mecânica dos materiais após queima a 815°C ainda permanece elevada frente ao material de referência.

Para aplicações em elevadas temperaturas é de extrema importância o conhecimento prévio da resistência do material quando submetido às condições em que o mesmo será empregado. A Figura 4.20 apresenta os resultados obtidos por meio de ensaios de resistência a flexão a quente a 500, 600, 700 e 815°C dos concretos com MGP e os de referência. Conforme observado, os concretos em que o monofosfato de magnésio foi empregado apresentam maior desempenho em todas as temperaturas avaliadas. Este fato também pode ser associado à maior presença de fases com elevada propriedade ligante, como já discutido.

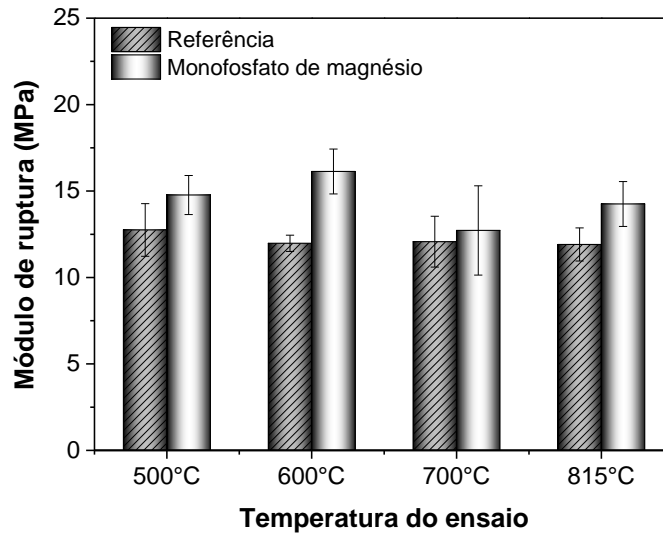


Figura 4.20 – Resistência mecânica a quente em função da temperatura de amostras pré-queimadas nas temperaturas de ensaio da composição contendo monofosfato de magnésio e do material de referência comercial.

As principais transformações de fases sofridas pelo material (obtido após secagem) ao ser aquecido podem ser identificadas por meio de ensaios de módulo elástico em função da temperatura. De acordo com a Figura 4.21a, o concreto com MGP apresenta uma queda da rigidez entre 100°C e 250°C associada à decomposição dos hidratos gerados por meio da interação entre as fases ligantes solúveis e Al_2O_3 e/ou MgO .

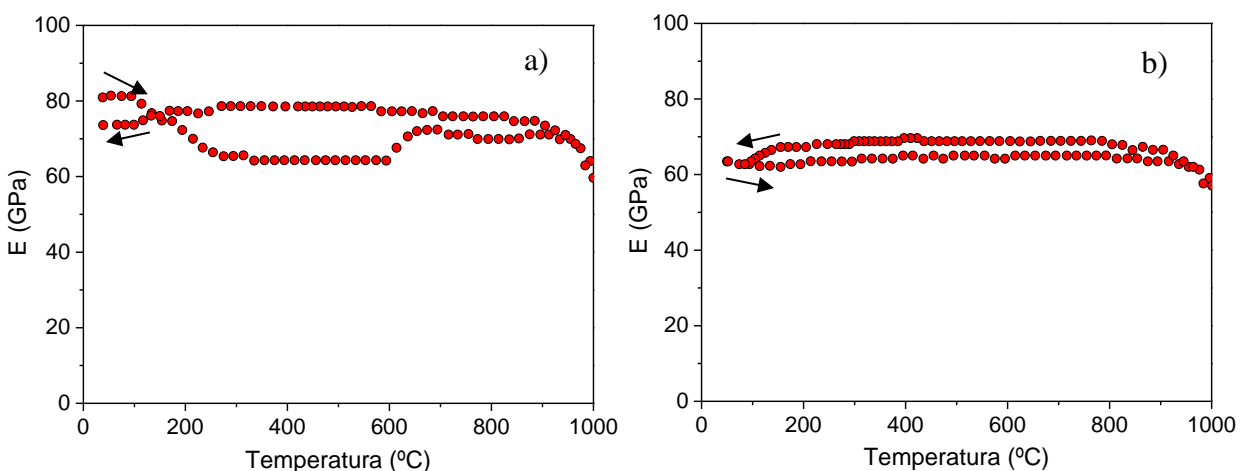


Figura 4.21 - Módulo elástico em função da temperatura da composição contendo MGP e da referência: a) após secagem a 110°C/24h e b) após queima a 1000°C/5h. O ensaio foi realizado até 1000°C

