

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

CONCRETOS REFRAATÓRIOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO CIMENTO
- ANÁLISE COMPARATIVA DE DESEMPENHO EM FUNÇÃO DO TIPO DE
LIGANTE E DA FORMA DE APLICAÇÃO

Marcos Henrique de Oliveira Teixeira

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
Dezembro / 2016

Marcos Henrique de Oliveira Teixeira

**CONCRETOS REFRACTÁRIOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO CIMENTO
- ANÁLISE COMPARATIVA DE DESEMPENHO EM FUNÇÃO DO TIPO DE
LIGANTE E DA FORMA DE APLICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais Cimentícios.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães
Coorientador: Prof. Dr. Manoel Robério Ferreira Fernandes

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2016

T266c

Teixeira, Marcos Henrique de Oliveira.

Concretos refratários utilizados na indústria do cimento - análise comparativa de desempenho em função do tipo de ligante e da forma de aplicação [manuscrito] / Marcos Henrique de Oliveira Teixeira. – 2016. xiv, 104 f., enc.: il.

Orientador: Aldo Giuntini de Magalhães.

Coorientador: Manoel Robério Ferreira Fernandes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 99-104.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses. 3. Materiais refratários - Indústria - Teses. 4. Cimento - Indústria - Teses. I. Magalhães, Aldo Giuntini de. II. Fernandes, Manoel Robério Ferreira. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)


MARCOS HENRIQUE DE OLIVEIRA TEIXEIRA

"CONCRETOS REFRAATÓRIOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DO CIMENTO – ANÁLISE COMPARATIVA DE DESEMPENHO EM FUNÇÃO DO TIPO DE LIGANTE E DA FORMA DE APLICAÇÃO"


Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 15 de dezembro de 2016

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães
Orientador - UFMG



Prof. Dr. Manoel Robério Ferreira Fernandes
Coorientador - PUC/MG



Profa. Dra. Adriana Guerra Gumieri
UFMG



Prof. Dr. Alamar Kasan Duarte
UFMG



Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins
UFMG

UFMG

Aos meus pais, José Marcos e Eni,
à minha esposa, Sâmara, e à minha amada filha, Rafaela.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter-me proporcionado essa oportunidade e resiliência para cumprir mais essa importante etapa em minha vida;

À presença incondicional dos meus pais, José Marcos e Eni. Serei eternamente grato pelos seus ensinamentos;

À minha amada esposa Sâmara pelo apoio, incentivo e paciência dispensados. À minha filha Rafaela que, mesmo na barriga de sua mãe durante a fase final de conclusão desse trabalho, já me inspirava e me fazia sentir um amor imensurável e indescritível;

Ao orientador Prof. Dr. Aldo Giuntini e coorientador Prof. Dr. Manoel Robério, pelo incentivo, orientação e amizade;

Aos pesquisadores e amigos da Magnesita S.A. Graziella Pacheco, Vitor Domiciano e Arthur Mangualde pelas inúmeras sugestões, discussões e esclarecimentos. Sem o apoio de vocês seria impossível ter desenvolvido esse trabalho;

À Magnesita S.A. e aos colegas Modestino Brito, Márcio Geraldo, Marco Bugim e Rogerson Miranda, por me permitirem desenvolver este trabalho possibilitando-me aprimorar meus conhecimentos técnicos e científicos que contribuirão em minha atuação técnica-comercial;

Aos técnicos da planta piloto do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Magnesita S.A., em especial ao Geraldo Reis, pela ajuda durante o desenvolvimento da parte experimental desta dissertação;

Aos familiares e amigos, em especial aos meus sobrinhos Fernanda e Guilherme, que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização dessa dissertação.

“Ama-se mais o que se conquista com esforço.”

Benjamin Disraeli

RESUMO

A indústria de refratários possui uma importância estratégica na cadeia produtiva do setor industrial, pois fornece materiais indispensáveis para a operação dos equipamentos. No Brasil, após a siderúrgica, a indústria cimenteira é a que mais consome materiais refratários. Esse segmento tem demandado cada vez mais por refratários de alta performance, menor custo e rápida aplicação. Os concretos refratários por atenderem a esses requisitos, aliado à sua versatilidade de aplicação, têm ganhado mercado em comparação aos tijolos tradicionais. O presente trabalho focou no desenvolvimento de um concreto para atender às solicitações presentes no processo de produção de clínquer. Nesse processo a resistência do concreto refratário ao dano por choque térmico, infiltração por voláteis e erosão são pré-requisitos para que esse possa se enquadrar entre os concretos de alto desempenho. Nesse contexto esse trabalho propõe-se a fazer uma correlação entre essas propriedades do concreto refratário quando se altera o convencional agente ligante Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) por Sílica Coloidal (SC) e a forma de aplicação, vibrado e projetável. Os resultados de resistência ao dano por choque térmico revelaram que os sistemas com CAC são menos resistentes a esse mecanismo de desgaste quando comparados ao sistema SC, assim como sistemas projetáveis a úmido resistem melhor ao choque térmico quando comparados aos sistemas vibrados. Quanto aos resultados do teste de resistência ao ataque por álcalis (RAA), todos os concretos CAC e SC, vibrado ou projetável, foram classificados como Grau 1 (excelente RAA), confirmando que concretos silico-aluminosos apresentam alta resistência ao ataque de álcalis. O sistema ligante SC apresentou inferior resistência ao dano por erosão quando comparado ao ligante CAC. Tanto para as misturas com SC quanto com CAC, notou-se um maior desgaste erosivo do sistema projetável, comparado ao sistema vibrado. Ainda que os concretos contendo sílica coloidal tenham se mostrado promissores substitutos aos concretos refratários ligados com CAC, as conclusões desse estudo, a partir das propriedades avaliadas, deixam evidente que não há uma tecnologia superior a outra, que nenhum material irá combinar todas as propriedades necessárias para atender ao mesmo tempo todos os mecanismos de desgaste, equipamentos ou aplicação. Por esse motivo, o sucesso de cada tecnologia dependerá da sua correta especificação, considerando todas as variáveis e condições operacionais inerentes ao local de aplicação.

Palavras-chave: Concreto Refratário; Sílica Coloidal; Cimento de Aluminato de Cálcio.

ABSTRACT

Refractory material has a strategic importance in the productive chain of industry, as it provides essential materials for the operation of equipment. In Brazil, after steel, the cement industry presents the greatest demand for refractories. This segment is constantly requiring improved refractory performance, lower cost and fast application. Refractory concrete due to its ability to meet these requirements, together with its application versatility, has gained market compared to traditional bricks. This study focused on the development of a concrete capable of meeting requirements present in the clinker production process. In the cement industry the concrete resistance to thermal shock damage, alkalis infiltration and erosion are some of the pre-requisites in order to be considered a high performance castable. In this context, this study proposes to make a correlation between these properties of refractory concrete when changing the conventional calcium aluminate cement (CAC) binder for Colloidal Silica (CS) and application method, from vibration to shotcrete. The results of thermal shock damage revealed that systems with CAC are less resistant to this wear mechanism when compared to the SC system, and projectable systems resist thermal shock better when compared to vibrated systems. The results of the alkalis attack resistance test (RAA) showed that all concretes CAC and SC, vibrated or projectable, were classified as Grade 1 (excellent RAA), confirming that silico-aluminous concrete has high resistance to alkali attack. The SC binder system presented lower resistance to damage by erosion when compared to the CAC binder. For both mixtures with SC and with CAC, greater erosive wear using the projectable system was observed when compared to the vibrated system. Although concrete containing colloidal silica is shown in this study to be a promising substitute for refractory concrete bound with CAC, the findings of this study make it evident that there is no a superior technology to another, that no material will combine all the necessary properties to meet at the same time all mechanisms of wear, equipment or application. For this reason, the success of each technology depends on its correct specification, considering all the variables and operating conditions attached to the application site.

Keywords: Refractory concrete; colloidal sílica; calcium aluminate cement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Processo de fabricação do cimento Portland.....	11
Figura 2.2 - Equipamentos de diferentes etapas do processo de produção de clínquer.....	12
Figura 2.3 - Solicitações que os concretos refratários podem estar sujeitos.....	13
Figura 2.4 - Porosidade X Permeabilidade.....	14
Figura 2.5 - Combustíveis alternativos e efeitos colaterais.....	16
Figura 2.6 - Influência da composição química na susceptibilidade ao ataque por álcalis.....	16
Figura 2.7 - Diferentes concretos a base de SiC com suas propriedades após ensaio de ataque de álcalis.....	17
Figura 2.8 - Mecanismos: a) abrasão CAC, e b) erosão.....	18
Figura 2.9 - Choque térmico. a) Resfriamento: tensão de tração na superfície da peça e b) Aquecimento: tensão de tração no interior da peça.....	22
Figura 2.10 - Corpos de prova de concretos de Cimento Portland e Cimento de Aluminato de Cálcio após 8 ciclos de 6 horas a 500°C, seguido por 24 horas em condições úmidas.....	24
Figura 2.11 - Atividade hidráulica das fases do cimento.....	26
Figura 2.12 - Micrografia ilustrando a hidratação do CAC.....	27
Figura 2.13 - Desidratação de concretos a base de CAC.....	27
Figura 2.14 - Diagrama ternário Al_2O_3 -CaO-SiO ₂ evidenciando os pontos eutéticos que podem se formar em concretos refratários com adições superiores a 2-3%, de CAC.....	28
Figura 2.15 - Mecanismo de obtenção da sílica coloidal através de silicato de sódio.....	30
Figura 2.16 - Gelificação versus precipitado a) sol, b) gel e c) precipitado.....	32
Figura 2.17 - Mecanismos de agregação a) gelificação, b) coagulação e c) floculação.....	33
Figura 2.18 - Mecanismo de gelificação da sílica coloidal.....	34
Figura 2.19 - Seqüência esquemática do processo de gelificação por secagem.....	35
Figura 2.20 - Coagulação por adição de NaCl.....	36
Figura 2.21 - Floculação por adição de polímero em a) cadeia ramificada e b) cadeia simples.....	37

Figura 2.22 - Fluxograma simplificado da produção de microsilica. A) Forno, B) Chaminé, C) Pré-coletor, D) Ventilador, E) Filtro de mangas.....	40
Figura 2.23 - Ilustração do processo de aplicação de concretos refratários por projeção a úmido, destacando as etapas de mistura, bombeamento e projeção.....	45
Figura 2.24 - Esquema de aplicação de concretos por projeção a úmido destacando quatro aspectos do processo: a) bombeamento; b) bocal de projeção; c) "spray" e d) consolidação.....	45
Figura 2.25 - Foto ilustrativa - aplicação de concreto refratário por projeção a seco (gunning)...	46
Figura 3.1 - Equipamento utilizado para análise de fluorescência de raios-X.....	48
Figura 3.2 - Equipamento utilizado para análise de difração de raios-X.....	50
Figura 3.3 - Misturas realizadas no trabalho.....	51
Figura 3.4 - Misturador Irmãos Amádio LTDA, Modelo 1102, capacidade 50L.....	54
Figura 3.5 - Ilustração das pás do misturador.....	55
Figura 3.6 - Corpos de prova após moldagem, durante cura ao ar por 24h.....	56
Figura 3.7 - Ilustração a) equipamento utilizado, b) medida do diâmetro máximo após 15 batidas.....	58
Figura 3.8 - Montagem usada para medir massa aparente de CPs mergulhadas em fluido.....	60
Figura 3.9 - Equipamento utilizado para testes de resistência à compressão.....	61
Figura 3.10 - Fotos a) equipamento utilizado para o teste de RFTA e b) ensaio.....	62
Figura 3.11 - Erosímetro para refratários.....	64
Figura 3.12 - Equipamento de ultrassom utilizado.....	65
Figura 3.13 - Determinação da resistência ao choque térmico em refratários.....	65
Figura 3.14 - Equipamentos utilizados para o teste de resistência a choque térmico.....	66
Figura 3.15 - Teste realizado para medir infiltração de álcalis.....	67
Figura 3.16 - Graus de dano ao corpo de prova após um ciclo de ataque por álcalis.....	67
Figura 4.1 - Resultados de granulometria a laser das matérias-primas utilizadas neste estudo.....	71
Figura 4.2 - Resultado do ensaio de DRX da fração > 212µm do chamote rosa.....	72
Figura 4.3 - Resultado do ensaio de DRX do CAC Secar 71.....	72
Figura 4.4 - Ensaio de Fluidez após 15 batidas para as misturas vibradas: a) sistema CAC, e b) sistema SC.....	75
Figura 4.5 - Ensaio de Fluência Livre para as misturas projetáveis: a) sistema CAC, e b) sistema SC.....	76

Figura 4.6 - Sistemas vibrados - ME dos concretos SC e CAC em função do número de ciclos de choque térmico. Análise de resistência ao dano por choque térmico após curva de a) 1000°C b) 1200°C e c) 1400°C.....	78
Figura 4.7 - Sistemas projetáveis - ME dos concretos SC e CAC em função do número de ciclos de choque térmico. Análise de resistência ao dano por choque térmico após curva de a) 1000°C b) 1200°C e c) 1400°C.....	79
Figura 4.8 - Sistemas vibrados: Perda percentual do módulo elástico dos concretos SC e CAC em função número de ciclos de choque térmico.....	81
Figura 4.9 - Sistemas projetáveis a úmido: Perda percentual do módulo elástico dos concretos SC e CAC em função do número de ciclos de choque térmico.....	81
Figura 4.10 - Correlação entre o ME inicial, PA e RCTA dos sistemas vibrados e projetáveis.....	83
Figura 4.11 - Resultado do ensaio de DRX da amostra V-CAC-1400.....	84
Figura 4.12 - Resultado do ensaio de DRX da amostra V-SC-1400.....	84
Figura 4.13 - Resultado dos ensaios de resistência à erosão e RFTA para as misturas com CAC	86
Figura 4.14 - Resultado dos ensaios de resistência à erosão e RFTA para as misturas com SC, vibrado e projetável.....	87
Figura 4.15 - Resultados dos ensaios de PA, RFTA e resistência à erosão para sistemas vibrados.....	88
Figura 4.16 - Resultados dos ensaios de PA, RFTA e resistência à erosão para sistemas projetáveis.....	88
Figura 4.17 - Corpos de prova pré-queimados a diferentes temperaturas (a) 1000°C/5h. (b) 1200°C/5h e (c) 1400°C/5h após ensaio de erosão dos sistemas projetáveis a úmido com ligante CAC (à esquerda) e SC (à direita).....	90
Figura 4.18 - Fotos ilustrando a formação de camada protetora vítrea, extremamente viscosa, nos CPs: a) V-CAC-1400 e b) P-CAC-1400.....	92
Figura 4.19 - Fotos do resultado de resistência ao ataque de álcalis.....	93
Figura 4.20 - Resultados qualitativos apresentados para cada mistura desse estudo quanto à RCT, erosão e ataque de álcalis.....	94
Quadro 2.1 - Classificação dos refratários quanto a forma física final.....	05
Quadro 3.1 - Código das amostras do projeto experimental.....	51
Quadro 4.1 - Graus de dano ao corpo de prova após um ciclo de ataque por álcalis.....	91
Quadro 4.2 - Resultados do ensaio de resistência ao ataque por álcalis.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos concretos refratários, conforme norma ASTM C-401.....	05
Tabela 2.2 - Tipos de Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC).....	25
Tabela 3.1 - Quantidade de água utilizada em cada mistura realizada nesse estudo.....	52
Tabela 3.2 - Formulações utilizadas neste estudo.....	53
Tabela 4.1 - Análise química das matérias-primas utilizadas neste estudo.....	68
Tabela 4.2 - Área superficial das matérias-primas utilizadas neste estudo.....	69
Tabela 4.3 - Porosidade aparente de algumas matérias- primas utilizadas neste estudo.....	69
Tabela 4.4 - Características da sílica coloidal utilizada neste estudo.....	70
Tabela 4.5 - Resultados de granulometria a seco das MPs utilizadas neste estudo.....	70
Tabela 4.6 - Resultados de análise química das quatro misturas realizadas.....	73
Tabela 4.7 - Resultados do ensaio de fluidez após 15 batidas e tempo de pega para as duas misturas vibradas.....	75
Tabela 4.8 - Ensaio de fluência livre e tempo de pega para as duas misturas projetáveis.....	76
Tabela 4.9 - Resultados de RCT de diferentes curvas para os ligantes CAC e SC.....	80
Tabela 4.10 - Comparação da queda percentual das diferentes misturas após 5 ciclos de choque térmico.....	82
Tabela 4.11 - Percentual de fase mulita dos sistemas projetáveis nos diferentes sistemas ligantes nas diferentes temperaturas de queima.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BTC - baixo teor de cimento
- CAC – cimento de aluminato de cálcio
- CP – cimento Portland
- CPs - corpos de prova
- DMA - densidade de massa aparente
- DRX - difração de raios X
- FDTs - fichas de dados técnicos dos produtos
- ME - módulo de elasticidade
- NBR – norma brasileira registrada
- PA - porosidade aparente
- RAA - resistência ao ataque por álcalis
- RCT - resistência ao choque térmico
- RCTA - resistência à compressão a temperatura ambiente
- RFTA - resistência à flexão a temperatura ambiente
- SC - sílica coloidal
- TPF - tempo de pega final
- TPI - tempo de pega inicial
- UBTC - ultra-baixo teor de cimento

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Al_2O_3

C - CaO

CAS_2 - anortita

C_2S - silicato bicálcico $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (belita)

C_3A - aluminato tricálcico $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$

C_3S - silicato tricálcico $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (alita)

Cl_2 - gás cloro

H - H_2O

S - SiO_2

SiC - carbeto de silício

SO_2 - dióxido de enxofre

μ - micro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
1.1	Objetivo geral	02
1.2	Objetivos específicos.....	02
1.3	Estrutura do trabalho	02
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1	Concretos refratários	04
2.2	Processo de fabricação de cimento.....	08
2.2.1	Extração e preparação das matérias primas.....	09
2.2.2	Produção do clínquer	10
2.2.3	Moagem do cimento	10
2.3	Mecanismos de desgaste de concretos refratários na indústria do cimento... ..	12
2.3.1	Infiltração de voláteis	14
2.3.2	Erosão	17
2.3.3	Choque térmico	20
2.4	Cimento de aluminato de cálcio versus cimento Portland.....	22
2.5	Sílica coloidal	29
2.5.1	Estabilidade e agregação dos sóis de sílica	31
2.6	Demais matérias-primas	37
2.6.1	Alumina calcinada	38
2.6.2	Microsílica	39

2.6.3	Carbeto de silício	40
2.6.4	Chamote.....	41
2.7	Instalação de concretos refratários na indústria do cimento.....	42
2.7.1	Instalação por vibração	42
2.7.2	Instalação por projeção a úmido (<i>Shotcrete</i>).....	44
2.7.3	Instalação por projeção a seco (<i>Gunning</i>).....	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Ensaio de caracterização dos materiais constituintes.....	47
3.1.1	Análise química	47
3.1.2	Área superficial BET	48
3.1.3	Distribuição granulométrica	48
3.1.4	Difração de raios X.....	49
3.2	Formulações e processamento dos concretos	50
3.3	Proporções das misturas analisadas	52
3.4	Cura das composições	55
3.5	Tratamento térmico dos Concretos.....	56
3.6	Ensaio de caracterização dos concretos	57
3.6.1	Fluidez de mistura	57
3.6.2	Densidade de massa aparente e porosidade aparente	58
3.6.3	Resistência à compressão a temperatura ambiente.....	60
3.6.4	Resistência à flexão a temperatura ambiente.....	60
3.6.5	Desgaste por erosão	62

3.6.6	Resistência ao choque térmico	64
3.6.7	Resistência ao ataque de álcalis.....	66
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	71
4.1	Caracterização das matérias-primas	71
4.2	Caracterização dos concretos.....	76
4.2.1	Caracterização química.....	76
4.2.2	Fluidez e tempo de pega	77
4.3	Resistência ao choque térmico	80
4.4	Resistência à erosão.....	89
4.5	Resistência ao ataque por álcalis	94
5	CONCLUSÕES.....	96
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1

INTRODUÇÃO

A indústria de refratários possui uma importância estratégica na cadeia produtiva do setor industrial, pois fornece materiais indispensáveis para a operação dos equipamentos na maioria dos processos de transformação de base como aço, cimento, petróleo, vidro, alumínio, cobre, dentre outras (FERNANDES, 2012).