Como mencionado anteriormente, a introdução de MgO em refratários quimicamente ligados por fosfato tem como desvantagem a geração de fosfatos de magnésio com baixo ponto de fusão [41], quando comparado às fases aluminosas. Por este motivo, a redução do módulo elástico observada após 900°C pode ser associada à presença desses fosfatos.

Durante o resfriamento, a amostra atinge módulo elástico ligeiramente superior ao alcançado durante o aquecimento após as principais transformações de fase nas faixas de temperatura entre 100 e 250°C e acima de 650°C. No entanto, a composição apresenta rigidez final inferior à inicial (após secagem a 110°C) devido à decomposição dos hidratos, que introduz maior presença de vazios no corpo cerâmico reduzindo a resistência mecânica. Também se pode afirmar que houve a formação de microtrincas na microestrutura devido às diferenças de expansão térmica entre as fases do material, por se observar a diminuição de E no final do processo de resfriamento, assim como discutido nos resultados referentes ao desenvolvimento dos concretos auto escoantes.

De acordo com o relatado anteriormente, quando o refratário é aquecido até 1000°C, sua rigidez final é inferior à apresentada inicialmente antes da queima. A Figura 4.21b também demonstra esse fato, uma vez que o módulo elástico inicial de uma amostra previamente queimada a 1000°C/5h é inferior ao apresentado no início da curva da Figura 4.21a. O segundo aquecimento da amostra (Figura 4.21) revela que há formação de líquido na microestrutura acima de 900°C em quantidades relativamente pequenas, uma vez que a queda de E é de aproximadamente 3 GPa.

Em relação à resistência a erosão (Figura 4.22), as formulações com monofosfato de magnésio apresentaram desempenho igual ou superior ao material comercial quando queimadas a 700°C e 815°C, e maior volume erodido em amostras queimadas a 500 e 600°C. Isso ocorre, pois de acordo com os resultados apresentados na Figura 4.21a, a partir de 650°C ocorrem transformações que contribuem para o aumento da rigidez da amostra, que se mantém até 815°C. Ou seja, a matriz cerâmica apresenta ligações mais efetivas acima de 650°C, e por isso os corpos de prova queimados a 700°C e

815°C apresentaram maior resistência à erosão. Sendo assim, é possível afirmar que este material poderia substituir em termos de resistência a erosão, aquele empregado atualmente no setor petroquímico apenas para aplicações em que a temperatura de processo esteja entre 700°C e 815°C.

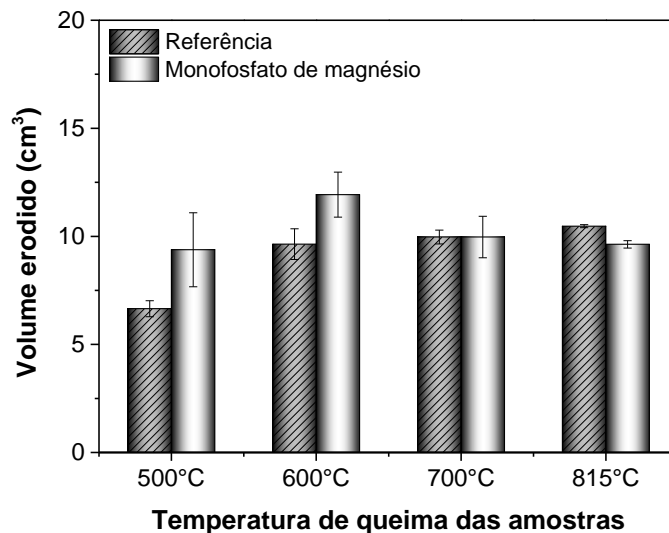


Figura 4.22 – Volume erodido em função da temperatura de queima de amostras contendo monofosfato de magnésio como ligante comparado com um material de referência comercial.

Com relação à resistência ao choque térmico, a formulação que contém monofosfato de magnésio como ligante apresenta maior rigidez até o terceiro ciclo de choque térmico, enquanto até o 9º ciclo ambos os materiais (este e o de referência) apresentam módulo elástico semelhante (Figura 4.23a). Isso ocorre porque inicialmente o corpo de prova que contém MGP possui superior resistência mecânica que aquele de referência, e ao passar por ciclos de choque térmico, o mesmo apresenta maior queda de E que o de referência (Figura 4.23b), ou seja, apresenta menor resistência a danos na microestrutura ao ser submetido a essas condições de variação de temperatura.

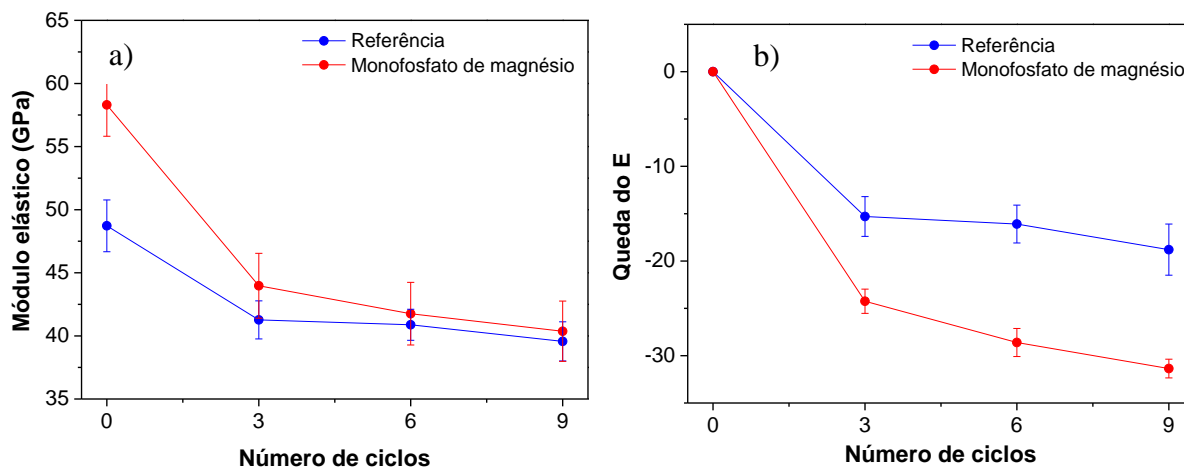


Figura 4.23 – a) Módulo elástico e b) queda do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico da composição empregando monofosfato de magnésio como ligante e de referência.

Considerando que o refratário de referência deste trabalho é frequentemente aplicado como reparo nos revestimentos dos equipamentos do setor petroquímico, é de grande importância avaliar as propriedades adesivas destes materiais que podem futuramente serem empregados como substitutos daqueles utilizados atualmente nessas indústrias. Portanto, a adesão da formulação desenvolvida foi avaliada por meio de ensaios de flexão em 4 pontos de amostras mistas contendo a composição de interesse e outra com CAC empregada como referência neste ensaio (Tabela 4.6). Como é possível observar, o desempenho obtido frente ao material de referência é muito semelhante, uma vez que apenas uma amostra rompeu fora da interface e o módulo de ruptura da composição com MGP é próximo à de referência.

Tabela 4.6 - Resultados de adesão da formulação desenvolvida contendo MGP como ligante.