No Brasil, após a siderúrgica, a indústria cimenteira é a que mais consome materiais refratários. Esse segmento tem demandado cada vez mais por materiais de alta performance, menor custo e rápida aplicação. Os concretos refratários por atenderem a esses requisitos, aliado à sua versatilidade de aplicação, têm ampliado seu mercado em comparação aos tradicionais tijolos.

Na indústria cimenteira entende-se por concreto refratário de alta performance aquele que possui, principalmente, alta resistência mecânica e alta resistência ao choque térmico, a abrasão e ao ataque a álcalis. Nesse contexto, o presente trabalho propõe-se a fazer uma análise das propriedades do concreto refratário quando se altera o agente ligante Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) por Sílica Coloidal (SC) e sua forma de aplicação, ou seja, de vibrado para projetado via úmida (*shotcrete*).

Algumas das vantagens da utilização da SC quando comparada ao CAC, são: menor tempo de secagem do concreto, multitação ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) em temperaturas mais baixas, maior refratariedade devido à ausência de CaO e não formação de fases como anortita (CaSi_2), maior tempo de estocagem por não possuir cimento em sua composição (ISMAEL, 2006).

Há poucos estudos disponíveis na literatura sobre a otimização do uso de sílica coloidal como agente ligante para concretos refratários, além de não abordarem o assunto de forma sistêmica. Dúvidas existem quanto as grandes vantagens apresentadas por este ligante, uma

vez que as informações disponíveis apresentam pouca comprovação tanto experimental quanto em campo.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é comparar a performance de concretos refratários comumente utilizados nos revestimentos dos equipamentos do processo de fabricação do clínquer Portland, quanto ao tipo de ligante, Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC) e Sílica Coloidal (SC), e quanto a forma de aplicação, vibrado e projetado via *shotcrete*.

1.2 Objetivos específicos

Este estudo tem como objetivos específicos comparar a durabilidade dos concretos com CAC e SC conforme tecnologia de aplicação (vibrado e projetável a úmido) quanto a resistência:

- ao choque térmico;
- a erosão;
- a infiltração de voláteis.

1.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado em cinco capítulos.

No capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica, na qual se procura fornecer uma visão geral dos tópicos de maior relevância deste estudo. Primeiramente, são apresentados os conceitos básicos relacionados a concretos refratários e agentes ligantes (sílica coloidal e

cimento de aluminato de cálcio). Em um segundo momento, são abordadas questões relacionadas a aplicação de concretos refratários por vibração e projeção a úmido, ao processo de fabricação de cimento Portland e aos mecanismos de desgastes de concretos refratários na indústria do cimento. Aborda-se também aspectos relacionados às principais matérias-primas presentes nas misturas estudadas.

No capítulo 3, são descritos os materiais e os métodos utilizados. Serão apresentados nesse capítulo os procedimentos utilizados no plano experimental, englobando a caracterização das matérias-primas, proposições estudadas, cura, tratamento térmico dos concretos e as técnicas experimentais empregadas.

No capítulo 4, são apresentados e analisados os resultados obtidos para cada ensaio realizado. Nesse item é realizada uma análise comparativa das propriedades do concretos com os diferentes ligantes, CAC e SC, e forma de aplicação, vibrado e projetável a úmido. As propriedades principais avaliadas são a resistência ao dano por choque térmico, erosão e infiltração de voláteis.

O capítulo 5 apresenta as conclusões dessa pesquisa, e no capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas deste estudo.

Ao longo de todo o texto, apesar das recomendações da NBR 14724 (ABNT, 2011), a identificação das figuras será feita da maneira clássica, ou seja, aparecerá digitada em sua parte inferior recebendo uma numeração sequencial associada ao capítulo em que se encontra. Do mesmo modo, somente serão explicitadas as fontes de referências que não forem produzidas pelo autor, especificamente para este trabalho.

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo dedica-se à fornecer uma visão geral dos tópicos de maior relevância deste estudo. Primeiramente, são apresentados os conceitos básicos relacionados a concretos refratários e agentes ligantes (sílica coloidal e cimento de aluminato de cálcio). Em um segundo momento, são abordadas questões relacionadas a aplicação de concretos refratários por vibração e projeção a úmido, ao processo de fabricação de cimento Portland e aos mecanismos de desgastes de concretos refratários na indústria do cimento. Aborda-se também aspectos relacionados às principais matérias-primas presentes nas misturas estudadas.

2.1 Concretos refratários

Segundo a norma NBR 8826 (ABNT, 2014) o refratário é um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não, geralmente não metálico, que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas ou esforço termomecânico. Os materiais refratários, conformados e não-conformados, são classificados pela norma NBR 10237 (ABNT, 2014) baseando-se nos principais critérios considerados relevantes sob os pontos de vista de sua forma, processo de fabricação e conformação, identificação, comercialização e aplicação (QUADRO 2.1).

Ningsheng *et al.* (2004) apresentam várias formas de se classificar concretos refratários. Existem classificações quanto à composição química, estado físico, método de aplicação, tipo de pega e densidade. Quanto à forma de aplicação, por exemplo, os concretos podem ser vibrados, bombeados, vertidos ou socados. No presente estudo serão abordadas as

propriedades dos dois primeiros. Baseado no teor de cimento, a norma americana ASTM C-401 91 (ASTM, 1995) classifica tais materiais em quatro categorias, conforme Tabela 2.1.

Quadro 2.1 – Classificação dos refratários quanto a forma física final

GRUPO	CLASSE
Conformados	Formatos padronizados Arco Cunha Paralelo Radial
	Formatos especiais
Não-conformados	Argamassas Concretos densos e isolantes Massas de socar Massas plásticas Massas de projeção Massas granuladas secas

Fonte: NBR 10237 (ABNT,2014), (Edidato pelo autor)

Tabela 2.1 – Classificação dos concretos refratários, conforme norma ASTM C-401 91

Classificação dos concretos refratários	Teor de óxido de cálcio (CaO) (%)
Convencional	> 2,5
Baixo Teor de Cimento	$1,0 < \text{CaO} \leq 2,5$
Ultra Baixo Teor de Cimento	$0,2 \leq \text{CaO} \leq 1,0$
Sem Cimento	< 0,2

Fonte: ASTM C-401 91 (ASTM, 1995), (Edidato pelo autor)

De acordo com Silva (2005), um concreto refratário consiste em uma suspensão aquosa com concentração efetiva de sólidos superior a 90%, composta por agregados refratários, ligante refratário e aditivos. Tanto a seleção destes materiais quanto o seu proporcionamento devem obedecer a critérios estipulados pela forma de aplicação e propriedades finais desejadas do produto.

O desempenho de um concreto refratário depende de uma aplicação apropriada e um procedimento de aquecimento adequado antes do uso. As vantagens específicas dos concretos refratários sobre os tijolos refratários são (BANERJEE, 1998; MACZURA *et al.*, 20-?; LEE *et al.*, 2001):

- a) rápida instalação à baixos custos;
- b) condutividade térmica muito inferior, permitindo revestimentos menos espessos ou melhorando a eficiência térmica;
- c) boa resistência ao choque térmico;
- d) ausência de juntas (monolítico);
- e) não há necessidade de estocar tijolos com formatos especiais. como não estão envolvidas no processo de produção do concreto as etapas de moldagem e aquecimento, o tempo requerido para produção e entrega pelo fornecedor é menor;
- f) flexibilidade de aplicação, pois podem ser aplicados por vertimento, *gunning*, *shotcrete*, socagem, fluência livre, entre outros;
- g) refratários monolíticos podem ser reparados localmente sem afetar a estrutura como um todo, economizando, dessa forma, material e tempo de mão de obra;
- h) maior flexibilidade em projetos. grande liberdade de design para geometrias mais complexas.

É extremamente importante que o projeto/desenvolvimento de um concreto refratário esteja vinculado às necessidades de sua aplicação, levando-se alguns fatores em consideração:

- a) mecanismos de desgaste da região: cada equipamento, ou mesmo diferentes regiões do mesmo equipamento, requerem propriedades específicas do concreto refratário de acordo com sua posição no processo de produção e mecanismos de desgaste ao qual estará exposto, dentre os quais pode-se destacar: abrasão, erosão, infiltração de voláteis, ciclagem térmica, esforço mecânico, sobrecarga térmica, e até mesmo força de impacto devido a utilização de bomba Woma para retirar colagem;
- b) tempo disponível para a aplicação: quanto mais demandado estiver o mercado por cimento no período da manutenção dos equipamentos, menor será o tempo

- disponível para manutenções visando recompor o estoque de clínquer. Dessa forma, deve-se optar por técnicas de aplicação mais rápidas, como projeção por via úmida;
- c) temperatura de trabalho: importante considerar a temperatura de trabalho que a face quente do revestimento estará exposta visando escolher um concreto de refratariedade e condutividade térmica adequado;
 - d) vida útil requerida do revestimento: antes de se optar por uma tecnologia de monolítico deve-se levar em consideração a vida útil esperada do revestimento. O desempenho do concreto é função de vários fatores, como: tipo de ligante, quantidade de água, forma de aplicação e a agressividade do meio ao qual estará exposto;
 - e) procedimento de secagem do revestimento: o ideal é que seja feita uma secagem controlada seguindo-se a curva de secagem sugerida pelo fornecedor do refratário, no entanto, muitas vezes isso é impraticável devido ao tempo disponível para se retomar a produção. Na prática, as plantas de cimento realizam a secagem dos concretos aplicados juntamente com a curva de secagem dos tijolos do forno. Esse procedimento favorece a secagem do revestimento da Torre de Ciclones por receber os gases quentes do forno, já o revestimento do resfriador só receberá calor após o contato com a primeira batelada de clínquer, o que poderá comprometer o desempenho do mesmo.

O resultado das considerações listadas anteriormente direcionará a escolha da classe do material refratário; do tipo de ligante, das matérias-primas, da distribuição granulométrica dos agregados, da presença ou não de aditivos e da forma de aplicação. Essa escolha definirá todas as demais propriedades finais do concreto, tais como: densidade, porosidade, resistências mecânicas, e resistências à corrosão, à erosão, ao choque térmico e outras.

Seja qual for o tipo de concreto refratário considerado, o mesmo deve obedecer a requisitos mínimos durante a fase de aplicação, sendo eles:

- a) fácil mistura;
- b) demanda mínima de água;
- c) trabalhabilidade;
- d) tempo de trabalhabilidade definido;

- e) tempo de pega e cura definidos;
- f) rápida cura.

O controle destas características depende, essencialmente, da totalidade das matérias-primas selecionadas. É evidente que, a menos que todas as matérias-primas sejam definidas com cuidado, os potenciais benefícios de desempenho com os CACs e SCs de alta qualidade disponíveis atualmente não serão alcançados (PARR *et al.*, 1997).

2.2 Processo de fabricação de cimento

O presente trabalho aborda concretos refratários aplicados nos revestimentos dos equipamentos presentes no processo de produção do clínquer, matéria-prima principal para a produção do cimento Portland. Nesse contexto, torna-se imprescindível a compreensão do processo de sua produção.

De acordo com a norma brasileira NBR 5732 (ABNT, 1991a):

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland (produto constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas) ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou matérias carbonáticas nos teores especificados pela norma NBR 5732 (ABNT, 1991a, p. 2).

O cimento Portland é o componente básico do concreto, que é o segundo material mais consumido do mundo depois da água (IBRACON, 2009). O nome Cimento Portland foi dado pelo inglês Joseph Aspdin, que obteve uma patente para esse produto em 1824, devido ao fato do concreto feito a partir desse material se assemelhar a cor da pedra calcária natural extraída na Ilha de Portland no Canal Inglês (ABCP, 2015; IBRACON, 2009).

O processo de produção de cimento Portland pode ser subdividido em três macro etapas fundamentais: extração e preparação das matérias primas, produção do clínquer (piro processamento) e moagem de cimento (ALSOP, 2005; LAFARGE, 2015). Cada etapa do processo será resumidamente descrita a seguir.

2.2.1 Extração e preparação das matérias primas

As matérias-primas necessárias para a produção do cimento Portland são uma mistura de minerais contendo óxido de cálcio, óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro. Essas matérias-primas são extraídas de minas de calcário e argila, geralmente localizadas próximas às fábricas, por meio de detonações. Algumas minas já têm praticamente a composição desejada, já outras, requerem além da adição de argila e calcário; minério de ferro, bauxita, areia ou materiais reciclados. Após serem britadas e transportadas para a fábrica, geralmente via correias transportadoras, as matérias-primas são armazenadas e homogeneizadas. A etapa seguinte consiste na moagem das matérias-primas, mais conhecida como “moagem de cru”. Nessa etapa, a mistura é controlada de tal forma a não possuir mais que 5-15% de material passante na malha de 90 μm . Após a etapa de moagem, a mistura passa a ser chamada de “farinha”, sendo armazenada dentro de um silo de homogeneização. É importante que a farinha não contenha partículas grosseiras visando torná-la mais reativa dentro do forno e quimicamente homogênea (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O cálcio e o silício estão presentes visando formar os silicatos de cálcio $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) e $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), responsáveis pelo desenvolvimento da resistência do cimento. Já o alumínio e o ferro são utilizados para produzir a fase líquida na zona de queima do forno rotativo de clínquer. Essa fase líquida atua como um agente sinterizante para as reações de formação dos silicatos, e permite que essas ocorram em uma temperatura economicamente baixa. Alumínio e ferro em quantidades insuficientes tornam difícil a queima do clínquer, enquanto em quantidades excessivas reduzem a resistência devido à diluição dos silicatos por aluminatos e ferritas. Pequenas alterações no teor de cálcio levam a grandes mudanças na razão de alita (nome mineralógico para o silicato tricálcico, C_3S) e belita (nome mineralógico para o silicato dicálcico C_2S) no clínquer, e uma correspondente mudança nas características de desenvolvimento das resistências do cimento. As quantidades

relativas de cada óxido são mantidas constantes, de modo a garantir a estabilidade do forno e propriedades do produto final.

2.2.2 Produção do clínquer

A farinha é alimentada no topo de uma torre de ciclones, onde se iniciam as reações de decarbonatação. Dessa torre a farinha é, então, encaminhada a um forno rotativo de cimento, que consiste em um tubo metálico cilíndrico que gira lentamente e possui uma leve inclinação, onde é produzido o clínquer. A temperatura aumenta ao longo do comprimento do forno, até um pico de 1400-1450 °C. Uma complexa sucessão de reações químicas ocorrem a medida que a temperatura se eleva. O pico de temperatura é regulado de modo que o produto contenha grumos sinterizados, mas não fundidos. A sinterização consiste na fusão de 25-30% da massa do material. A fase líquida resultante atrai as partículas sólidas unidas por tensão superficial, atuando como um agente sinterizante para a reação química em que a alita (C_3S) é formada. Uma temperatura demasiada baixa provoca uma sinterização insuficiente e uma reação incompleta, em contrapartida, uma temperatura muito elevada resulta em uma massa fundida ou vítrea que destrói o revestimento refratário do forno por sobrecarga térmica, além de aumentar desnecessariamente o consumo térmico do forno. O material resultante, após o processo de queima no interior do forno, é o clínquer. Após ser resfriado o clínquer é transportado para um silo de armazenagem onde pode permanecer por alguns anos, desde que não tenha contato com água para que seja mantida sua reatividade (ALSOP, 2005).

A entalpia de formação do clínquer, a partir do carbonato de cálcio e argilas minerais, é aproximadamente 1700 kJ/kg. Contudo, devido às perdas de calor durante o processo de produção, os valores reais são muito superiores. Por demandar alta energia e liberar para o ambiente quantidades significativas de dióxido de carbono, a produção do cimento se faz uma preocupação para o aquecimento global (ALSOP, 2005).

2.2.3 Moagem do cimento

Depois de produzido o clínquer, material básico necessário para a produção de todos os tipos de cimento, adiciona-se a esse, gesso e adições minerais na etapa de moagem de cimento. A adição de gesso (3 a 5%), ou sulfato de cálcio, é necessária para regular o tempo de pega do cimento, enquanto as demais adições permitidas por norma, que podem provir de recursos naturais ou de subprodutos industriais, conferem ao cimento propriedades específicas como alteração da permeabilidade, resistência a sulfatos e ambientes agressivos, melhor desempenho e acabamento (LAFARGE, 2015; MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O processo de moagem é controlado para se obter um pó com uma ampla gama de tamanhos de partícula, em que, tipicamente, 15% da massa consiste em partículas de diâmetro inferior a 5 μm e 5% de partículas acima de 45 μm . Finalmente, o processo produtivo do cimento termina e o produto final é armazenado em silos antes de ser expedido a granel ou em sacos para os pontos de venda (LAFARGE, 2015; ALSOP, 2005). A Figura 2.1 ilustra o processo de fabricação de cimento e as três macro etapas descritas anteriormente.

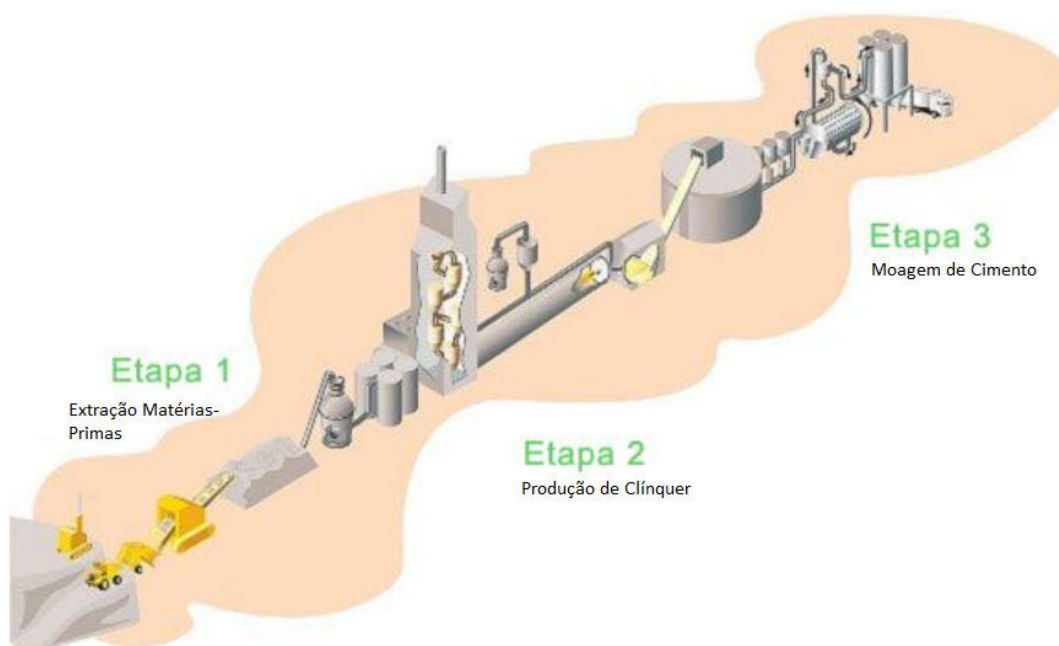


Figura 2.1 – Processo de fabricação do cimento Portland
Fonte: LAFARGE, 2015. (Editado pelo autor).

2.3 – Mecanismos de desgaste de concretos refratários na indústria do cimento

O mecanismo de desgaste de um determinado concreto refratário irá depender das condições de operação do processo industrial ao qual estará aplicado. Nesse trabalho focou-se no processo de produção do clínquer, principal matéria prima para a produção do cimento Portland. A Figura 2.2 ilustra os equipamentos desse processo onde há necessidade de revestimento refratário e que, freqüentemente, serão mencionados no presente estudo. Vale ressaltar que o único equipamento ilustrado que não utiliza concreto refratário, mas sim tijolo refratário, é o forno rotativo. Nos outros equipamentos é facultativa a utilização de tijolos ou concretos, porém, devido a facilidade da utilização de concretos durante manutenções de rotina, a utilização de concretos é mais usual.

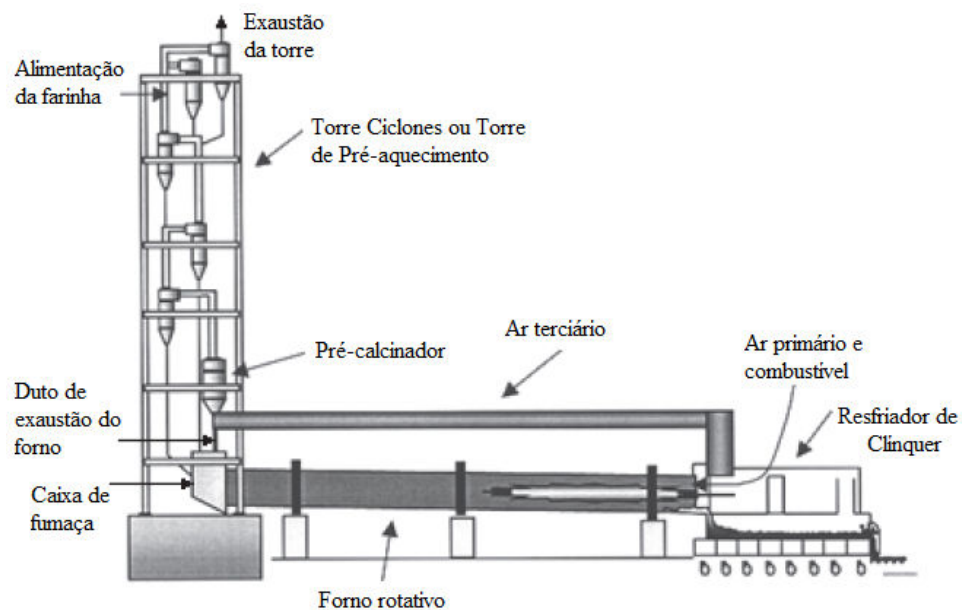


Figura 2.2: Equipamentos de diferentes etapas do processo de produção de clínquer
 Fonte: MOKRZYCKI, 2003, p. 266. (Editado pelo autor).

É importante enfatizar que cada etapa desse processo expõe o revestimento refratário a diferentes solicitações e que nenhum material irá combinar todas as propriedades necessárias para atender ao mesmo tempo as exigências de todos os equipamentos, ou aplicações. Por esse motivo é importante avaliar as condições operacionais de cada etapa do processo visando desenvolver ou selecionar o material mais adequado. Ao selecionar

um refratário deve-se levar em consideração a matéria-prima utilizada, o tipo de combustível queimado (principalmente combustíveis alternativos queimados na caixa de fumaça e/ou calcinador), tecnologia dos equipamentos e condições operacionais.

Na indústria de cimento a deterioração do concreto refratário em serviço ocorre muitas vezes como resultado de uma combinação de diferentes mecanismos de desgaste, que podem ter origem química, térmica ou mecânica (FIGURA 2.3). Essas solicitações podem ser geradas pelas propriedades físico-químicas do concreto, pelas condições térmicas e mecânicas às quais está exposto, devido a falhas durante aplicação, secagem, ou até mesmo em função de um projeto inadequado. Esses processos de degradação alteram a capacidade do material em desempenhar as suas funções, e nem sempre se manifestam visualmente. Para um correto diagnóstico do problema é importante considerar todas as variáveis listadas que possam afetar a durabilidade do material.

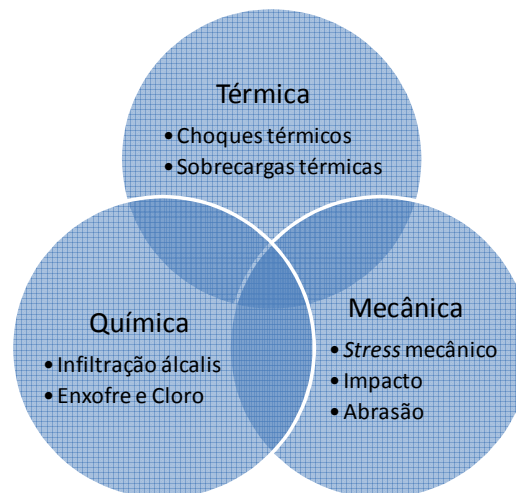


Figura 2.3 – Solicitações que os concretos refratários podem estar sujeitos

O mercado de cimento tem demandado cada vez mais aos fornecedores de concretos refratários por materiais com tecnologias que conjuguem qualidade satisfatória, rapidez de aplicação e secagem. Nessa indústria entende-se por concreto de alto desempenho aquele com capacidade de resistir às condições termo-mecânica e físico-químicas às quais estará exposto no processo de produção de clínquer. Esses materiais deverão ser resistentes

principalmente à: erosão, choque térmico, infiltração de voláteis (enxofre, álcalis e cloro), sobrecarga térmica e aderência de colagem. No presente trabalho, considerando as tendências de demanda do mercado citadas, serão avaliadas algumas dessas propriedades variando-se o tipo de ligante na mistura (CAC e SC) e a forma de aplicação (vibrado ou projetado).

2.3.1 Infiltração de voláteis

Infiltração é um fenômeno onde fluidos penetram na estrutura do refratário pelos espaços gerados pelos poros interconectados. A Figura 2.4 ilustra a relação entre permeabilidade e porosidade. Quando um refratário é infiltrado, dois mecanismos podem ocorrer: o agente externo poderá reagir com a matriz e formar novas fases com diferentes densidades e características de expansão afetando o revestimento devido a perda por *spalling* ou não reagir com a matriz ou agregado, porém exercer uma pressão diferencial na matriz e eventualmente ocorrer *spalling* (BANERJEE, 1998).

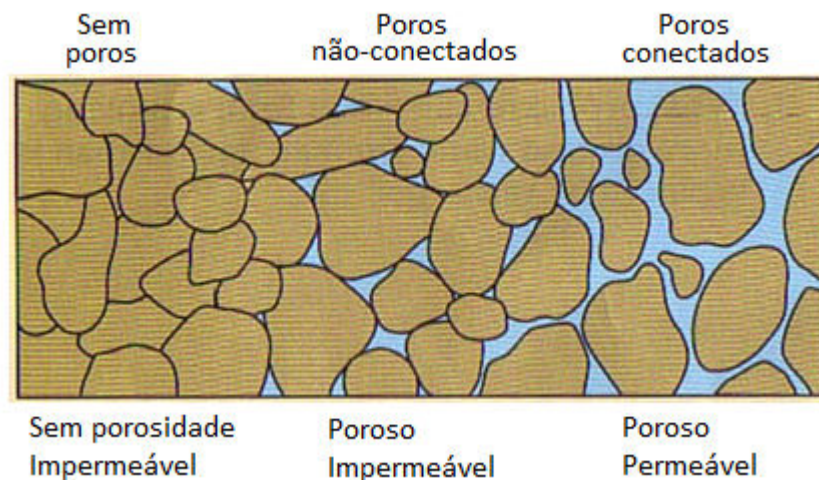


Figura 2.4 – Porosidade x Permeabilidade

FONTE: ASU, 2015. Disponível em: <www.asu.edu/courses/gph111>. Acesso em: 08 nov. 2015.

Na contramão das expectativas do mercado por um concreto de alto desempenho, a utilização de combustíveis alternativos e resíduos industriais tem crescido a cada dia no processo de produção de clínquer. Embora seja, segundo Ono (2004), rentável e

ecologicamente sustentável, quanto maior a queima de resíduos, maior serão os efeitos adversos sobre o revestimento refratário. Esses efeitos podem ser atribuídos a uma alteração no balanço térmico e a um aumento na quantidade de cloretos e sulfatos no processo. Apesar das vantagens da queima de resíduos em uma planta de cimento, como destinação de co-produtos de outras indústrias e redução de custos operacionais, adiante serão apresentados os impactos que esses componentes podem causar ao concreto refratário.

O desenvolvimento de concretos silico-aluminosos está relacionado com o crescente aumento da presença de componentes voláteis e sua circulação interna em quase todo o sistema do forno e periféricos, o que provoca um acúmulo principalmente de álcalis, cloretos e enxofre. Conforme citado anteriormente, a maioria desses componentes é proveniente do coprocessamento de resíduos e combustíveis alternativos no forno rotativo e na torre de ciclones. Os equipamentos mais afetados pelo acúmulo desses voláteis e que necessitam ser constantemente monitorados são os ciclones dos estágios inferiores, o calcinador e a caixa de fumaça. Quando esses gases atravessam toda a espessura do revestimento refratário, os efeitos são ainda piores, pois o Cl_2 e o SO_2 são capazes de se combinar com o vapor condensado formando ácidos que corroem as âncoras metálicas de sustentação dos concretos refratários. Se nada for feito, esse ataque pode levar ao colapso do mesmo. Na prática, fornecedores de refratários recomendam reduzir a espessura da camada de isolante do revestimento visando mover o ponto de orvalho do vapor para o lado externo da estrutura metálica do equipamento. Se as temperaturas do refratário e da estrutura metálica do equipamento estiverem acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$, a umidade ambiente e os voláteis indesejados não irão condensar.

Em temperaturas compreendidas entre $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $1300\text{ }^\circ\text{C}$ esses compostos voláteis possuem alta pressão de vapor possibilitando a infiltração e reação com os componentes dos concretos refratários silico-aluminosos resultando na formação de novas fases minerais de baixa refratariedade e densidade, com aumento de volume que pode chegar a 30% (FIGURA 2.5). Essa expansão gera tensões na estrutura do concreto que podem provocar trincas, fragmentação e falhas catastróficas no revestimento e até mesmo na carcaça metálica do equipamento. Este mecanismo recebe o nome de *alkali spalling effect*. Dependendo do teor de alumina, os minerais típicos formados são feldspatos, feldspatóides

(leucita, kaliófilita, kalsilita, nefelina) e alumina- β . Geralmente, conforme mostrado na Figura 2.6, quanto maior o teor de alumina, maior será o ataque pelos álcalis (SÖDJE *et al.*, 2013).



Figura 2.5 – Combustíveis alternativos e efeitos colaterais
 FONTE: MAGNESITA REFRATÁRIOS S.A.).

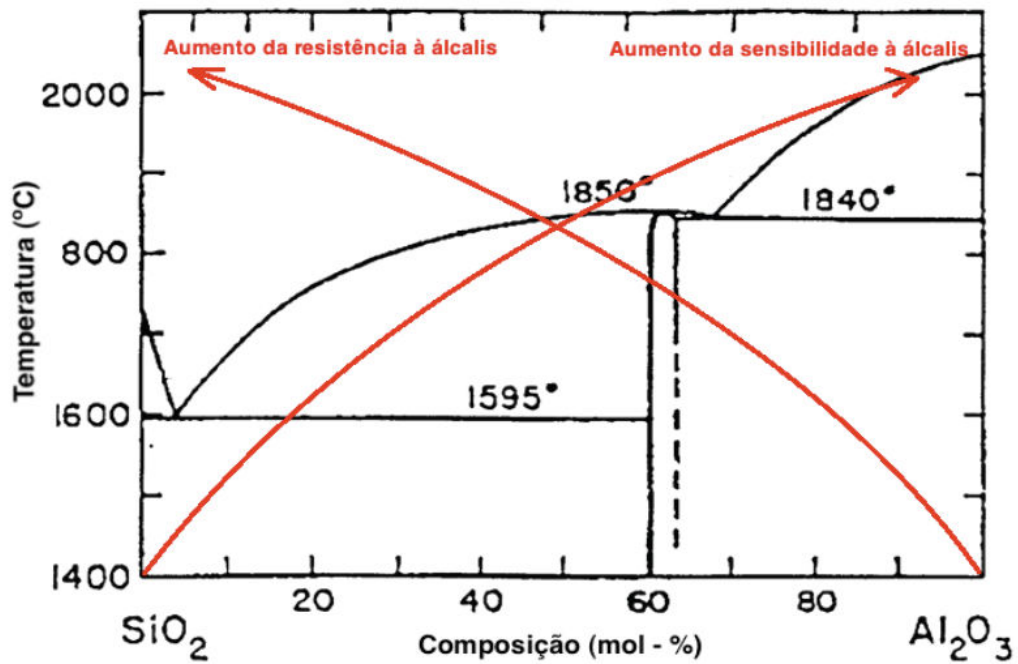


Figura 2.6 – Influência da composição química na susceptibilidade ao ataque por álcalis
 FONTE: SÖDJE *et al.*, 2013, p. 157; adaptado por FERNANDES, 2015, p. 21.

Segundo Södje *et al.* (2013), concretos silico-aluminosos contendo carbeto de silício (SiC), presente na composição das misturas do presente trabalho, apresentam alta resistência ao ataque de álcalis em muitas aplicações em temperaturas entre 900 °C e 1400 °C.

A adição de SiC reduz a sensibilidade dos compostos silico-aluminosos da matriz aos álcalis sem comprometer a estabilidade térmica do material, e promove a formação de uma camada de proteção amorfa/microcristalina altamente viscosa na superfície quente do revestimento sobre uma faixa consistente de temperaturas. Além disso, os álcalis atuam como agentes de nucleação e aceleram a formação dessa camada de selagem que funciona como barreira contra a infiltração e ataque de voláteis. A Figura 2.7 apresenta resultados de Södje *et al.* (2013) onde concretos com baixo teor de cimento (BTC) de formulações similares às estudadas nesse trabalho, com SiC e CAC, apresentaram boa resistência ao ataque de álcalis.

Categoria Concreto Refratário	Concreto BTC 25% SiC	Concreto BTC 50% SiC	Concreto BTC 11% SiC 5% ZrO₂	Concreto BTC 9% SiC 18% ZrO₂
Após queima a (°C)	1000	1000	1000	1000
DMA (g/cm ³)	2,40	2,40	2,45	2,90
Porosidade (%)	19	20	19	19
RCTA (MPa)	80	80	80	100
Temp. Máx. Serviço (°C)	1500	1500	1500	1550
Resistência a álcalis	Muito boa	Muito boa	Muito boa	Muito boa




Figura 2.7 – Diferentes concretos a base de SiC com suas propriedades após ensaio de ataque de álcalis
 FONTE: SÖDJE *et al.*, 2013. p.157; (Editado pelo autor).

2.3.2 Erosão

Desgaste por erosão pode ser definido como sendo a perda progressiva de material quando esse é atingido por um fluido, que pode ser um líquido e/ou partículas sólidas (ASTM G

40-95). No presente estudo será abordado o desgaste por partículas sólidas, já que na indústria do cimento o mecanismo erosivo ocorre dessa forma.

Os termos abrasão e erosão são geralmente utilizados equivocadamente por profissionais que lidam com o processo de produção de clínquer. Quando se trata de abrasão, um corpo desliza ou derrapa paralelamente sobre a superfície do material que está sendo solicitado, ou seja, trata-se de solicitação por fricção. No processo de fabricação de clínquer pode-se observar esse mecanismo na rampa da caixa de fumaça, no *nose ring* e no rodapé do resfriador. Quanto ao desgaste por erosão, esse ocorre devido à solicitação do revestimento por meio do impacto de partículas que incidem na superfície do material em diferentes ângulos, como ocorre na torre de ciclones e, também, no queimador e cabeçote devido ao arraste de partículas finas de clínquer do resfriador pelo ar secundário. Nestas regiões é importante instalar um material que possa resistir a esses constantes mecanismos de desgaste por longos períodos de tempo sem uma significativa redução na espessura do revestimento. Para demonstrar a capacidade anti-erosiva dos concretos estudados, este trabalho apresentará resultados de resistência à erosão a frio de concretos refratários contendo sílica coloidal e cimento de aluminato de cálcio como agentes ligantes nas versões vibradas e projetadas a úmido. Dessa forma, será possível avaliar o potencial de emprego de cada formulação em materiais a serem aplicados em regiões de alta solicitação de desgaste por erosão na indústria do cimento.

A Figura 2.8 apresenta esquematicamente as superfícies de concretos refratários desgastados por abrasão e por erosão. Observa-se que ambos os casos resultam na remoção de revestimento, porém, no caso da abrasão, a superfície do material é desgastada como um todo enquanto que, quando se trata de erosão, geralmente a região mais fraca é desgastada preferencialmente (GONÇALVES, 2011).

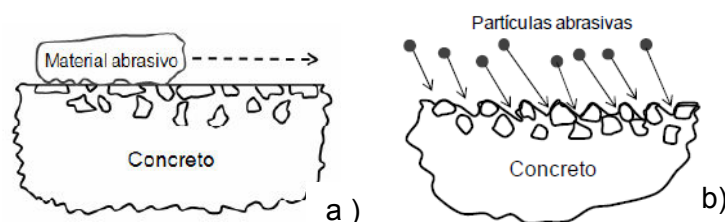


Figura 2.8 - Mecanismos: a) abrasão CAC, e b) erosão
 Fonte: GONÇALVES, 2011, p. 24-25; (Editado pelo autor).

Erosão é uma medida da resistência de ligação das partículas de um material refratário quando partículas de alta velocidade atiram a superfície do revestimento. Segundo Banerjee (1998; 2004) a resistência à erosão pode ser diretamente correlacionada a resistência à compressão e ao módulo de ruptura. Essas propriedades podem fornecer a previsibilidade quanto a resistência à erosão de um material refratário. Duarte (2005) ratifica essa informação informando que para se obter uma maior resistência a este tipo de solicitação, os refratários precisam ser mecanicamente fortes e bem ligados. Os materiais mais resistentes mecanicamente são em geral os que apresentam as maiores resistências à erosão.

Embora sejam raros os trabalhos disponíveis na literatura que tratam desse tema, os encontrados relatam que os parâmetros que controlam o desgaste por erosão podem ser divididos em propriedades do fluido (viscosidade, densidade e reatividade química), das partículas erosivas (velocidade, tamanho, forma, densidade e ângulo de impacto) e do material alvo (projeto de sua microestrutura, temperatura de queima e agente ligante) (BARNERJEE, 1998; SANTOS *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2011). Este estudo abordará somente aspectos do material alvo.

Segundo Wiederhorn (1997) e Gonçalves (2011), quando a velocidade do fluxo de partículas sólidas supera 3 m/s já é possível observar desgaste por erosão, se tornando crítico quando essa ultrapassa 36 m/s. Além da velocidade, a turbulência é um fator intensificador deste tipo de dano ao refratário, e essa turbulência tende a ser mais severa em regiões onde já foi iniciado o processo de desgaste por erosão, pois no local atingido é formado uma superfície irregular, resultante do desgaste, o que contribui para intensificar a turbulência naquela região, aumentando gradativamente a taxa de erosão local. Observa-se também que a intensidade do desgaste é superior em regiões onde há variações bruscas (próximas a 90°) da direção do fluxo. Adicionalmente, concretos refratários expostos a choques térmicos podem ser mais susceptíveis ao desgaste por erosão.