Composição	Tamanho das amostras (mm ³)	Resistência a flexão 3 pts (MPa)	Resistência a flexão 4 pts (MPa)	Local de ruptura das amostras
CAC (queimado a 815°C/5h)	150 x 25 x 25	11,7 ± 0,7	-	-
Referência (queimado a 815°C/5h)	150 x 25 x 25	7,9 ± 0,5	-	-
MGP (queimado a 815°C/5h)	160 x 40 x 40	-	7,49 ± 1,11	-
CAC + Referência (queimado a 815°C/5h)	160 x 40 x 40 (cp misto)	-	6,20 ± 0,40	4 (de um total de 5) romperam na interface
CAC + MGP (queimado a 815°C/5h)	160 x 40 x 40 (cp misto)	-	6,58 ± 1,00	4 (de um total de 5) romperam na interface

Apesar do espaço para dar continuidade no desenvolvimento de formulações que empregam ligantes sólidos, é possível afirmar que o monofosfato de magnésio é um aditivo promissor para obtenção de refratários quimicamente ligados por fosfatos que dispensem o uso de soluções ácidas para o seu processamento. Como foi demonstrado, este aditivo promoveu propriedades a verde mais vantajosas que o monofosfato de alumínio e o fosfato de sódio, e maior resistência mecânica que a referência, além de um tempo de trabalhabilidade adequado (~1h). Quanto às demais propriedades termomecânicas, pode-se afirmar que a formulação apresenta desempenho superior ou semelhante que o material comercial, para boa parte delas. No

entanto, a resistência à erosão dos corpos queimados a 500 e 600°C é inferior àquela apresentada pelo material de referência, e o refratário quando queimado a 815°C sofre maior dano a cada ciclo de choque térmico. Dessa forma, além da realização de técnicas complementares para avaliação do desempenho desse material, seria de interesse buscar a melhoria dos aspectos acima mencionados.

5 CONCLUSÕES

- A utilização de polifosfatos como dispersantes nesses sistemas permitiu a obtenção de concretos com comportamento auto escoante. Foi demonstrado que tais aditivos contribuíram para a elevada fluidez dos refratários por meio de dois principais mecanismos de dispersão: (i) eletroestérico sobre a superfície das partículas de alumina e (ii) complexação dos cátions Mg^{2+} pelos íons fosfato presentes no meio devido à dissolução do MgO pelo ácido fosfórico. O mecanismo (ii) mostrou ser o mais relevante, uma vez que a interação entre o MgO (em proporções adequadas) e o ácido fosfórico induz a precipitação de fases logo após o processamento, enquanto o emprego desses aditivos permite obter elevada fluidez nesses sistemas por determinado período de tempo.
- A hidrólise dos polifosfatos mostrou ser um fenômeno importante, uma vez que a geração de íons fosfato com menor comprimento de cadeia favorece a complexação dos íons Mg^{2+} , reduzindo a viscosidade dos concretos. Por este motivo, o Budit 3H, mais suscetível à hidrólise (como demonstrado pelas análises de RMN ^{31}P), resultou em maior fluidez em menores períodos de tempo, quando comparado às composições contendo Budit 6H. Além disso, o tempo de pega das composições com Budit 3H foi menor, devido à liberação de íons PO_4^{3-} no meio que ao reagirem com Mg^{2+} e Al^{3+} , formam fases fosfáticas insolúveis.
- A introdução de monofosfato de alumínio nas formulações auto escoantes aumentou o tempo de trabalhabilidade e melhorou o desempenho termomecânico das composições. Por se tratar da adição direta de uma fase com propriedades ligantes, a matriz cerâmica torna-se mais coesa. Consequentemente, observa-se melhor desempenho em termos de resistência a erosão, choque térmico e resistência mecânica a verde. Para as demais composições e para o material de referência, as fases ligantes são geradas *in situ*, devido à utilização de soluções de

ácido fosfórico no processamento. Portanto, o desempenho termomecânico alcançado foi inferior.