As partículas de sílica coloidal possuem elevada área superficial, devido ao tamanho nanométrico de suas partículas, o que aumenta a reatividade do sistema, diminuindo a temperatura de sinterização (ISMAEL, 2006). Santos *et al.*, (2011) consideram que, caso

este efeito esteja relacionado a uma maior força de ligação entre as partículas da matriz do concreto refratário, é provável que a resistência à erosão também seja melhorada pela utilização da sílica coloidal como agente ligante. Sendo a matriz que mantém os agregados unidos, ela apresenta um importante papel no desgaste por erosão, pois quando sofre erosão, os agregados ficam desprotegidos e se desprendem da superfície do refratário. Os resultados de resistência a erosão encontrados por esses autores mostraram que a utilização de sílica coloidal como agente ligante no desenvolvimento de concretos para aplicação em processos onde ocorre esse tipo de solicitação é muito promissora.

2.3.3 Choque térmico

As condições operacionais do processo de produção de clínquer conduzem a gradientes e variações cíclicas de temperatura dos seus revestimentos, gerando, segundo Quintela *et al.* (2001), tensões térmicas que podem provocar o crescimento de trincas no refratário e afetar seu desempenho. Essa condição é conhecida como dano por choque térmico. Nesse processo industrial as regiões que mais sofrem com ciclos térmicos são: calcinador (especialmente em torno do queimador), caixa de fumaça, queimador principal, *nose ring* e cabeçote. Paradas inesperadas do processo, devido a distúrbios diversos, também expõem o revestimento a severo choque térmico.

O *Spalling*, termo infelizmente muito conhecido pelos produtores do clínquer, é definido por Banerjee (1998) como a perda de refratário devido a forças estranhas não inerentes ao mesmo. Esse mecanismo pode ser causado por choque térmico devido a mudança brusca na temperatura, por tensão mecânica, por pressão interna de vapor e tensão estrutural causada pelas infiltrações de voláteis, por exemplo. Geralmente, este fenômeno ocorre devido a uma combinação de fatores. A liberação da tensão causada por uma ou mais das causas listadas se mostra inicialmente por meio de surgimento de trincas que acabam por gerar a fragmentação ou a perda da espessura do revestimento (*spalling*). Na prática, um erro muito comum cometido pelos usuários de refratários é o de tentar estimar o fim de vida útil de determinado revestimento com base na perda de espessura por *spalling* durante determinado período em serviço. Banerjee (1998) enfatiza que o dano por *spalling* não ocorre a uma taxa constante ou previsível, e sim, de forma inesperada.

Diferentemente dos metais, quando um revestimento refratário é aquecido a partir da superfície, amplos gradientes de temperatura podem ser produzidos entre a superfície e o seu interior, criando uma tensão considerável. O gradiente dependerá, dentre outros fatores, da taxa de aquecimento ou resfriamento, da espessura do revestimento e da condutividade térmica do material. Segundo Quintela *et al.* (2001) a condutividade térmica afeta o nível de desenvolvimento de tensão transiente, sendo que quanto maior a condutividade, mais homogênea a distribuição de tensões e menor a tensão máxima desenvolvida no sistema. No mesmo sentido, Barnejee (1998) informa que um material com menor coeficiente de expansão térmica e maior condutividade térmica possui superior resistência a formação de trincas ou eventual *spalling*. A expansão térmica dos refratários é também importante na avaliação do seu comportamento quanto ao choque térmico. A falha do material por choque térmico ocorre quando gradientes térmicos elevados são aplicados a ele, causando tensões internas devido à expansões térmicas diferenciadas ao longo de sua estrutura (DUARTE, 2015).

Considerando que o refratário apresenta maior resistência a compressão do que a tração, uma comparação entre as tensões geradas durante o aquecimento e resfriamento mostra que tensões de compressão são desenvolvidas sobre a superfície enquanto o material é aquecido causando uma tensão de tração no centro. Por isso, na prática, as trincas são desenvolvidas na superfície do revestimento mais facilmente durante o resfriamento do que durante o aquecimento, uma vez que durante o resfriamento observa-se uma tensão de tração sobre a superfície do material, conforme ilustra a Figura 2.9. No entanto, se o material é aquecido muito bruscamente irá causar fissuras devido a esforços de tração logo após a superfície, causando fissuras na superfície e destacamentos. Assim, tanto o aquecimento quanto o resfriamento brusco podem levar a danos inesperados, não devendo o refratário ser submetido a tensões térmicas que excedam os limites permitidos por suas propriedades (BARNEJEE, 1998). Por isso recomenda-se seguir rigorosamente as curvas de aquecimento e resfriamento sugeridas pelos fornecedores de materiais refratários. Observa-se que essas curvas não são seguidas em campo, comprometendo a vida útil do revestimento, devido à pressa de recompor estoque de clínquer, principalmente em mercados *sold out*, ou seja, mercados onde há demanda para consumo de 100% do que se produz.

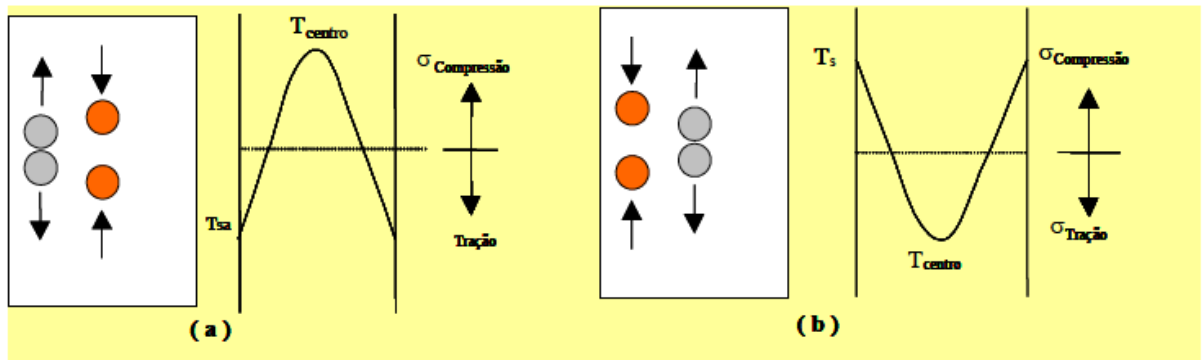


Figura 2.9 – Choque térmico. a) Resfriamento: tensão de tração na superfície da peça e b) Aquecimento: tensão de tração no interior da peça
 Fonte: DUARTE, 2015, p. 79.

De acordo com Cunha-Duncan e Brandt (2003), a resistência ao choque térmico é inversamente proporcional ao quadrado da resistência mecânica do material. Refratários de alta resistência mecânica são mais susceptíveis ao dano por choque térmico.

Segundo Nascimento (2007) quanto maior a resistência ao choque térmico, menor será seu módulo de elasticidade. Conforme será visto com mais detalhes adiante, o dano sofrido com o choque térmico foi identificado nesse trabalho pela queda do módulo elástico em função do número de ciclos aplicados.

Estudos realizados por Magliano (2009) mostraram que concretos com sílica coloidal apresentam superior resistência ao choque térmico quando comparados ao sistema de referência (CAC). Este resultado foi atribuído a elevada reatividade das nanopartículas de SiO₂, resultando em maior multitzação no sistema, o que o torna mais resistente ao choque térmico. Segundo Banerjee (1998), a maior viscosidade da sílica coloidal comparada com a água mantém as partículas mais afastadas o que gera maior permeabilidade a baixas temperaturas acelerando e facilitando a secagem. Essa maior viscosidade gera estreitos canais entre as partículas melhorando sua resistência ao choque térmico.

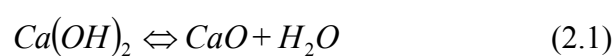
2.4 Cimento de aluminato de cálcio *versus* cimento Portland

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou cimento de alta-alumina, ainda é o ligante mais utilizado em concretos refratários para diversas aplicações em equipamentos nas indústrias do cimento, aço, vidro, petroquímica, entre outras. Isto se deve, principalmente, a sua capacidade de desenvolver elevada resistência mecânica a verde após a aplicação (cerca de 6 a 24 horas), possuir boa reprodutibilidade, versatilidade de utilização em diversos tipos de concretos e facilidade de aplicação (BANERJEE, 1998; LEE *et al.*, 2001).

Concretos convencionais, tendo como ligante o cimento Portland (CP), têm sido utilizados há muito tempo na indústria da construção. É universalmente aceito e utilizado para fins de construção de instalações residenciais, comerciais e industriais, onde a temperatura ambiente não exceda a 400°C. Quando aplicados em locais com temperatura acima da mencionada esses expandem, trincam, e perdem suas propriedades mecânicas. Por isso, não é adequado para indústrias onde o processo opera a temperaturas superiores a 400 °C (BANERJEE, 1998).

Embora não tenham sido desenvolvidos especificamente para aplicação em altas temperaturas, a resistência ao calor e as propriedades refratárias do CAC rapidamente se tornaram evidentes. As primeiras aplicações ocorreram em torno 1930 e um crescimento significativo de seu uso se deu a partir de 1950. O cimento Portland tem uso limitado em altas temperaturas por várias razões, conforme explicação adiante (MONTGOMERY, 2003).

A temperaturas de aproximadamente 500 °C, a cal hidratada ou Portlandita (Ca(OH)_2), que representa uma proporção significativa do cimento Portland hidratado, desidrata-se para formar cal virgem (CaO). Esta é uma reação reversível, conforme Equação 2.1:



Uma posterior exposição à umidade levará a re-hidratação da cal virgem provocando uma reação expansiva que irá degradar o concreto, conforme ilustrado na Figura 2.10. Assim,

qualquer aplicação que exista ciclo entre temperatura elevada e temperatura ambiente deve-se excluir a possibilidade de uso do CP. Além disso, a composição química do CP possui teores elevados de cal e sílica, que formam compostos de baixo ponto de fusão na temperatura de serviço da maioria dos concretos refratários.

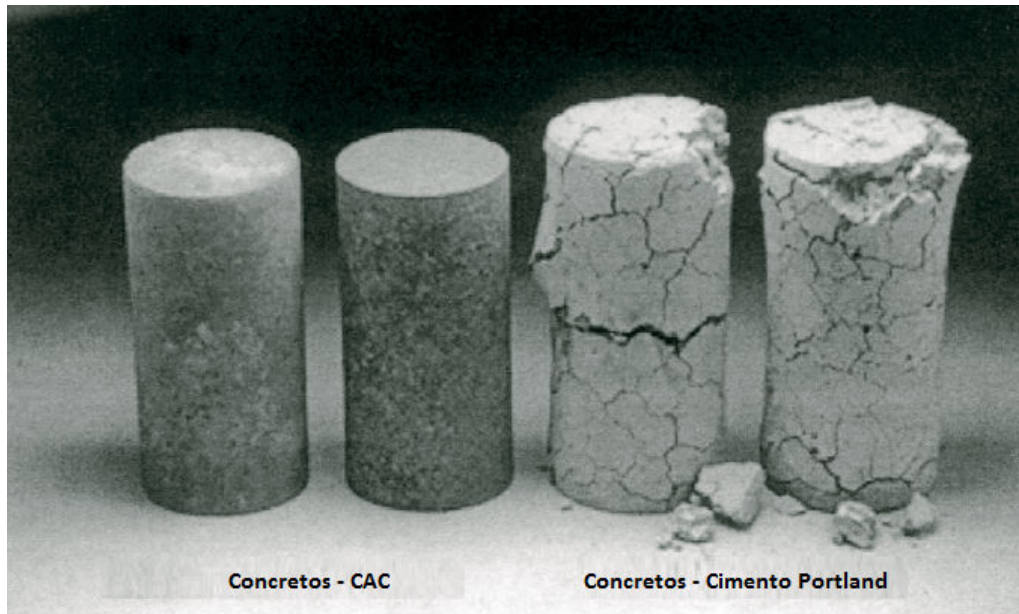


Figura 2.10 – CPs de concretos de cimento Portland e cimento de aluminato de cálcio após 8 ciclos de 6 horas a 500°C, seguido por 24 horas em condições úmidas
Fonte: MONTGOMERY, 2003, p. 2.

A cal hidratada não é formada durante a hidratação do CAC. Assim, esse concreto não está sujeito à fragilização causada pela reidratação da cal. Os hidratos que são formados se desidratam progressivamente à medida que a temperatura aumenta a partir de aproximadamente 300 °C. No entanto, os compostos formados são estáveis, mesmo em temperaturas mais elevadas (> 1000 °C), e começam a reagir com os agregados refratários para formar novas fases estáveis (MONTGOMERY, 2003).

Segundo Banerjee (1998), algumas características esperadas do CAC para que se tenha sucesso na utilização em concretos refratários, são:

- a) concretos a base de CAC devem manter o ponto de fusão da mistura no mínimo 40 °C acima da temperatura máxima de uso;

- b) o cimento deve conferir propriedades de trabalho satisfatórias para a aplicação, pega e posterior instalação do concreto;
- c) o CAC deve desenvolver suficiente resistência dentro de um período de 24h para permitir a desforma e aquecimento;
- d) concretos devem desenvolver e manter resistência mecânica suficiente ao longo de toda a faixa de temperatura usada, a fim de permanecer estruturalmente íntegro durante o serviço;
- e) o cimento deve manter uma estabilidade dimensional após aplicação, cura, tratamento térmico inicial e subsequente reaquecimento;
- f) concretos feitos com CAC devem ter resistência à explosão durante o primeiro tratamento térmico e a altas temperaturas.

Atualmente, várias formulações de CAC estão disponíveis para atender requisitos de diferentes tipos de concretos. Cimentos de alta pureza devem possuir menos de 1% de componentes indesejáveis, tais como: MgO, Na₂O, SiO₂ and Fe₂O₃. Análises típicas de CACs de alta, média e baixa pureza são apresentadas na Tabela 2.2 (KRIETZ, 2004).

Tabela 2.2 – Tipos de cimento de aluminato de cálcio (CAC)

	Composição (%)				Temperatura máx. de uso ^a (°C)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	
Baixa pureza	36 - 48	3 - 9	35 - 40	7 - 16	1370
Média pureza - 50	51 - 53	4 - 5	37 - 39	1 - 2	1540
Média pureza - 60	57 - 59	4 - 5	33 - 35	1 - 2	1540
Alta pureza - 70	69 - 72	< 0,5	27 - 29	< 0,5	1870
Alta pureza - 80	79 - 82	< 0,5	17 - 20	< 0,5	1870

^aNo melhor sistema de agregados.

Fonte: KRIETZ, 2004, p. 264: (Editado pelo autor).

Para entender a função dos CACs na tecnologia de concretos refratários modernos é fundamental compreender as reações que ocorrem com os mesmos durante o processo de hidratação. Essas reações serão influenciadas pela composição das fases presentes em um

determinado cimento que irá reagir mais ou menos rapidamente e conferirá diferentes características reológicas e mecânicas. A temperatura também influencia na rapidez da reação. A Figura 2.11 apresenta uma comparação geral da reatividade das fases do cimento. Pode-se perceber que a reatividade é proporcional a quantidade de cal presente no cimento, ou a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A) (PARR *et al*, 1997).

COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE HIDRÁULICA DOS CACs E DOS CIMENTOS PORTLAND								
Cimento Portland (CP)				Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC)				
Fase	CS	C ₂ S	C ₃ S	C	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂
Razão C/S	1	2	3		3	1,7	1	0,5
Reatividade	Inerte	Baixa	Rápida	Instantânea	Muito rápida		Rápida	Baixa

* Cal é considerada "básica"
 * Alumina e Sílica são considerados "ácidos"
 * Reatividade proporcional à razão básico/ácido

Figura 2.11 – Atividade hidráulica das fases do cimento
 Fonte: PARR *et al*, 1997, p. 4/11; (Editado pelo autor).

Segundo Parr *et al* (1997), o processo de hidratação é iniciado pela dissolução do CAC em água. Quanto maior for a solubilidade do aluminato de cálcio, maior será a concentração de íons na solução. Em uma solução com CAC, uma vez que essa esteja saturada com esses íons, ocorrerá a precipitação dos hidratos. Posteriormente, novos íons serão formados devido à dissolução adicional do cimento até que a saturação seja mais uma vez alcançada (princípio de *Le Chatelier*). Esse ciclo continua até que todo o cimento seja consumido como hidratos. É o consumo de água e a formação de fases hidráulicas que asseguram a solidificação do concreto devido ao crescimento dos cristais de hidratos que se ligam e intertravam conferindo resistência à verde ao concreto (FIGURA 2.12).

A desidratação dos CACs é mostrada esquematicamente na Figura 2.13. As características de desidratação serão específicas para cada cimento dependendo da quantidade relativa de cada fase hidráulica presente, além de depender fortemente da temperatura de cura. Isto significa que quanto maior a temperatura de cura maior será a temperatura de desidratação. Esses fatores devem ser levados em conta durante a secagem de concretos refratários tendo o CAC como ligante.

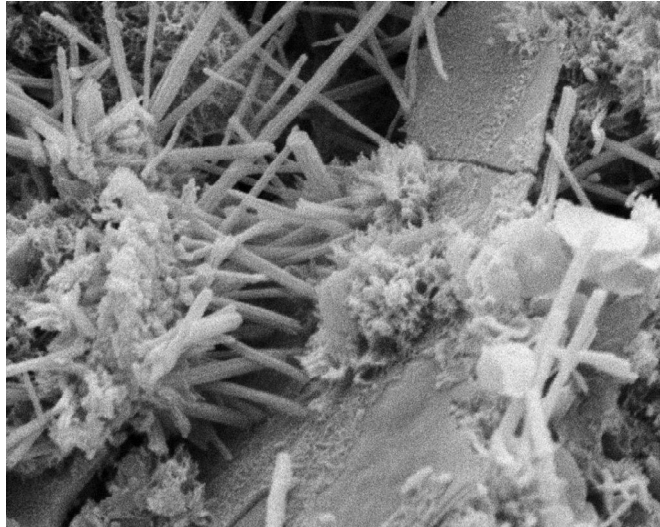


Figura 2.12 – Micrografia ilustrando a hidratação do CAC
Fonte: MAGNESITA REFRAATÓRIOS S.A.

As temperaturas de secagem devem ser consideradas em conjunto com outros parâmetros físicos como a permeabilidade e resistência do concreto. Todos esses fatores combinados irão ditar a probabilidade de explosão do concreto durante secagem (PARR *et al.*, 1997).

	CAH_{10}	C_2AH_8	AH_3	C_3AH_6
Temperatura Desidratação (°C)	100 - 130	175 - 195	300 - 360	210 - 300
Temperatura de Cura (°C)				
< 20 °C		-	-	-
20 - 35 °C	-		-	
> 35 °C	-	-		

Quanto maior a temperatura de cura, maior a temperatura de desidratação.

Figura 2.13 – Desidratação de concretos a base de CAC
Fonte: PARR *et al.*, 1997, p. 9; (Editado pelo autor).

Segundo Gerotto *et al.* (2000) os concretos com teor reduzido de CAC, como os de baixo (BTC) e de ultra-baixo teor de cimento (UBTC) só puderam ser desenvolvidos após a utilização de matérias primas de tamanho sub-micrométrico (< 1 mm) como a microsilica

2.5 Sílica Coloidal

Segundo Magliano e Pandolfelli (2010), a sílica coloidal (SC) se apresenta como um promissor substituto do CAC para utilização em concretos refratários. O uso deste ligante promove adequada resistência mecânica a verde, facilidade de secagem, inibe a formação de fases de baixo ponto de fusão, além de favorecer a formação de mulita *in-situ*.

Sílica coloidal é uma dispersão coloidal aquosa de partículas de sílica. Devido à sua natureza, possui uma elevada área superficial específica que é responsável pelas suas propriedades e ampla variedade de usos (BARNEJEE, 1998). Uma dispersão coloidal é um sistema no qual partículas de dimensões coloidais (1 a 1000 nm) e de qualquer natureza física (gás, líquido ou sólido) estão dispersas em uma fase contínua de diferente composição ou estado. Define-se sol como uma dispersão coloidal estável de partículas sólidas em meio líquido. No sol de sílica, as partículas em geral possuem formato esférico e tamanho uniforme, apesar de suspensões de partículas de formato irregular existirem (BERGNA, 1994). O meio líquido é, comumente, água, mas pode ser qualquer líquido orgânico que não interfira na estabilidade das partículas, tais como etanol, metanol e acetona (SILVA, 2005).

Sílicas coloidais comerciais são geralmente disponíveis na forma de sol ou pó, em vários tamanhos de partículas e concentrações. Sílicas em pó consistem em aglomerados de nanopartículas que ao serem dissolvidos em água se dispersam em partículas individualizadas. Geralmente, partículas de tamanhos maiores fornecem suspensões mais estáveis e podem ser usadas em maiores concentrações devido à menor energia superficial e, portanto, à maior estabilidade termodinâmica das partículas individuais (BARNERJEE, 1998; SILVA, 2005; MAGLIANO, 2009).

Segundo Ismael (2006), uma grande variedade de matérias-primas pode ser usada na obtenção da sílica coloidal, tais como: metais silicosos, tetracloreto de sílica, soluções de silicato de sódio e pó de sílica. Os diferentes métodos de produção da sílica coloidal proporcionam a obtenção de produtos que se diferenciam quanto ao pH, concentração, tamanho e forma das partículas. Independente do método utilizado, tal processo pode ser resumido conforme mostrado na Figura 2.15.

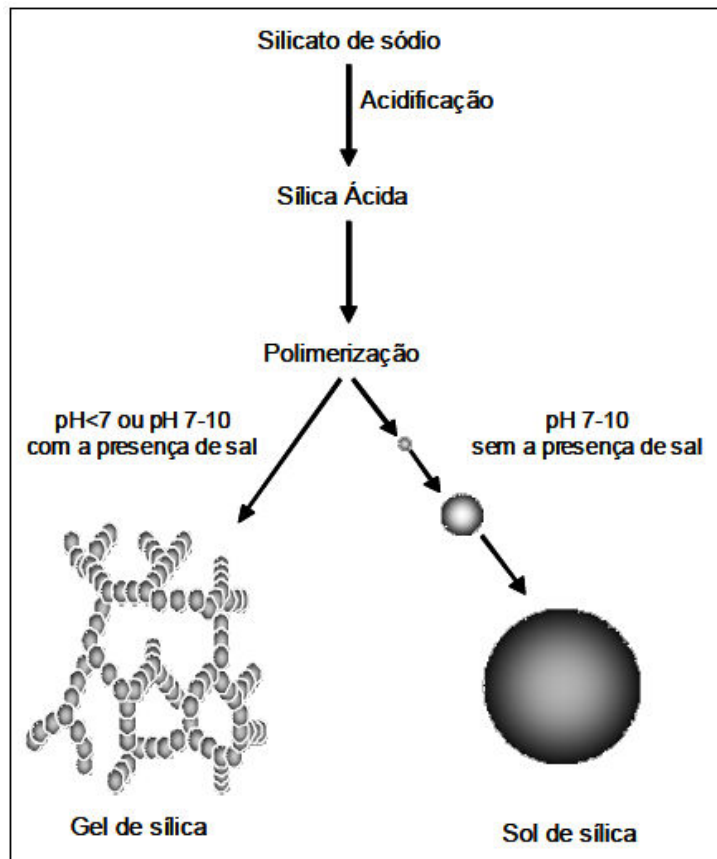


Figura 2.15 - Mecanismo de obtenção da sílica coloidal através de silicato de sódio
 Fonte ISMAEL, 2006, p. 19.

A refratariedade dos concretos tendo o CAC como agente ligante é limitada devido a presença do CaO. Contudo, a sílica coloidal não introduz nenhum componente que reduz a tal propriedade. De fato, o uso da SC fornece uma série de vantagens sobre outros tipos de ligantes, sobretudo sobre concretos a base de CAC, conforme listado a seguir (BANERJEE,1998):

- menor tempo de mistura durante instalação: o tempo de mistura para concretos a base de CAC (BTC e UBTC) é geralmente entre 5 e 10 minutos, enquanto concretos a base de SC esse tempo é reduzido para 2 a 3 minutos. O menor tempo de mistura é atribuído ao fato de concretos com SC como ligante não possuírem alguns aditivos químicos em sua composição, como acelerador ou retardador de pega, defloculante, entre outros;
- secagem mais rápida e segura: SC é mais viscosa do que água e, por isso, torna as partículas sólidas mais distantes quando comparadas com misturas utilizando-se

água. Diferentemente dos concretos com CAC, não existe água quimicamente ligada na forma de hidratos, ou seja, toda a água do sistema se encontra em sua forma livre. Assim, a 110 °C, cerca de 90% da água pode ser removida do concreto. A estrutura nanoporosa formada após a gelificação da SC possui elevada permeabilidade e assim a eliminação da água é facilitada o que, conseqüentemente, reduz os riscos de explosão e de formação de trincas. O tempo de secagem do concreto com SC é aproximadamente 30-50% do tempo necessário para se secar um concreto BTC e UBTC;

- melhor refratariedade: em composições com alumina e alumina-silicato, as nanopartículas de sílica coloidal são altamente reativas e formam mulita com as partículas de alumina da matriz. A mulita possui elevada refratariedade (ponto de fusão de 1850 °C) conferindo ao concreto excelentes propriedades a quente;
- maior resistência química: como materiais de SC formam mulita e não formam fases de baixo ponto de fusão, como anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e gelenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), resistem mais ao ataque químico quando comparados com materiais a base de CAC;
- maior tempo de estocagem: com o passar do tempo concretos com CAC sofrem o processo chamado de envelhecimento que altera sua reatividade e, conseqüentemente, as propriedades do material. Além do mais, os concretos com CAC não podem ser armazenados em ambientes úmidos, pois ocorre a formação de fases hidráulicas que podem comprometer sua aplicação e propriedades mecânicas finais;
- durabilidade: a combinação de boa resistência química, ao choque térmico e à oxidação aumenta a durabilidade do concreto.

2.5.1 Estabilidade e agregação dos sóis de sílica

O termo “estabilidade coloidal” significa que as partículas coloidais não se sedimentam ou se agregam a uma taxa significativa. Já o termo “agregado” é usado para descrever a estrutura formada pela coesão de partículas coloidais. A sílica coloidal perde sua

estabilidade pela agregação das partículas coloidais. A estabilização é feita tanto em pH ácido como em pH básico, no entanto, o mais comum é a estabilização em um pH entre 9 e 10, por meio da adição de hidróxido de sódio. Para aplicações nas quais a presença de sódio é prejudicial para a refratariedade, usa-se hidróxido de amônio como estabilizador. No caso de necessidade de estabilização em pH ácido utiliza-se geralmente o aluminato de sódio. Também existem sóis estabilizados em pH neutro com a presença mínima de eletrólitos; nesse caso, moléculas orgânicas garantem a estabilidade da suspensão. Partículas de sílica coloidal podem se juntar ou agregar por gelificação, coagulação ou floculação (ILER, 1979; BERGNA, 1994).

Há uma diferença fundamental entre a gelificação e coagulação ou floculação, apesar de todos esses processos envolverem agregação de partículas coloidais formando redes tridimensionais. Quando um sol é gelificado, primeiro ele se torna viscoso e, em seguida, desenvolve rigidez preenchendo o volume originalmente ocupado pelo sol. Por outro lado, quando um sol é coagulado ou floculado, é formado um precipitado. Num sol concentrado o precipitado pode ser demasiado volumoso para se separar e permanecerá como uma massa tixotrópica, mas num sol diluído o precipitado se sedimentará. A diferença entre um sol, um gel e um precipitado é ilustrado na Figura 2.16 (BERGNA, 1994).

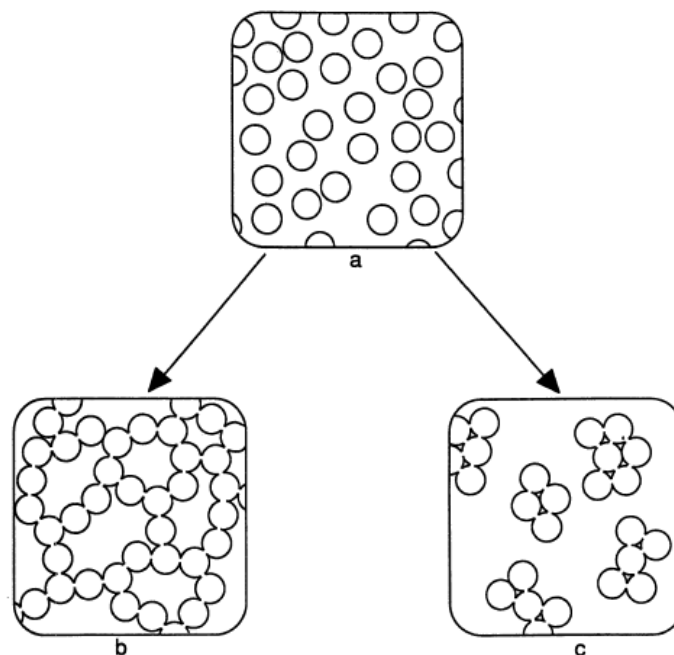


Figura 2.16 – Gelificação *versus* precipitado a) sol, b) gel e c) precipitado
Fonte: BERGNA, 1994, p. 11.

A seguir serão detalhadas as formas pelas quais as partículas de sílica coloidal podem se agregar, sendo: gelificação, coagulação e floculação. Os termos coagulação e floculação são comumente usados indistintamente por alguns autores, no entanto, nesse trabalho será apresentada adiante a diferença entre esses dois processos de agregação. A Figura 2.17 esquematiza as diferenças básicas desses mecanismos. De acordo com Silva (2005), a gelificação ocorre em toda a estrutura simultaneamente; a coagulação é caracterizada pela formação de diversos coágulos em pontos diversos no sistema; e a floculação envolve macromoléculas na formação dos flocos.

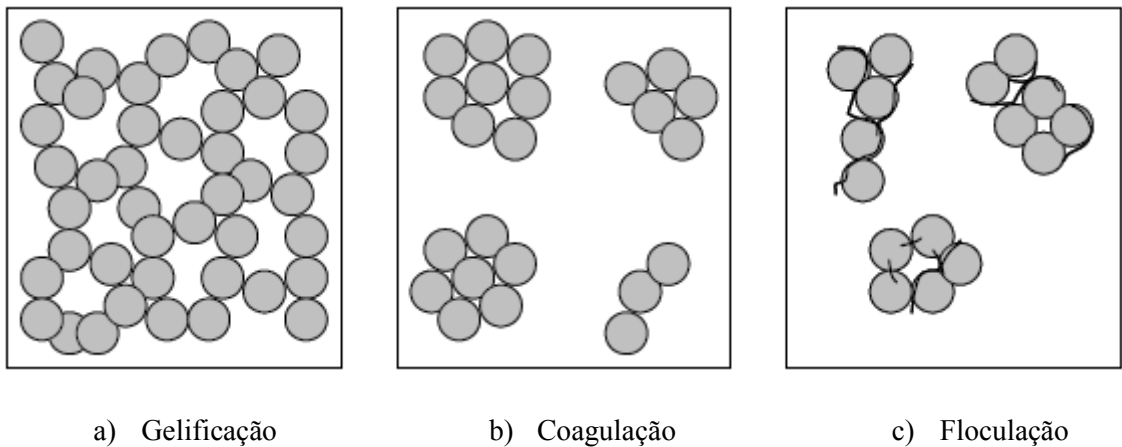


Figura 2.17 – Mecanismos de agregação a) gelificação, b) coagulação e c) floculação
 Fonte: ILER, 1979, p. 359; ISMAEL, 2006, p. 26.

a) Gelificação

De acordo com Bergna (1994), na gelificação as partículas estão ligadas em cadeias ramificadas preenchendo todo o volume do sol, não havendo, dessa forma, um aumento na concentração de sílica em qualquer região macroscópica no meio. Todo o meio torna-se viscoso e, em seguida, é solidificado por uma rede coesa de partículas que, por ação capilar, retém o líquido.

Nanopartículas de sílica quando em suspensão se agregam formando um gel onde as partículas permanecem unidas por ligações primárias fortes. Em concretos refratários, a formação desse gel mantém as partículas da matriz unidas umas as outras conferindo resistência mecânica aos concretos com SC. Com a secagem desse gel, forma-se um sólido

de estrutura porosa, onde um filme sólido é formado ao redor das partículas mantendo-as unidas (BARNERJEE, 1998; MAGLIANO, 2009).

O processo de gelificação ocorre quando os grupos silanol (Si-OH) presentes na superfície das partículas reagem entre si e se condensam. Essa condensação forma uma ligação silano (-Si-O-Si-), com a saída de uma molécula de água, que une duas partículas após contato e as torna hidrofóbicas. Novas partículas unem-se a esse aglomerado e uma rede tridimensional permanente é formada (FIGURA 2.18) (ILER, 1979; BERGNA, 1994; SILVA, 2005; ISMAEL, 2006).

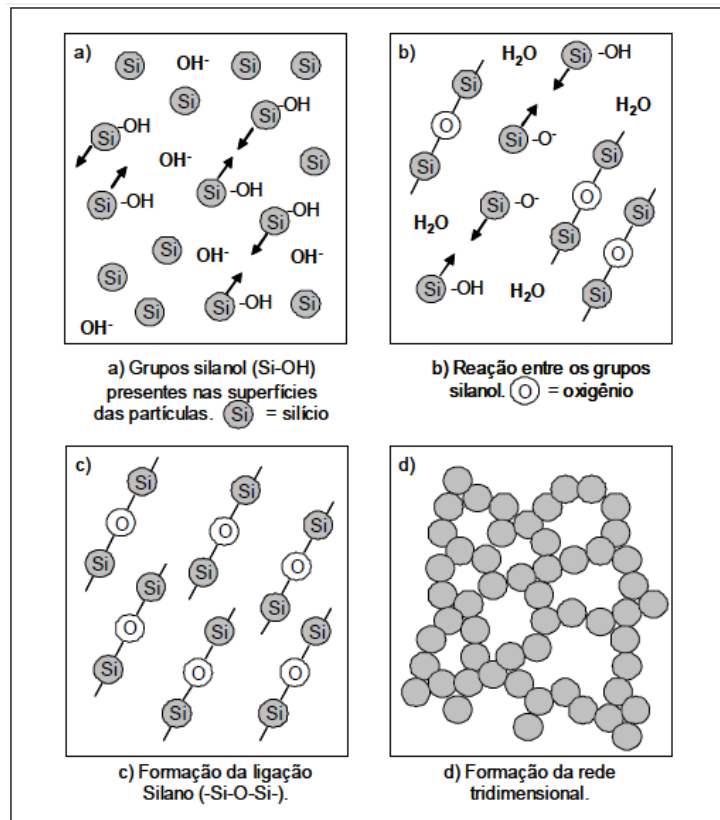


Figura 2.18 – Mecanismo de gelificação da sílica coloidal
 Fonte: ILER, 1979, p. 357; ISMAEL, 2006, p. 21.

A promoção da gelificação pode ser feita por vários métodos. O mais simples é a elevação da temperatura que atua no aumento da quantidade de choques térmicos e ainda favorece a evaporação da água e aumenta a solubilidade dos eletrólitos (FIGURA 2.19). Outros

fatores que podem influenciar a taxa de gelificação são: pH, adição de eletrólitos, tamanho e concentração de partículas.

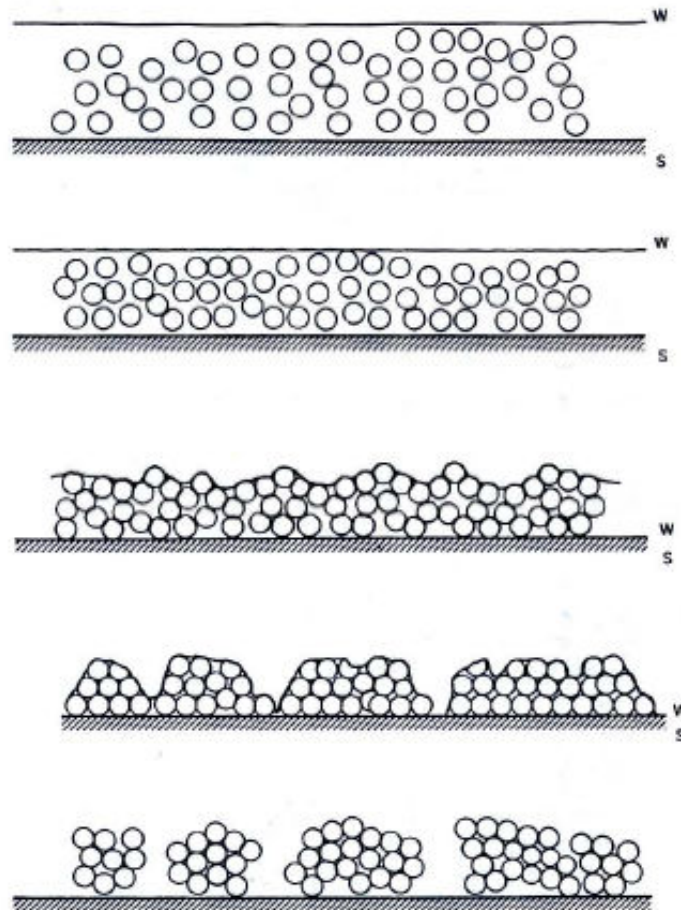


Figura 2.19 – Sequência esquemática do processo de gelificação por secagem
 Fonte: ILER, 1979, p. 359.

b) Coagulação

Na coagulação as partículas se unem em agregados bem empacotados e isolados nos quais a sílica é mais concentrada do que no sol original, fazendo com que esse coágulo se decante como um precipitado relativamente denso. Esse coágulo é formado adicionando-se sal, ou agente coagulante, à suspensão, gerando cátions metálicos como Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} . A quantidade, a valência e o tamanho dos cátions influenciam a

taxa de formação do gel. Esses cátions são atraídos para a superfície das partículas que estão negativamente carregadas, devido à presença de grupo OH^- , diminuindo o potencial zeta, ou seja, neutralizam parte da carga negativa presente, diminuindo a repulsão e, portanto, favorecendo a aproximação das mesmas e a formação da ligação silanol. A Figura 2.20 mostra a coagulação pelo efeito de cátions Na^+ . Pelo fato desse precipitado possuir um índice de refração maior que o do meio, é possível a distinção de um gel e de um coágulo, por exemplo, por meio da turbidez da água (ILER, 1979; BERGNA, 1994; ISMAEL, 2006; MAGLIANO, 2009).