- A composição contendo 25%-p de MAP e 75%-p de H_3PO_4 48%-p como solução ligante e Budit 3H como aditivo dispersante, foi aquela que se mostrou mais promissora entre as auto escoantes avaliadas. Além do tempo de trabalhabilidade (30 min) e o de pega (~4h) adequados, observou-se que o desempenho termomecânico é superior em algumas propriedades, como resistência a erosão e choque térmico, quando comparado ao material comercial utilizado como referência. No entanto, tem-se como desvantagem o aquecimento observado logo após o seu processamento.
- Para a obtenção de concretos que empregam ligantes sólidos, o monofosfato de magnésio se mostrou o mais promissor, quando comparado com os ligantes sólidos monofosfato de alumínio e fosfato de sódio. Este aditivo permitiu a obtenção de concretos com tempo de trabalhabilidade adequado à aplicação (~1h) e tempo de pega em torno de 5h. Por se tratar da adição direta de uma fase com boas propriedades ligantes, a adição de monofosfato de magnésio sólido permitiu a obtenção de concretos com resistência mecânica a frio superior ao material de referência no qual esta fase é gerada *in situ*, devido à introdução de solução de ácido fosfórico no seu preparo. Com relação às propriedades termomecânicas, a composição vibrada desenvolvida apresentou desempenho similar ou superior ao material de referência em boa parte das propriedades. Por outro lado, a resistência a erosão em temperaturas entre 500°C e 600°C foi inferior à referência, e os danos causados por choque térmico relativamente maiores a partir do terceiro ciclo. Ambas as formulações promissoras desenvolvidas neste trabalho (auto escoante e vibrada) podem ser aplicadas como material de reparo, uma vez que apresentaram comportamento semelhante ao concreto comercial (também empregado com esta finalidade) nos ensaios de adesão.

- O trabalho contribuiu para o desenvolvimento de refratários com maior potencial para aplicação em indústrias petroquímicas, uma vez que provou a possibilidade de obtenção de concretos quimicamente ligados com comportamento auto escoante, bem como materiais que dispensem o uso de soluções fosfatadas ligantes. Por apresentarem desempenho igual ou superior em boa parte das propriedades apresentadas pelo material comercial utilizado como referência, os concretos desenvolvidos se mostram promissores como alternativas à materiais importados, diminuindo a dependência de produtos estrangeiros.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo de rotas alternativas visando favorecer a diminuição da temperatura dos concretos fosfatados auto escoantes durante as etapas de mistura e moldagem de tais materiais.
 - Adequar as formulações para a obtenção de concretos bombeáveis.
 - Identificar os fatores que proporcionam o aumento da adesão dos refratários quimicamente ligados por fosfatos, visando sua aplicação em reparos.
 - Estudar a influência de diferentes proporções de finos aluminosos com o objetivo de aumentar o desempenho das propriedades termomecânicas dos concretos.
 - Identificar combinações de aditivos que aumentem o desempenho termomecânico dos concretos ligados por fosfatos sólidos.
 - Desenvolvimento de concretos quimicamente ligados por fosfatos com comportamento auto escoante que dispensem o uso de soluções ligantes.

7 REFERÊNCIAS

- [1] SOUDÉE, E.; PERA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. **Cement and Concrete Research**, vol. 30, n. 2, p. 315-321, 2000.
- [2] LUZ, A.P.; BRAULIO, M.A.L.; PANDOLFELLI, V.C. Installation techniques: focusing on shotcreting. **Refractory Castable Engineering**. In: _____. Germany: Goller Verlag, 2015, Chapter 5, p. 257-309.
- [3] KINGERY, W. D. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 33, n. 8, p. 239-241, 1950.
- [4] LEE, W.; MOORE, R. Evolution of in situ Refractories in the 20th Century. **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1385-1410, 1998.
- [5] POIRIER, J. Refractory Materials. In: BOCH, P. e NIÈPCE, J.C. (Org.) **Ceramic Materials - Processes, Properties and Applications**. 1. ed. London: ISTE Ltd, 2006, Chapter 10.
- [6] THE TECHNICAL ASSOCIATION OF REFRACTORIES OF JAPAN. **Refractory Handbook**. 1. ed. Tokyo: The Technical Association of Refractories of Japan, 1998. Chapter 1, p. 2-110.
- [7] LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.
- [8] KRIETZ, L. Refractory Castables. In: SCHACHT, C. A. (Org.). **Refractories Handbook**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. p. 259.
- [9] OLIVEIRA, R. I. et al. Efeitos da distribuição de tamanho de partículas. In: _____. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. Capítulo 5.
- [10] ORTEGA, S. et al. Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem. **Cerâmica**, v. 43, n. 283-284, p. 185–191, 1997.
- [11] PARR, C. et al. A review of refractory bond systems for monolithic castable refractories. In: PROCEEDINGS OF THE FIFTIETH ANNUAL SYMPOSIUM ON REFRACTORIES. **Anais...** St. Louis: The American Ceramic Society, 2014.