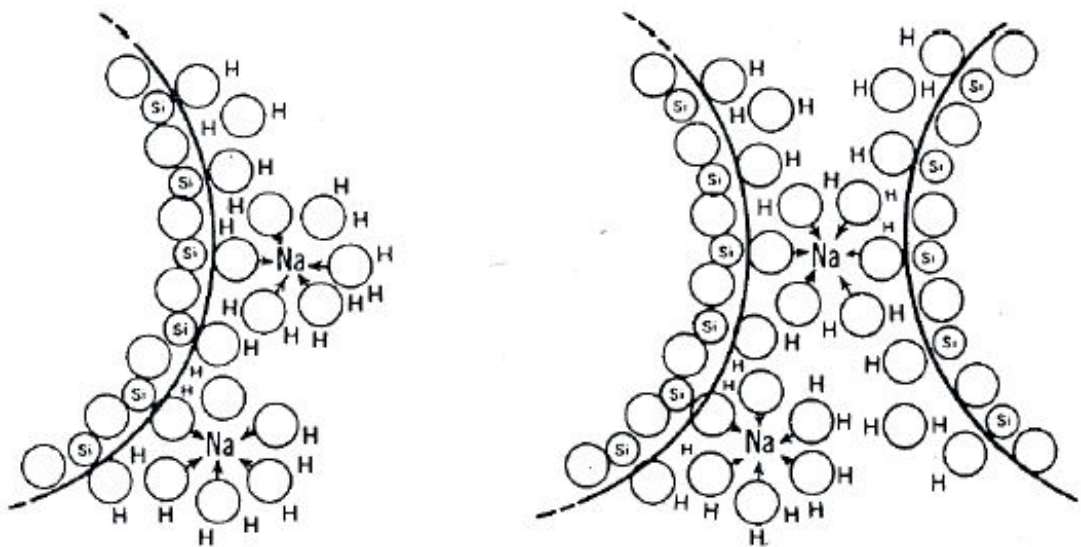


Figura 2.20 – Coagulação por adição de NaCl
Fonte: ILER, 1979, p. 361.

c) Floculação

Na floculação as partículas são unidas por pontes do agente floculante, suficientemente longas, que mantêm a estrutura agregada aberta e volumosa. Nesses agrupamentos de partículas a agregação ocorre devido ao ancoramento promovido pelas moléculas poliméricas de cadeias longas, ramificadas ou não, que apresentam sítios catiônicos. Ocorre atração de um sítio catiônico em uma região do polímero pela superfície negativa de uma partícula, enquanto outras regiões também catiônicas da cadeia polimérica podem

se ligar a outras partículas, mantendo-as unidas por ancoramento. A Figura 2.21 ilustra o processo de floculação por cadeias ramificadas e lineares (ILER, 1979; BERGNA, 1994; MAGLIANO, 2009).

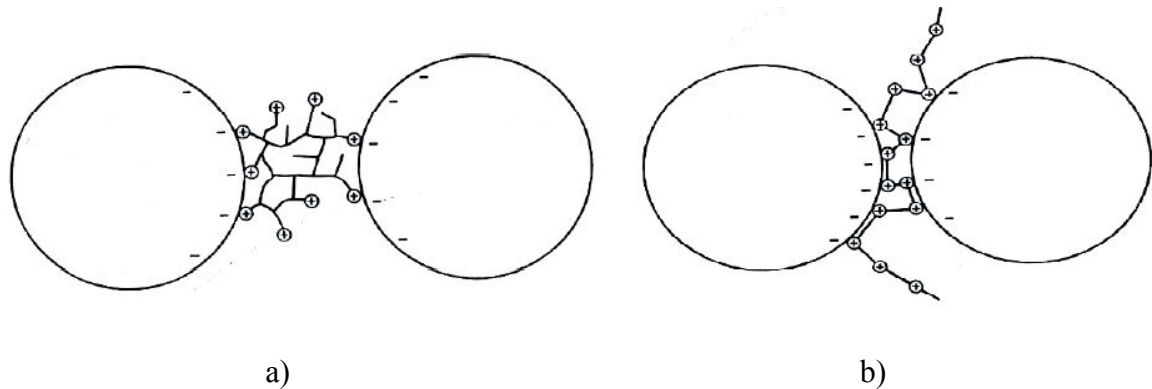


Figura 2.21 – Floculação por adição de polímero em a) cadeia ramificada e b) cadeia simples
Fonte ILER, 1979, p. 360.

A floculação completa do sistema ocorre somente quando há uma quantidade suficiente de agente floculante capaz de criar pontes com uma média de 3 pontos de contato por partícula, para assim formar uma rede tridimensional. Nesse mecanismo, o agente floculante se mantém na estrutura do gel fazendo parte da mesma (ILER, 1979; BERGNA, 1994; ISMAEL, 2006).

2.6 Demais matérias-primas

Sabe-se que o desempenho do concreto refratário depende das matérias-primas utilizadas em sua formulação. O presente tópico apresenta informações gerais sobre as principais matérias-primas utilizadas nesse trabalho, exceto sobre os ligantes CAC e SC, já apresentados em tópicos específicos.

2.6.1 Alumina Calcinada

Uma grande variedade de alumina calcinada está disponível em uma ampla gama de tamanhos de partículas. A seleção de um tipo particular de alumina calcinada para compor um concreto refratário depende do efeito reológico desejado. A área superficial das partículas influencia na fluidez, pega e reação química final do concreto (BANERJEE, 1998).

Aluminas calcinadas servem para vários propósitos em diferentes tipos de refratários monolíticos. A grande área superficial de suas partículas as tornam muito reativas facilitando sua reação com a fração fina de sílica da matriz. Juntas, elas promovem, em temperaturas elevadas, a formação da fase mulita que confere ao refratário alta refratariedade e estabilidade termoestructural, sendo um dos responsáveis pela boa resistência ao dano por choque térmico. Dependendo da finura da alumina e das partículas de sílica, a reação de formação de mulita pode ocorrer bem abaixo de sua temperatura teórica, como indicado em diagramas de fase. A formação da mulita pode iniciar a 1200 °C como já evidenciado por ensaios de difração de raios X (BANERJEE, 1998).

Durante a formação da mulita uma fase vítrea transiente é formada, levando a matriz a uma leve contração. Essa logo começa a se expandir com o aumento da temperatura. A temperatura de início da fase vítrea pode variar dependendo da reatividade tanto da alumina quanto das partículas de sílica.

A alumina calcinada, em uma variedade de áreas superficiais e aditivações, confere melhores propriedades reológicas ao concreto e influencia na fluidez tanto sob vibração quanto vertimento ou bombeamento (*self-flow*). Com uma distribuição de partículas entre 0,1 e 20 μm , ela desempenha um papel importante no preenchimento dos vazios nas estruturas de concretos, reduzindo, dessa forma, os espaços vazios restantes que poderiam ser preenchidos com água (BANERJEE, 1998).

2.6.2 Microssílica

A adição de microssílica em conjunto com a alumina calcinada forma mulita em alta temperatura. A microssílica reduz o teor de cimento quando presente na composição do concreto, bem como o teor de água, além de aumentar a fluidez do concreto (MYHRE, 1994).

A microssílica (ou sílica volatilizada, ou fumo de sílica) normalmente origina-se a partir da perda de $\text{SiO}_{(g)}$ o qual é um subproduto da produção de silício metálico ou de ferro-silício. A sílica (areia ou quartzito) é reduzida através da adição de uma fonte de carbono e da alta temperatura do processo, superior a 2000 °C. Nesse processo formam-se óxidos de carbono e silício metálico, ocorrendo a volatilização de sílica (SiO), a qual é precipitada no sistema de captação de gases e despoeiramento. Por terem origem de fase gasosa, as partículas de sílica possuem formato esférico, com diâmetro submicrométrico e área superficial muito elevada. Carbono e água são as principais impurezas encontradas na microssílica; o primeiro, proveniente da reação e queima incompletas do carbono; a segunda, da hidratação inevitável que ocorre, devido ao caráter hidrofílico da sílica e à sua grande área superficial. Na Figura 2.22 é apresentada esquematicamente o processo de produção de microssílica. As matérias-primas são alimentadas no topo do forno (A). Os voláteis são aspirados por um ventilador (D). Para se livrar das partículas grossas, a microssílica passa por um pré-coletor (C). O gás é, então, direcionado para um filtro de mangas e coletado como microssílica "crua". Um tratamento posterior pode ser necessário para alcançar as propriedades desejadas do produto (MYRHE, 2001; SILVA, 2005). A densificação da microssílica é um processo natural de acamamento e ocorre quando esta permanece por um maior tempo nos silos de armazenamento, tornando-se esferas de diâmetro milimétrico.

Neste trabalho utilizou-se a microssílica visando proporcionar melhores propriedades reológicas ao material fresco e melhores propriedades mecânicas devido à densificação do material.

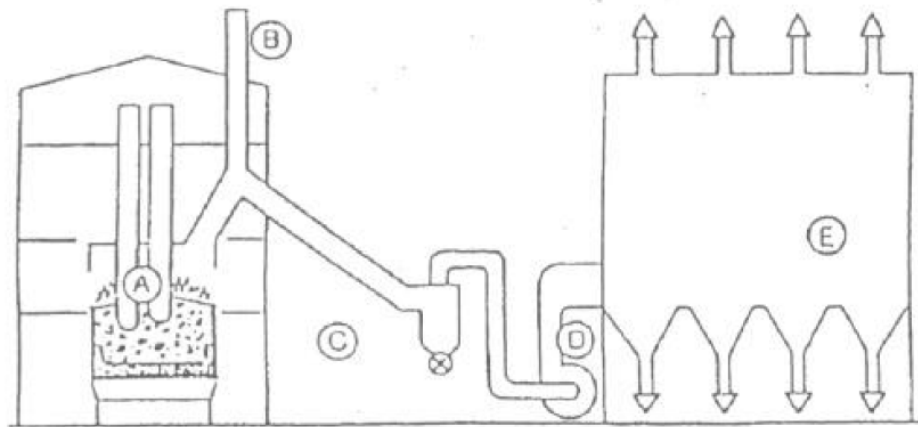
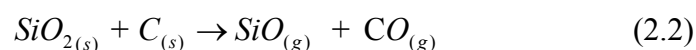


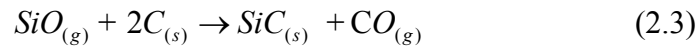
Figura 2.22 – Fluxograma simplificado da produção de microsilica. A) Forno, B) Chaminé, C) Pré-coletor, D) Ventilador, E) Filtro de mangas
 Fonte: MYRHE, 2001, p. 3.

2.6.3 Carbeto de silício

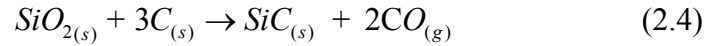
O carbeto de silício (SiC) é uma importante matéria-prima cerâmica que possui diversas aplicações industriais por apresentar uma combinação única de propriedades, tais quais, excelente resistência à oxidação, alto ponto de fusão, mantém a resistência mecânica mesmo em altas temperaturas, resistência ao desgaste por erosão, baixo coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica alta e ótima resistência ao choque térmico.

Existem vários métodos de obtenção de SiC, como a conversão química de polímeros organometálicos, a decomposição térmica de organosilanos, e ainda métodos de produção de carbeto de silício por síntese em fase gasosa. Porém, o processo de Acheson é o mais utilizado. Esse processo consiste em se misturar em um forno, areia de sílica (> 99,4% SiO₂) e uma fonte de carbono, que em geral é carvão ou coque de petróleo. Esta mistura é aquecida fazendo-se passar uma corrente elétrica entre grandes eletrodos permanentes situados nas duas extremidades do forno, através de um núcleo de grafite que produz temperaturas superiores a 2200°C-2400°C. A reação que ocorre pode ser dividida em duas etapas, de acordo com as Equações 2.2 e 2.3 (BELTRÃO, 2005).





Estas duas reações resultam na reação global, conforme Equação 2.4:



No processo de Acheson obtém-se o SiC na forma de grandes blocos que são posteriormente cominuídos para que se obtenha o pó com reduzido tamanho de partícula. O processo de moagem definirá a distribuição granulométrica do pó resultante. Além disso, impurezas como o oxigênio reduzem a qualidade do produto obtido. Nestes casos, a remoção de impurezas é realizada mediante a lavagem com ácido fluorídrico, em temperatura ambiente (BELTRÃO, 2005).

De acordo com Södje (2013), a adição de SiC em concretos silico-aluminosos reduz a sensibilidade da matriz aos ataques de álcalis, sem comprometer a estabilidade térmica do material, e promove a formação de uma camada de proteção amorfa/microcristalina altamente viscosa na superfície quente do revestimento sobre uma faixa consistente de temperaturas.

2.6.4 Chamote

Segundo a NBR 8826 (ABNT, 2014), chamota ou chamote são misturas de argilas refratárias e outros materiais refratários, aglomerados e sinterizados a altas temperaturas para serem usados na fabricação de produtos refratários, NBR 8826 (ABNT, 2014).

Normalmente são obtidos pelos processos de mistura, extrusão, sinterização, britagem e moagem. Os teores de alumina nos chamotes podem variar de 40% a 80% dependendo do tipo de argila e das adições de fontes de alumina durante o processo de mistura. Esse material poderá ser classificado de acordo com seu teor de alumina, como: chamote rosa, chamote mulil, chamote mulil aditivado ou bauxito sintético (FERNANDES, 2012).

2.7 Instalação de concretos refratários na indústria de cimento

No presente trabalho será feita uma análise sobre o desempenho de concretos tendo como ligantes o CAC e a SC, aplicados por vibração e projeção por *shotcrete*.

A forma de aplicação de concretos refratários a ser adotada na manutenção de um equipamento específico na indústria cimenteira irá depender de algumas variáveis, como: tempo e custo previstos, mão de obra disponível, mecanismos de desgaste presentes e durabilidade esperada. Estas variáveis são determinantes para a escolha da reologia adequada ao método escolhido visando melhorar a qualidade do processo e, conseqüentemente, garantir uma maior durabilidade do revestimento.

O desempenho do concreto refratário está intimamente relacionado ao método escolhido e a qualidade de sua execução. Apesar do método mais utilizado por esse segmento ser o de vibração, a aplicação por projeção a seco (*gunning*) e a úmido (*shotcrete*) têm sido cada vez mais demandadas devido a maior velocidade do processo, quando comparada ao método vibrado. A seguir será feita uma introdução geral sobre esses três métodos de aplicação de concretos refratários.

2.7.1 Aplicação por vibração

Esse é o método mais utilizado na aplicação de concretos refratários na indústria do cimento. Esse processo utiliza fôrmas de madeira ou metálicas com vedação garantida para evitar a fuga de material, principalmente a matriz do concreto. Após a mistura do material, esse é vertido para dentro das fôrmas devidamente preparadas (bem vedadas e lubrificadas com desmoldantes) e vibrado por meio de vibradores de imersão ou externos, compatíveis com a espessura do revestimento. Somente após o término da cura é permitido a remoção das fôrmas, com o objetivo de conter o material até o término da pega.

O material é introduzido para o interior das fôrmas geralmente através de baldes, sempre a favor da gravidade. A altura em que o material é despejado não deve ser excessiva, pois pode causar segregação do material e/ou preenchimento incorreto junto às ancoragens. Normalmente não se aplica em altura superior a 1,5 metros.

Durante a instalação por vibração, deve-se tomar cuidado com o tempo de aplicação entre misturas, respeitando-se o tempo de início de pega, visando evitar o aparecimento de juntas frias que reduzem a vida útil do revestimento ao facilitar a infiltração de voláteis.

Se a superfície do concreto, após a remoção das fôrmas, mostrar-se extremamente lisa devido a nata do cimento formada junto a sua parede, deve-se torná-la rugosa por meio de escovamento ou jateamento, visando facilitar a saída da água durante a secagem.

A vibração reduz o atrito entre os agregados, diminuindo os espaços vazios entre os mesmos e aumentando o fator de empacotamento. Quanto maior o fator de empacotamento, superiores serão as propriedades físicas do material, como resistência mecânica, condutividade térmica e densidade (IBP, 2012).

Os vibradores são introduzidos no interior da massa de concreto a adensar, transmitindo diretamente os impulsos por um período de 30 a 60 s, tempo esse, suficiente para a expulsão do ar contido na massa. Podem ser deslocados com facilidade, respeitando a sobreposição de 1,5 vezes seu diâmetro entre os espaços de cada imersão, de maneira a distribuir uniformemente a vibração por toda a massa. Os vibradores são inseridos em posição vertical até uma profundidade suficiente para a vibração de toda a camada e retirados lentamente de maneira a permitir a completa uniformidade do material, evitando a formação dos espaços vazios, ou formação de buracos.

O término da vibração é verificado de maneira sensorial, quando não se observa mais o despreendimento de bolhas de ar, e sim o aparecimento de um brilho característico na superfície do concreto. A massa se acomoda e ocorre o aparecimento de uma fina camada de argamassa na superfície. Vibrações em excesso provocam a segregação de agregados no fundo da forma e finos na superfície, gerando heterogeneidade de propriedades no concreto refratário. Após o exposto, ressalta-se a importância da experiência do aplicador no acompanhamento visual da aplicação.

Segundo IBP (2012) esse método de aplicação apresenta as seguintes vantagens em relação ao método de projeção:

- a) apresenta um grau de compactação superior aos demais métodos;
- b) não introduz descontinuidades no revestimento se corretamente aplicado;
- c) requer quantidade mínima de água;

- d) proporciona superiores propriedades mecânicas devido ao alto fator de empacotamento.

2.7.2 Aplicação por projeção a úmido (*Shotcrete*)

A indústria do cimento tem demandado por concretos que aliem elevado desempenho termomecânico, alta taxa de aplicação e custo reduzido. Nesse cenário, a aplicação de concretos refratários por projeção a úmido (*shotcrete*), objeto do presente estudo, tem ganhado destaque devido ao seu melhor custo benefício em relação aos tradicionais concretos vibráveis.

O processo de projeção a úmido de concretos refratários consiste em bombear o material previamente misturado com a água até o local de aplicação. Na saída da tubulação é acoplado um dispositivo (bocal de projeção) que possui uma entrada para ar comprimido (alta pressão), que acelera o concreto formando um jato de spray sobre a superfície do equipamento a ser revestido, resultando numa elevada taxa de instalação e uma eficiente compactação do material. Essa técnica dispensa o uso de moldes devido à adição de aditivos aceleradores de pega e/ou coagulantes que reduzem rapidamente a fluidez do concreto sobre a superfície.

Esse processo possui as seguintes vantagens em relação ao processo de projeção a seco (*gunning*):

- a) baixo índice de rebote (menor que 10%);
- b) não produz poeira;
- c) alta produtividade (4 a 7 ton/hora);
- d) superiores propriedades mecânicas.

Apresenta, porém, os seguintes inconvenientes:

- a) necessidade contínua de comunicação entre o aplicador e o operador da bomba do ativador;
- b) custo elevado de mobilização (não viável para aplicações de pequenos volumes);
- c) maior dificuldade de aplicação em locais confinados;

- d) bocal mais pesado e mais difícil de manusear que o bocal de projeção a seco.
- e) logística de instalação da bomba e tubulações visando minimizar as perdas de carga durante o bombeamento.

A Figura 2.23 descreve esquematicamente o processo de aplicação de concretos refratários por projeção a úmido, destacando as etapas de mistura, bombeamento e projeção, já a Figura 2.24 ilustra o processo de bombeamento, bocal de projeção, "spray" e consolidação.

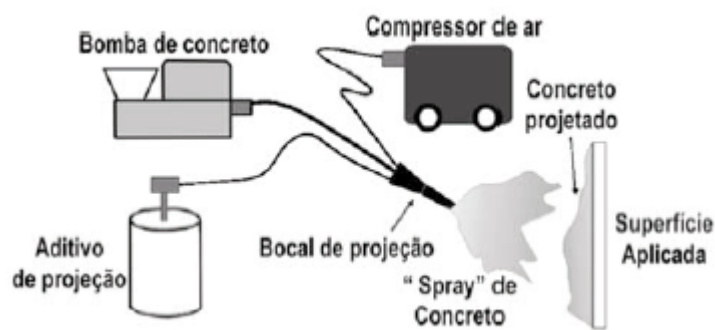


Figura 2.23 – Ilustração do processo de aplicação de concretos refratários por projeção a úmido, destacando as etapas de mistura, bombeamento e projeção
 Fonte: PILEGGI, 2001, p. 54.