- [12] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; VÁZQUEZ, T.; PALOMO, A. Effect of sodium silicate on calcium aluminate cement hydration in highly alkaline media: a microstructural characterization. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1297–1303, 2011.
- [13] GARCIA, J. R. et al. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 42–56, 2007.
- [14] OLIVEIRA, I. R. et al. Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 20–28, 2007.
- [15] WANG, Q. et al. Chemical bonding and interlocking between hydratable alumina and microsilica after drying at 110° C and firing at 800° C. **Journal of Materials Science**, v. 49, n.9, p. 3331–3336, 2014.
- [16] LUZ, A. P.; GOMES, D. T.; PANDOLFELLI, V.C. et al. High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 9041–9050, 2015.
- [17] HIPEDINGER, N. E. et al. Magnesia–ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, n. 1, v. 34, p. 157–164, 2004.
- [18] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Microsilica addition as an antihydration technique for magnesia-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 329, p. 9301–9309, 2007.
- [19] PARYA, T.K. et al. Combined effect of aluminium oxychloride binder and boehmite gel additive on tabular alumina based no-cement high alumina refractory castable. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 49, n. 2, p. 113-121, 2013.
- [20] KARAMI, A. Study on modification of colloidal silica surface with magnesium ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 2, p. 379-383, 2009.
- [21] ISMAEL, et al. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 142-146, 2007.
- [22] NOURI-KHEZRABAD, M. et al. Nano-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3479–3497, 2013.

- [23] GARBERS-CRAIG, A. M. Presidential address: How cool are refractory materials? **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 108, n. 9, p. 1-16, 2008.
- [24] LUZ, A. P. et al. High-alumina boron-containing refractory castables. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 11, n. 6, p. 977-983, 2014.
- [25] WILSON, A. D.; NICHOSON, J. W. Phosphate Bonded Cements. In: _____. **Acid-base cements - Their biomedical and industrial applications**. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 1993. Chapter 6.
- [26] FAN SHIJIAN, C. B. Experimental study of phosphate salts influencing properties of magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 480-486, 2014.
- [27] MESTRES, G.; GINEBRA, M. P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 4, p. 1853–1861, 2011.
- [28] WU, F. Self-setting bioactive calcium–magnesium phosphate cement with high strength and degradability for bone regeneration. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 6, p. 1873–1884, 2008.
- [29] KINGERY, W.D. Phosphate Bonding in Refractories. **Thesis - Massachusetts Institute of Technology**, 1950. p. 88.
- [30] CASSIDY, J. E. Phosphate bonding then and now. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 56, n. 7, p. 640-643, 1977.
- [31] MORRIS, J. H. et al. The chemistry and binding properties of aluminium phosphates. **Chemical Society Reviews**, v. 6, n. 2, p. 173-194, 1977.
- [32] NISHIKAWA, A. **Technology of Monolithic Refractories**. Plibrico Japan Company Limited, 1984. 598 p.
- [33] GOWER G. D.; GOWER I. W. Properties of magnesium-phosphate-bonded refractory castables. **Refractories Applications and News**, v. 11, n. 5, p. 11-13, 2006.
- [34] FINCH, T.; SHARP, J. H. Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 12, p. 4379-4386, 1989.