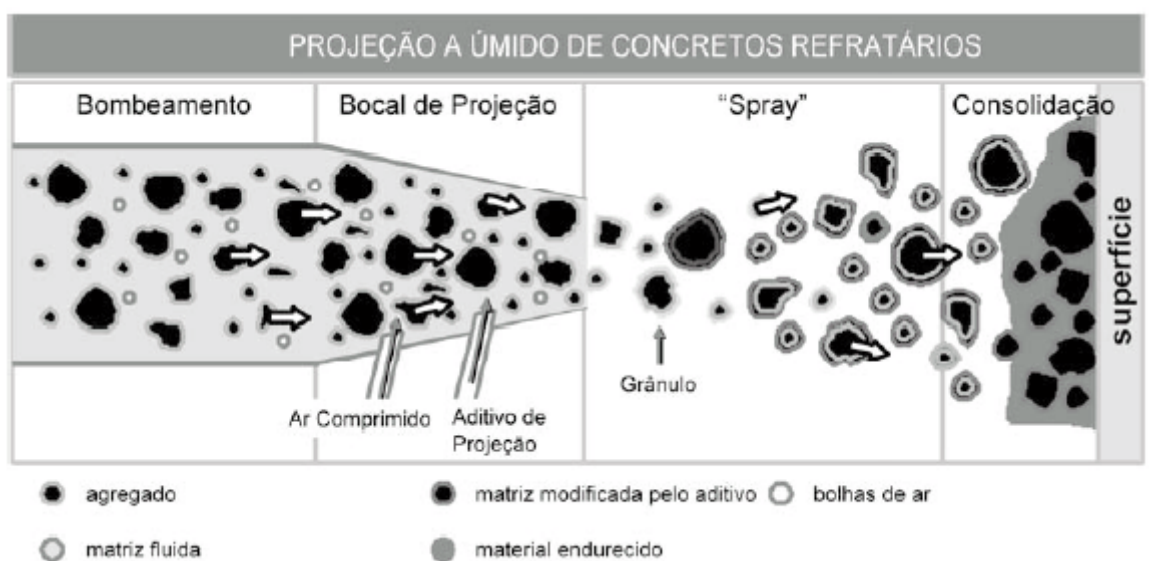


Figura 2.24 – Esquema de aplicação de concretos por projeção a úmido destacando quatro aspectos do processo: a) bombeamento; b) bocal de projeção; c) "spray" e d) consolidação
 Fonte: FILHO, 2004, p. 71.

2.7.3 Aplicação por projeção a seco (*Gunning*)

No método de projeção por *gunning*, a mistura seca é impelida até o bico de projeção, onde recebe a água necessária para compor o concreto, que é então lançado, sob pressão, na superfície a ser revestida onde deverá aderir (FIGURA 2.25).



Figura 2.25 – Foto ilustrativa - aplicação de concreto refratário por projeção a seco (*gunning*)
Fonte: MAGNESITA REFRATÁRIOS S.A..

Esse processo tem as vantagens de apresentar ótima relação custo/benefício, boa compactação, possibilidade de interrupção da projeção a qualquer momento e não há necessidade de fôrmas. Por outro lado, tem as seguintes desvantagens: devido ao baixo teor de umidade e conseqüentemente baixa coesão, ocorre grande reflexão (ou rebote), isto é, parte do material projetado é rebatida pela superfície e conseqüentemente perdida; forma grande quantidade de poeira; exige qualificação do profissional que executa a projeção; provoca muita variabilidade na umidificação da mistura que pode, conseqüentemente, causar também variação na resistência do concreto (SILVA, 1997).

3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Ensaio de caracterização dos materiais constituintes

As características das matérias-primas presentes na formulação do concreto refratário estão entre as principais variáveis que influenciam o seu desempenho. Por isso, antes do desenvolvimento dos concretos refratários, fez-se necessária a caracterização das matérias-primas a serem utilizadas. As principais propriedades analisadas serão detalhadas a seguir.

Todos os ensaios desse trabalho foram realizados nas instalações do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CPqD) da Magnesita Refratários S. A., localizado na cidade de Contagem/MG, com acompanhamento de pesquisadores e especialistas. Utilizaram-se equipamentos devidamente calibrados em todos os ensaios realizados.

3.1.1 Análise química

O ensaio de análise química das matérias-primas e das misturas foi realizado através da fluorescência de raios X, utilizando-se um equipamento da marca Philips, modelo PW2540. Essa análise é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada por bombardeamento de um feixe primário de raios X de alta energia. A Figura 3.1 ilustra o equipamento utilizado.



Figura 3.1 – Equipamento utilizado para análise de fluorescência de raios X

3.1.2 Área superficial BET

A área superficial das matérias-primas foi medida através da adsorção preferencial de nitrogênio em superfícies, a temperaturas criogênicas. O modelo BET não considera a existência de superfícies porosas, sendo esta uma fonte de erro em materiais micro porosos. O ensaio é dimensionado apenas para materiais com elevadas áreas superficiais e, portanto, a medida foi realizada somente nas frações granulométricas inferiores a 75 μm . O equipamento utilizado é da marca Quantachrome, modelo Quantasorb.

3.1.3 Distribuição granulométrica

Deve-se considerar durante o desenvolvimento de concretos refratários que suas propriedades e características são controladas pelo empacotamento das partículas. Durante o desenvolvimento desses materiais é essencial uma adequada seleção da proporção e do tamanho dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, a assim sucessivamente (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

A distribuição granulométrica das matérias-primas constituídas por partículas mais grossas ($> 75 \mu\text{m}$) foi avaliada por meio do ensaio de peneiramento a seco. Esta técnica permite a determinação da distribuição de tamanho de partículas de acordo com a escala *mesh*. Seguiu-se a norma NBR 6946 (ABNT,1994) e o equipamento utilizado foi da marca Tyler, modelo Ro-tap. A balança usada para medida da porcentagem em peso de material retido possui precisão de $\pm 0,01 \text{ g}$.

As matérias-primas constituídas por frações mais finas ($\leq 75 \mu\text{m}$) foram analisadas por granulometria a laser. Esta técnica permite a determinação da distribuição granulométrica de pós com diâmetro de até $0,05 \mu\text{m}$, por meio de um feixe de laser de intensidade e diâmetro conhecidos. A interferência das partículas em suspensão aquosa sobre o feixe é analisada, sendo determinado o seu diâmetro. Utilizou-se um equipamento da marca Malvern, modelo Mastersizer.

3.1.4 Difração de raios X

A Difração de raios X (DRX) é uma técnica utilizada para a determinação e caracterização das fases mineralógicas presentes em um material. No presente trabalho apenas a determinação qualitativa foi feita para as matérias-primas, e quantitativa para a fase mulita após tratamentos térmicos das amostras, visando identificar a influência dessa fase sobre a resistência ao choque térmico. A determinação de fases é feita por meio da incidência de um feixe de raios X, o qual, de acordo com a rede cristalina do material, será difratado em ângulos típicos para cada fase de acordo com a lei de Bragg.

Utilizou-se um equipamento da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO, conforme ilustrado na Figura 3.2.

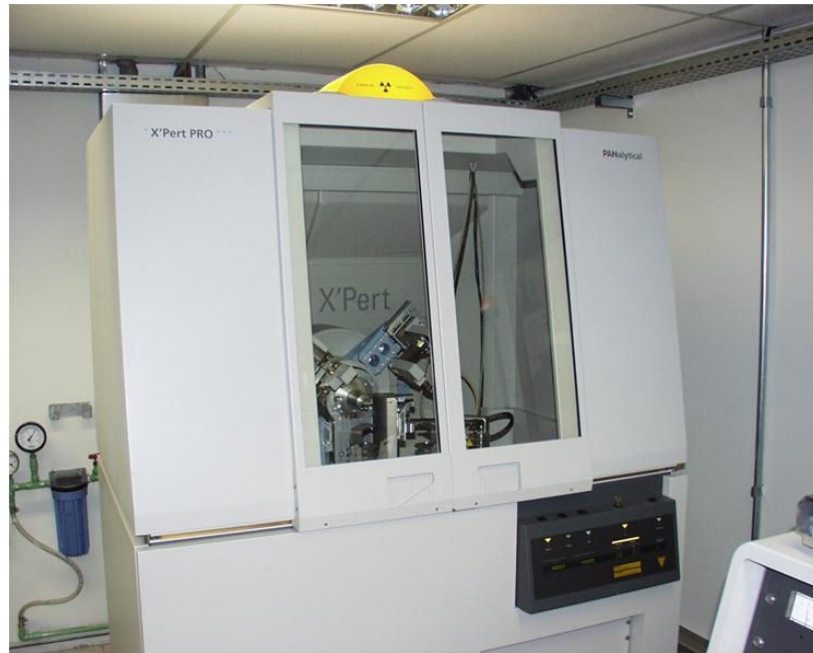


Figura 3.2 - Equipamento utilizado para análise de difração de raios X

3.2 Formulações e processamento dos concretos

Buscando-se correlacionar as propriedades finais de um concreto comumente utilizado em fábricas de cimento conforme tecnologia do ligante (CAC ou SC) e aplicação (vibrado ou projetável a úmido - *shotcrete*) realizaram-se quatro misturas, como ilustrado na Figura 3.3. As formulações das misturas serão informadas adiante. Nesse trabalho, utilizou-se um concreto versátil (ou multifuncional), que pode ser aplicado tanto por vibração quanto por bombeamento e projeção a úmido, disponível no mercado para aplicações nesse segmento industrial.

Apesar do CAC ainda ser o ligante mais utilizado em concretos refratários, o estudo da sílica coloidal como ligante tem sido de grande interesse pelas razões já citadas. Ressalta-se também que a forma de aplicação por projeção à úmido tem ganhado significância devido a rapidez de aplicação e necessidade de menos mão de obra quando comparada a forma vibrada.

O Quadro 3.1 apresenta a identificação de cada amostra deste estudo, definida pelo tipo de aplicação, ligante e curva de tratamento térmico submetido.

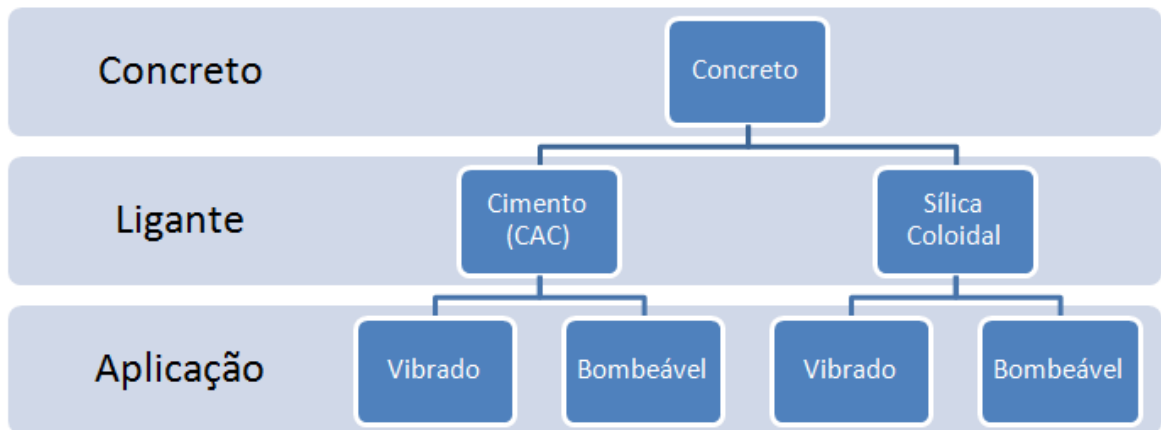


Figura 3.3 – Misturas realizadas no trabalho

Quadro 3.1 – Código das amostras do projeto experimental

Aplicação	Ligante	Curva de Secagem	Amostra
Vibrado	CAC	-	V-CAC
		110°C/24h	V-CAC-110
		1000°C	V-CAC-1000
		1200°C	V-CAC-1200
		1400°C	V-CAC-1400
	SC	-	V-SC
		110°C/24h	V-SC-110
		1000°C	V-SC-1000
		1200°C	V-SC-1200
		1400°C	V-SC-1400
Projetável a úmido	CAC	-	P-CAC
		110°C/24h	P-CAC-110
		1000°C	P-CAC-1000
		1200°C	P-CAC-1200
		1400°C	P-CAC-1400
	SC	-	P-SC
		110°C/24h	P-SC-110
		1000°C	P-SC-1000
		1200°C	P-SC-1200
		1400°C	P-SC-1400

3.3 Proporções das misturas analisadas

Segundo Magliano (2009), um erro comum em trabalhos comparativos de concretos produzidos com o CAC e com a SC é a utilização do mesmo processamento para a obtenção das duas misturas contendo ligantes distintos. Conforme já exposto na revisão bibliográfica desse trabalho, o mecanismo de pega em concretos ligados por CAC difere completamente do mecanismo de ligação da SC. Portanto, deve-se utilizar o método mais adequado de preparação dos corpos de prova, em função das características de cada sistema ligante, antes de se realizar ensaios com o intuito de se comparar suas propriedades. Na literatura, a maioria dos trabalhos consultados compara esses sistemas fixando as características de processamento, o que, inevitavelmente leva a otimização de um dos sistemas em detrimento do outro.

Ainda de acordo com Magliano (2009), em muitos estudos encontrados na literatura, a quantidade de suspensão coloidal é determinada com base na quantidade de água que conferiria determinada fluidez ao concreto caso fosse utilizado CAC como ligante. Entretanto, essa correlação não é apropriada, pois a SC possui viscosidade superior a da água e gelifica durante o processo de mistura, reduzindo a fluidez. Levando-se esses aspectos em consideração, no presente trabalho, a quantidade de água em cada mistura foi definida considerando-se a consistência ideal de cada concreto para cada tipo de aplicação e ligante utilizado. A Tabela 3.1 abaixo apresenta a quantidade de água utilizada em cada mistura realizada nesse estudo.

Tabela 3.1 – Quantidade de água utilizada em cada mistura realizada nesse estudo

Mistura	Massa mistura (kg)	Quantidade de água (mL)	% água (*)
V-CAC	62.310	4.050	6,5
V-SC	62.149	3.775	6,1
P-CAC	70.350	4.995	7,1
P-SC	70.168	5.072	7,2

(*) A água adicionada ao concreto com SC foi proveniente apenas do conteúdo da suspensão desse ligante (40% - peso SiO₂).

As quantidades de água utilizadas mostraram-se adequadas para favorecer cada tipo de aplicação sem ocorrência de segregação (separação dos constituintes da mistura) durante a moldagem.

A Tabela 3.2 apresenta as formulações utilizadas neste trabalho e a composição de cada mistura de acordo com o ligante utilizado (CAC ou SC). Neste trabalho as formulações não variaram em relação ao tipo de aplicação do concreto, vibrado ou projetável a úmido. As misturas com o mesmo ligante tiveram a mesma composição, variando-se apenas a quantidade de água adicionada ajustando-se a fluidez ideal da mistura para cada tipo de aplicação. Visando-se uma variação mínima nas formulações com os diferentes ligantes (CAC e SC), a diferença entre os percentuais de ligantes (CAC = 7% e SC = 4%) foi compensada no Chamote Rosa em sua fração mais fina (< 212 μm), conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Formulações utilizadas neste estudo

Matéria-prima	Especificações	Composição (% em massa)	
		CAC	SC
Chamote Rosa	4,75 mm / 2,36 mm, 2,36 mm / 600 μm , < 600 μm ,	51	51
Chamote Rosa	< 212 μm	1	4
Carbeto de Silício	2,36 mm / 425 μm , < 180 μm	24	24
Areia de Sílica	< 106 μm	3	3
Alumina Calcinada	< 212 μm	7	7
Microsílica	< 212 μm	7	7
Cimento de Aluminato de Cálcio	Secar-71	7	-
Sílica Coloidal	Nalco (concentração 40% - sólidos)	-	4
TOTAL		100%	100%

O preparo dos corpos de prova (CPs) teve início com a dosagem e pesagem das matérias-primas constituintes dos concretos a serem estudados. Em seguida, as misturas foram processadas no misturador da marca Irmãos Amádio Ltda, Modelo 1102, de 32 rpm, com capacidade para 50 litros (Figura 3.4 e 3.5). Na primeira etapa da mistura, realizou-se homogeneização da massa seca do concreto visando evitar segregações de agregados e finos. Em seguida, a quantidade de água ou sílica coloidal necessária para se obter cada comportamento, vibrado ou projetável a úmido, foi determinada observando-se o aspecto reológico (consistência) do concreto. Vale ressaltar que a cada mistura realizada o equipamento era devidamente limpo e seco com jateamento de ar sob pressão, visando evitar contaminação das misturas. Utilizou-se água de qualidade potável nas misturas à temperatura ambiente (aproximadamente 21 °C).



Figura 3.4 – Misturador Irmãos Amádio LTDA, Modelo 1102, capacidade 50 l



Figura 3.5 – Ilustração das pás do misturador

Após a mistura de cada formulação, o material foi distribuído em formas acrílicas prismáticas e vibrado em mesa vibratória (no caso das misturas vibradas), ou simplesmente acomodado nas formas acrílicas (no caso das misturas projetáveis) devido a dificuldade de se confeccionar CPs durante aplicação por projeção. As dimensões das formas foram específicas para a realização de cada ensaio, de acordo com a norma aplicada.

3.4 Cura das amostras

Uma vez confeccionados, os CPs foram acomodados em mesa fixa para serem curados ao ar durante 24h, em temperatura ambiente (FIGURA 3.6). A cura para concretos refratários, diferentemente dos concretos convencionais feitos com cimento Portland, dispensa aplicação de água sobre a superfície exposta. Por esse motivo, é denominada tecnicamente de “cura ao ar” (RAAD, 2008). Esse tempo de cura é necessário para que o concreto, principalmente o concreto a base de CAC, adquira resistência mecânica para retirada da fôrma (quando utilizada), ou mesmo, para se manter aderido à superfície projetada e, também, passar pelo estágio de secagem, pois após o término do tempo de pega o material se apresenta rígido, porém, sem resistência mecânica.

Segundo Banerjee (1998), ligantes coloidais são menos susceptíveis às condições de cura que os tradicionalmente empregados CAC, proporcionando uma maior velocidade de

secagem dos concretos refratários e menores tempos de cura para atingirem propriedades adequadas. Esses fatores reduzem significativamente o tempo de parada dos equipamentos.



Figura 3.6 – Corpos de prova após moldagem, durante cura ao ar por 24h

Imediatamente após a etapa de cura, iniciou-se a fase de tratamento térmico dos corpos de prova em diferentes curvas, conforme descrito a seguir.

3.5 Tratamento térmico dos concretos

A desmoldagem dos CPs de cada mistura ocorreu após 24h de cura ao ar. Em seguida, os mesmos foram submetidos a tratamentos térmicos nas seguintes temperaturas: 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C. As curvas de secagem foram realizadas em fornos elétricos de fabricação da Magnesita S.A..

A curva de 110°C/24h tem como objetivo verificar as propriedades que o sistema apresenta após a perda da água livre. Entende-se que para o concreto tendo o CAC como ligante, a manutenção de uma resistência mecânica mínima é pré-requisito para passar pelo estágio de secagem onde as fases hidráulicas do cimento serão decompostas. Para a secagem a 110 °C / 24 h, utilizou-se uma estufa elétrica da marca Mecs.

Os fabricantes de concretos refratários recomendam que seja realizada uma secagem controlada após a aplicação e cura do concreto com o objetivo de evitar que uma secagem brusca deteriore suas propriedades mecânicas ou, até mesmo, gere uma explosão indesejada. Na prática, entretanto, observa-se que os produtores de cimento Portland não seguem tal recomendação por diversas razões, entre as quais, a busca de maior disponibilidade do equipamento, principalmente em momentos e regiões onde há demanda para todo o volume de material que se produz (mercado *sold out*).

3.6 Ensaios de caracterização dos concretos

Nesse tópico são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho visando avaliar as propriedades físico-químicas das amostras estudadas.