- [35] TREMBLAY, J.; DAVID, M.; MINTZ, N. Bonded aggregate composition and binders for the same. US Pat. 5888292, 30 mar, 1999. 11 p.
- [36] CARINI, G. F. Method of manufacture of phosphate-bonded refractories. US Pat. 6740299 B2, 25 May, 2004. 9 p.
- [37] WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I, A Dissolution Model of Formation. **Journal of American Ceramic Society**, v. 86, n. 11, p. 1838-1844, 2003.
- [38] WAGH, A. S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics - Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Oxford, UK: Elsevier, v. Vol. 1, 2004. 283 p.
- [39] MOORLAG, C. et al. Aluminum phosphate derived from alumina and alumina sol-gel systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 11, p. 2064-2071, 2004.
- [40] GISKOW, R. et al. The variety of phosphates for refractory and technical applications by the example of aluminum phosphates. **Ceramic Forum International**, v. 81, n. 5, p. E27-E32, 2004.
- [41] 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.
- [42] MOORLAG, C. **Chemically bonded composite sol-gel ceramics: A study of alumina phosphate reaction products**. 2000. 111 p. Thesis (Master in Metals and Materials Engineering) - Department of Metals and Materials Engineering. Vancouver, Canada: The University of British Columbia, 2000. 111 p.
- [43] GONZALEZ, F. J.; HALLORAN, J. W. Reaction of orthophosphoric acid with several forms of aluminum oxide. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 59, n. 7, p. 727-738, 1980.
- [44] BOTHE, J. V.; BROWN, P. W. Low-temperature formation of aluminum orthophosphate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 2, p. 362-368, 1993.
- [45] LUKASIEWICZ, J. S.; REED, J. S. Phase development on reacting phosphoric acid with various Bayer-Process Aluminas. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 66, p. 1134-1138, 1987.

- [46] CHIOU, J. M.; CHUNG, D. D. L. Improvement of the temperature resistance of aluminium-matrix composites using an acid phosphate binder [parts I-III]. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 1435-14987, 1998. 1980.
- [47] http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?xlabel=&ylabel=&maxx=1&minx=0&maxy=2500&miny=0&calc=1&file=Al-P-O_Al2O3-P2O5.jpg&y=&cat=ox&dir=FToxid&lang=&type=b&coords=?485,402. Acesso em: Agosto de 2017.
- [48] GONZALEZ, F. J.; HALLORAN, J. W. The Ternary System MgO-Al₂O₃-P₂O₅. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 63, n. 9-10, p. 599-600,
- [49] WAGH, A. S.; GROVER, S.; JEONG, S. Y. Chemically bonded phosphate ceramics: II, warm-temperature process for alumina ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 11, p. 1845-49, 2003.
- [50] TOY, C.; WHITTEMORE, O. J. Phosphate bonding with several calcined aluminas. **Ceramics International**, v. 15, n. 3, p. 161-171, 1989.
- [51] GONZALEZ-ALEU, J. F. **Studies in phosphate bonding**. 1980. 249 p. PhD Thesis - The Pennsylvania State University, Pennsylvania, 1980. 249 p.
- [52] OLIVEIRA, R. I. et al. Fundamentos de Dispersão Coloidal. In: _____. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. Capítulo 3.
- [53] GREENWOOD, R.; KENDALL, K. Effect of ionic strength on the adsorption of cationic polyelectrolytes onto alumina studied using electroacoustic measurements. **Powder Technology**, v. 113, n. 1-2, p. 148-157, 2000.
- [54] SHIN, Y. J.; SU, C. C.; SHEN, Y. H. Dispersion of aqueous nano-sized alumina. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 10, p. 1964-1971, 2006.
- [55] LYON, J. E.; FOX, T. U.; LYONS, J. W. An inhibited phosphoric acid for use in high-alumina refractories. **Ceramic Bulletin**, v. 45, n. 7, p. 661-665, 1966.
- [56] FAISON, J.; HABER, R. A. Use of polyphosphates as deflocculants of alumina. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 12, n. 1-2, p. 106-115, 1991.

- [57] LYON, J. E.; FOX, T. U.; LYONS, J. W. Phosphate bonding of magnesia refractories. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1078 - 1081, 1966.
- [58] FARROKHPAY, S.; MORRIS, G. E.; BRITCHER, L. G. Stability of sodium polyphosphate dispersants in mineral processing applications. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 39-44, 2012.
- [59] FEILER, A.; JENKINS, P.; RALSTO, J. Metal oxide surfaces separated by aqueous solutions of linear polyphosphates: DLVO and non-DLVO interaction forces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 5678-5683, 2000.
- [60] DEL NERO, M.; GALINDO, C.; BARILLON, R.; HALTER, E.; MADÉ, B. Surface reactivity of α -Al₂O₃ and mechanisms of phosphate sorption: *In situ* ATR-FTIR spectroscopy and ζ potential studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n.2, p. 437-444, 2010.
- [61] VAN WAZER, J. R.; CALLIS, C. Metal complexing by phosphates. **Chemical Reviews**, v. 58, n. 6, p. 1011-1046, 1958.
- [62] ULRICH, A. S.; STRAUSS, P. Counterion binding by polyelectrolytes. VI. The binding of magnesium ion by polyphosphates in aqueous electrolyte solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 2683-2687, 1963.
- [63] MOMENI, A.; FILIAGGI, M. J. Comprehensive study of the chelation and coacervation of alkaline, **Langmuir**, v. 30, n. 18, p. 5256-5266, 2014.
- [64] IRANI, R.R.; CALLIS, C.F. Calcium and magnesium sequestration by sodium and potassium polyphosphates. **Journal Physical Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 156-159, 1962.
- [65] LIMA, E. C. O.; NETO, J. M. M.; FUJIWARA, F. Y.; GALEMBECK, F. Aluminum Polyphosphate Thermoreversible Gels: A Study by ³¹P and ²⁷Al NMR spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 176, n. 2, p. 388-396, 1995.
- [66] STRAUSS, U. P.; TREITLER, T. L. Degradation of polyphosphates in solution. I. Kinetics and mechanism of the hydrolysis at branching points in polyphosphate chains. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 15, p. 3353-3357, 1956.

- [67] JAGER, H.J.; HEYNS, A. M. Kinetics of acid-catalyzed hydrolysis of a polyphosphate in water. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 17, p. 2838-2841, 1998.
- [68] LIMA, E. C. O.; ALCANTARA G. B.; DAMASCENO C. D.; NETO, J. M. M.; GALEMBECK, F. Fractional precipitation of sodium polyphosphate and characterization by ^{31}P NMR: an experiment for physical chemistry classes. **Química nova**, v. 33, p. 1991-1995, 2010.
- [69] PEREIRA, A. H. A.; MUSOLINO, B.; MACIEL, C. D.; RODRIGUES, J. A. Algoritmo para determinação do amortecimento de materiais cerâmicos pela técnica das frequências naturais de vibração via excitação por impulso. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 229–237, 2012.
- [70] PICKETT, G. Equations for computing elastic constants from flexural and torsional resonant frequencies of vibration of prisms and cylinders. **Proceedings of American Society for Testing and Materials**, v. 45, p. 846-865, 1945.
- [71] DECKER, J. Thermbond® - A New Development in Refractory Technology. Thermbond. Disponível em: <https://www.thermbond.com>. Acesso em: Julho de 2016.
- [72] FROST, R.L.; PALMER, S.J.; POGSON, R.E. Thermal Stability of newberyite $\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, p. 1143–1146, 2012.
- [73] MOTOKI, E.; YOSHIMIZ, Y. Damage of Petrochemical Plant Refractory Linings. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 21, p. 293-298, 2001.
- [74] ATTFIELD, M. P.; SLEIGHT, A. W. Exceptional Negative Thermal Expansion in $\text{AlPO}_4\cdot 17\text{H}_2\text{O}$. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 2013-2019, 1998.
- [75] ROY, R.; HUMMEL, F.A.; MIDDLESWARTH, E.T. Mineralogy and thermal behavior of phosphates; 1. Magnesium Pyrophosphate. Reprinted. **American Mineralogist**, v.33, p. 458-471, 1948.
- [76] MARINO, L. F. B; BOSCHI, A. O. A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos. Parte II: Efeito das condições de Fabricação. **Cerâmica Industrial**, v.3, p. 23-33, 1998.