3.6.1 Fluides de mistura

Ao final de cada etapa de mistura foi realizada uma análise de fluides para avaliar a capacidade dos concretos de escoar após 15 golpes em uma mesa cadente (sistemas vibrados), ou livremente (sistemas projetáveis). Foi utilizada uma mesa constituída por uma placa plana conectada a uma manivela de eixo excêntrico e um molde no formato de tronco de cone (diâmetro de topo igual a 70 mm, diâmetro de base igual a 100 mm e altura de 60 mm). Após o enchimento dos moldes, foram efetuadas duas batidas na mesa, para a acomodação do material. Nivelou-se a superfície do concreto com a do cone antes deste ser retirado perpendicularmente, aplicando-se na seqüência 15 golpes na mesa (misturas vibradas), ou deixou-se a massa escoar livremente por cerca de um minuto (misturas projetáveis a úmido). Em seguida, mediu-se o diâmetro máximo formado pelo concreto espalhado (FIGURA 3.7). Calculou-se a fluides vibrada e livre através da medição do diâmetro do círculo formado pelo concreto pela Equação 3.1 (ASTM, 2005).

$$\text{Fluides (\%)} = D - 100 \quad (3.1)$$



Figura 3.7 – Ilustração a) equipamento utilizado, b) medida do diâmetro máximo após 15 batidas

3.6.2 Densidade de massa aparente e porosidade aparente

A densidade de massa aparente (DMA) e a porosidade aparente (PA) são propriedades importantes na avaliação do desempenho dos materiais em questão, uma vez que estão relacionadas à forma como as partículas se empacotam e se organizam na estrutura formada, além de serem indícios da ocorrência de fenômenos importantes no sistema considerado, tal como a sinterização.

A DMA é uma medida da relação entre a massa de um refratário e o seu volume aparente ou total, que compreende o volume da massa sólida, o volume de poros abertos e o volume dos poros fechados. A densidade do refratário é uma medida indireta da sua capacidade térmica, ou habilidade para armazenar calor, além da resistência à corrosão e mecânica dos materiais. A PA, ou porosidade aberta, é uma medida da relação do volume de poros abertos pelo volume aparente. Quanto mais poroso for o material, maior será a sua

capacidade de isolamento térmico. Em geral, quanto maior a densidade, menor será a porosidade. A DMA e a PA também revelam informações importantes sobre outras propriedades físicas, como resistência mecânica, abrasão, e a capacidade do refratário em resistir à penetração de voláteis, principalmente cloro, enxofre e álcalis, comumente presentes no processo de produção de cimento.

A DMA, bem como a PA, foram determinadas por meio do método da balança hidrostática ou método de Arquimedes baseada na norma NBR 6220 (ABNT, 2011), de acordo com as Equações 3.2 e 3.3, tendo a água como líquido saturante:

$$DMA = \frac{M_{sec}}{M_u - M_{sub}} \quad (3.2)$$

$$PA = \frac{M_u - M_{sec}}{M_u - M_{sub}} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

- DMA: densidade de massa aparente (g/cm³);
- PA: porosidade aparente (%);
- Msec: massa do corpo de prova seco (g);
- Msub: massa do corpo de prova submerso após 1 hora em água fervente seguido de resfriamento (g);
- Mu: massa do corpo de prova úmido após imersão em água fervente por 1 hora e secagem superficial com pano (g).

A Figura 3.8 ilustra a montagem usada para medir a massa aparente de amostras mergulhadas em fluido.

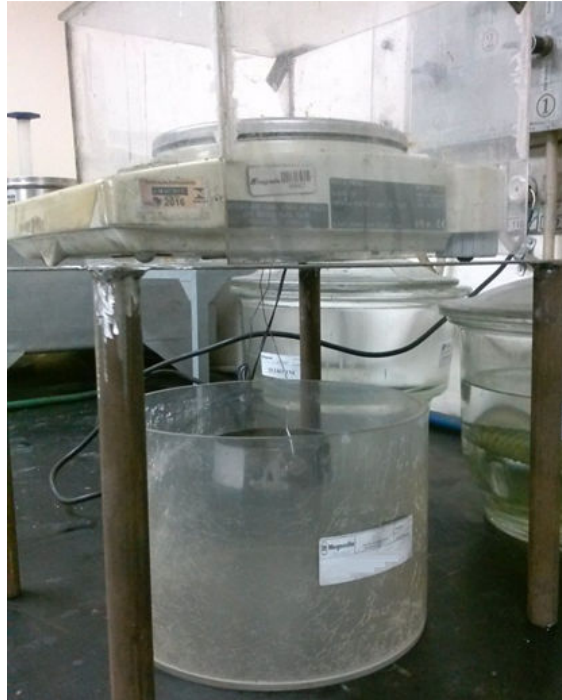


Figura 3.8 - Montagem usada para medir massa aparente de CPs mergulhadas em fluido

3.6.3 Resistência à compressão a temperatura ambiente

A resistência à compressão a temperatura ambiente (RCTA) de um material é a carga máxima no momento da ruptura por unidade de área de seção transversal quando comprimido à temperatura ambiente (BAXENDALE, 2004). A RCTA fornece uma idéia do grau de formação de ligação ocorrida durante o processo de fabricação.

A RCTA foi realizada após os CPs prismáticos (80 x 40 x 40) mm serem submetidos a 110°C, 1000°C, 1200°C e 1400°C de acordo com a norma NBR 11222 (ABNT, 2010) e avaliada pela Equação 3.4. O equipamento utilizado foi da marca *Kratos*, de capacidade máxima de 50 toneladas, sendo a velocidade de acréscimo da carga ajustada para (800 ± 100) N/s (FIGURA 3.9). Foram ensaiados 5 corpos de provas para cada traço.

$$RCTA = P_r / A_c \quad (3.4)$$

Onde:

- RCTA: resistência à compressão a temperatura ambiente (MPa);
- P_r : carga de ruptura (N);
- A_c : área de aplicação da carga (mm^2).



Figura 3.9 - Equipamento utilizado para testes de resistência à compressão.

3.6.4 Resistência à flexão a temperatura ambiente

O teste de resistência à flexão a temperatura ambiente (RFTA), foi realizado após os corpos de prova serem submetidos a 110°C, 1000°C, 1200°C e 1400°C de acordo com a norma NBR 11222 (ABNT, 2010). Foram feitos testes de flexão de três pontos utilizando-se uma máquina KRATOS, modelo KE3000 MP, com capacidade de 3000 kgf em CPs prismáticos (160 x 40 x 40) mm, que foram centralizados na base do equipamento, sobre seus apoios laterais (distância entre os apoios 100mm) (FIGURA 3.10). Foram utilizados 5 corpos de provas para cada temperatura de ensaio em todas as misturas. A velocidade do acréscimo da carga foi ajustada para (60 ± 10) N/s. A pressão na qual a amostra se rompe é definida como a resistência máxima à flexão da amostra. A tensão de ruptura foi calculada pela Equação 3.5.

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{3}{2} \times \frac{P_{\text{máx}}.L}{b.h^2} \quad (3.5)$$

Onde:

- $P_{\text{máx}}$ = força de ruptura (N)
- L = distância entre os apoios (m)
- b = largura do corpo de prova (m)
- h = altura do corpo de prova (m)

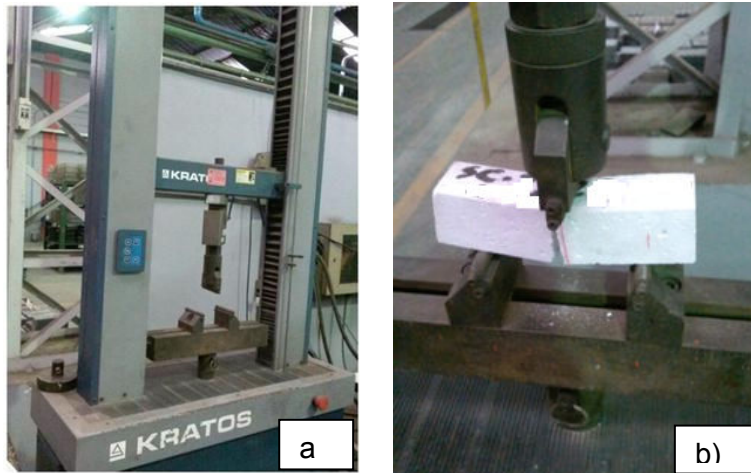


Figura 3.10 – a) equipamento utilizado para o teste de RFTA e b) ensaio

3.6.5 Desgaste por erosão

O teste de resistência à erosão foi executado tomando-se como referência a norma ASTM C704 (ASTM, 2007) sendo determinada pelo volume do corpo de prova perdido no teste, de acordo com a Equação 3.6. A massa do corpo de prova foi medida antes e após o ensaio, bem como as dimensões do CP.

$$V = \frac{M1 - M2}{Dg} \quad (3.6)$$

em que:

- V: volume perdido no teste de erosão (cm^3);
- M1: massa do corpo-de-prova antes do teste (g);
- M2: massa do corpo-de-prova após o teste (g);
- Dg: densidade geométrica, calculada pela massa por volume obtido por medições com paquímetro (g/cm^3).

O ensaio consiste em submeter 5 corpos de prova (115 x 115 x 25) mm, pré-queimados à temperaturas de 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C, ao impacto constante de forte jato de partículas finas abrasivas (carbeto de silício – SiC), incidindo a 90°, na face de maior dimensão do corpo de prova (CP). Esse fluxo arrasta as partículas de SiC fazendo-as chocar em alta velocidade contra a superfície da amostra, desgastando-a. O volume erodido, expresso em cm^3 , é calculado pela diferença de massa perdida durante o ensaio dividida pela densidade do CP, determinada previamente. Devido à sensibilidade deste método, torna-se necessário realizar a aferição do equipamento antes de cada determinação. A aferição se faz pela determinação do volume erodido de um corpo de prova padrão de vidro de soda cal, que deve apresentar resultados entre 6,5 e 7,5 cm^3 .

Para a realização do ensaio utilizou-se um erosímetro para refratários, conforme mostrado na Figura 3.11. Este equipamento consiste basicamente de um conjunto de *erlemayers*, tendo o último um regulador de vazão para limitar a passagem de 1,5 kg de SiC em 7 min e 30 seg com tolerância de ± 15 seg; uma câmara de metal com um porta-amostra no seu interior; um regulador de pressão e um bico ejetor de material abrasivo. Para todas as amostras foram utilizados os mesmos parâmetros de ensaio.



Figura 3.11 – Erosímetro para refratários

3.6.6 Resistência ao choque térmico

Este ensaio indica a capacidade de um concreto refratário suportar as tensões geradas pelas mudanças bruscas de temperatura durante choques térmicos presentes na maioria dos processos industriais. Na indústria do cimento as regiões dos equipamentos revestidas com concretos refratários que mais sofrem com ciclos térmicos são: calcinador, caixa de fumaça, queimador, *nose ring* e cabeçote.

Para a determinação da resistência ao choque térmico utilizou-se uma metodologia desenvolvida pela Magnesita S.A. Esse método consiste na avaliação do módulo de elasticidade (ME) residual da amostra durante 5 ciclos de choque térmico entre as temperaturas de 1200 °C e a temperatura ambiente, medido por ultrassom no equipamento mostrado na Figura 3.12 da marca *James Instruments Inc*. Foram utilizados 5 corpos de prova em formato de barras (160 x 40 x 40 mm), pré-queimados à temperaturas de 1000°C,

1200 °C e 1400 °C, os quais foram aquecidos a 1200°C durante 30 minutos sendo, em seguida, colocados em uma placa refrigerada sob um fluxo de ar constante por mais 30 minutos, completando-se, assim, um ciclo. Foram feitas medições do ME antes do primeiro ciclo, após o primeiro, segundo, terceiro, quarto e quinto ciclos.

Conforme mostra a Figura 3.13, a RCT é determinada através do gráfico módulo de elasticidade residual e número de ciclos de choques térmicos. O número de ciclos de choque térmico necessários para se ter o ME igual a zero é obtido pela extrapolação da curva no ponto onde o módulo de elasticidade é igual a zero. Dessa forma, a resistência ao choque térmico é tanto maior quanto menor for a queda de seu módulo elástico após consecutivos ciclos térmicos. A Figura 3.14 apresenta as instalações onde o ensaio foi realizado.



Figura 3.12 –Equipamento de ultrassom utilizado

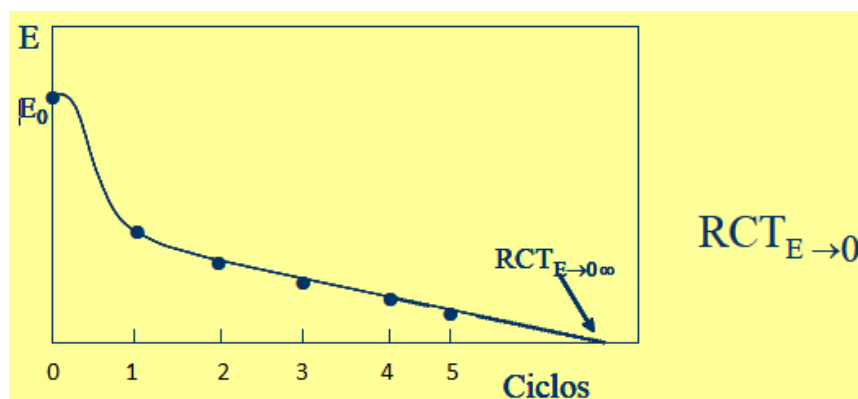


Figura 3.13 - Determinação da resistência ao choque térmico em refratários
Fonte: DUARTE, 2015, p.85; (edição do autor).



Figura 3.14 – Equipamentos utilizados para o teste de resistência a choque térmico

3.6.7 Resistência ao ataque de álcalis

Embora seja difícil simular exatamente as condições operacionais de qualquer processo, o teste de resistência ao ataque por álcalis é um teste qualitativo que visa observar o dano estrutural que a exposição aos álcalis pode gerar nos materiais refratários, resultado da formação de fases expansivas oriundas da reação entre as matérias-primas do refratário e os voláteis que circulam no forno. Para esse ensaio utilizou-se uma metodologia desenvolvida pela Magnesita S.A.

O teste foi feito utilizando-se corpos de prova no formato cilíndrico (63 x 63) mm, com furo central (25 x 25) mm (FIGURA 3.15). O orifício foi preenchido com 6,4 g de K_2CO_3 (80%) e 1,6 g de Na_2CO_3 (20%). Foram realizados 5 ciclos, sendo que cada ciclo é feito a 1300 °C/5 h e a mistura de álcalis é renovada. Ao final de cada ciclo os danos causados aos CPs foram avaliados visualmente e classificados de acordo com os critérios indicados na Figura 3.16.



Figura 3.15 – Teste realizado para medir infiltração de álcalis
Fonte: Magnesita Refratários S.A..

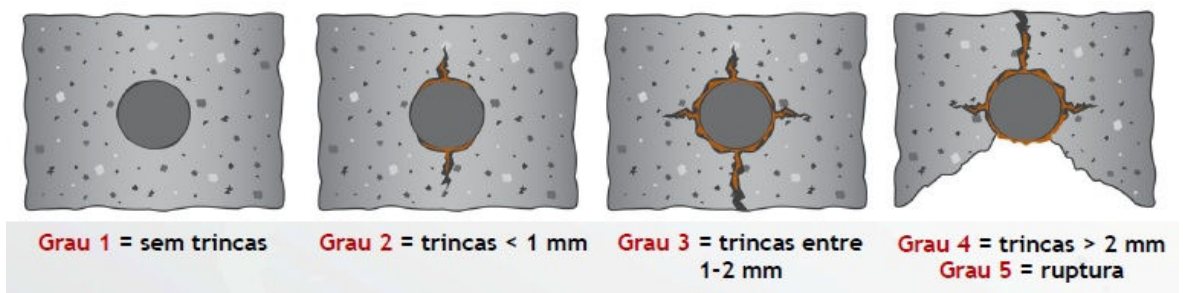


Figura 3.16 – Graus de dano ao corpo de prova após um ciclo de ataque por álcalis
Fonte: Magnesita Refratários S.A..

Existem muitas aplicações em que os materiais refratários estão expostos à voláteis alcalinos. No processo de produção de cimento, pode-se citar alguns equipamentos sujeitos a esse tipo de mecanismo de desgaste, tais como, forno rotativo, queimador, calcinador e torre de ciclones.

4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para os ensaios propostos no capítulo 3, bem como, suas análises.

4.1 Caracterização das matérias-primas

As principais propriedades analisadas das matérias primas serão detalhadas a seguir. A Tabela 4.1 apresenta a análise química das matérias-primas utilizadas neste estudo. Essa análise teve como objetivo identificar e quantificar os elementos químicos presentes visando adquirir informações para as análises futuras, inclusive para auxiliar na caracterização mineralógica por difração de raios X.

Tabela 4.1 – Análise química das matérias-primas utilizadas neste estudo

Análise Química	Matéria-Prima					
	Chamote	SiC	Microsílica	CAC	Alumina Calcificada	Areia de sílica
SiO ₂	51,4	1,59	98,91	0,25	0,01	99,67
Al ₂ O ₃	43,76	0,31	0,19	70,03	99,91	0,13
Fe ₂ O ₃	1,72	0,32	0,05	0,07	0,02	0,07
SiC	-	97,35	-	-	-	-
CaO	-	0,2	0,26	29,43	-	0,01
TiO ₂	2,68	0,12	-	-	0,01	0,05
*outros	0,44	0,11	0,59	0,22	0,05	0,07
Total	100	100	100	100	100	100

*soma dos compostos (Cr₂O₃+MgO+Na₂O+K₂O+P₂O₅)

Neste trabalho não foi realizada análise de área superficial dos agregados por ser relativamente pequena quando comparada a dos demais constituintes da mistura, tendo assim, pouca influência sobre a área superficial total do concreto formulado. Essa técnica foi utilizada somente nas frações granulométricas inferiores a 75 μ m que constituem a matriz do concreto, conforme apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Área superficial das matérias-primas utilizadas neste estudo

Área Superficial (m²/g)			
Sílica Coloidal	Cimento Secar 71	Alumina Calcificada	Microsílica
220	0,83	0,94	23,79

Por outro lado, avaliou-se a porosidade aparente (PA) dos agregados chamote rosa e carbetto de silício nas frações granulométricas superiores a 2,36 mm, uma vez que essa é determinante das propriedades mecânicas dos concretos por definirem a quantidade de água necessária durante a moldagem e a relação água/cimento (TABELA 4.3).

Tabela 4.3 – Porosidade aparente de algumas matérias-primas utilizadas neste estudo

Porosidade aparente (%)	
Chamote Rosa	Carbetto de silício
5,4	6,3

As principais características da sílica coloidal utilizada neste estudo encontram-se na Tabela 4.4. Sua distribuição granulométrica não foi inserida na formulação devido ao seu tamanho nanométrico.

Tabela 4.4 – Características da sílica coloidal utilizada neste estudo

Concentração % - peso SiO₂	pH (25°C)	Densidade (g/cm³)	Viscosidade (mPa.s)	Área superficial (m²/g)
40	10,05	1,3	10	220

Fonte: Magnesita Refratários S.A.

A distribuição granulométrica das matérias-primas constituídas por partículas mais grossas (> 75 µm) foi avaliada por meio do ensaio de peneiramento a seco (TABELA 4.5). Para as matérias-primas constituídas por frações mais finas (≤ 75 µm) utilizou-se o ensaio de granulometria a laser (equipamento Malvern). Os resultados desse ensaio podem ser avaliados pela Figura 4.1.

Tabela 4.5 – Resultados de granulometria a seco das MPs utilizadas neste estudo

	Chamote	SiC
> 4,75 mm	0,35	0,00
4,75 / 2,36 mm	22,61	0,00
2,36 / 1,70 mm	15,52	6,49
1,70 / 1,00 mm	16,58	19,20
1,00 / 600 mm/µm	12,86	14,16
600 / 212 µm	15,91	15,60
212 / 75 µm	11,47	39,65
< 75 µm	4,70	4,90
Total	100,00	100,00

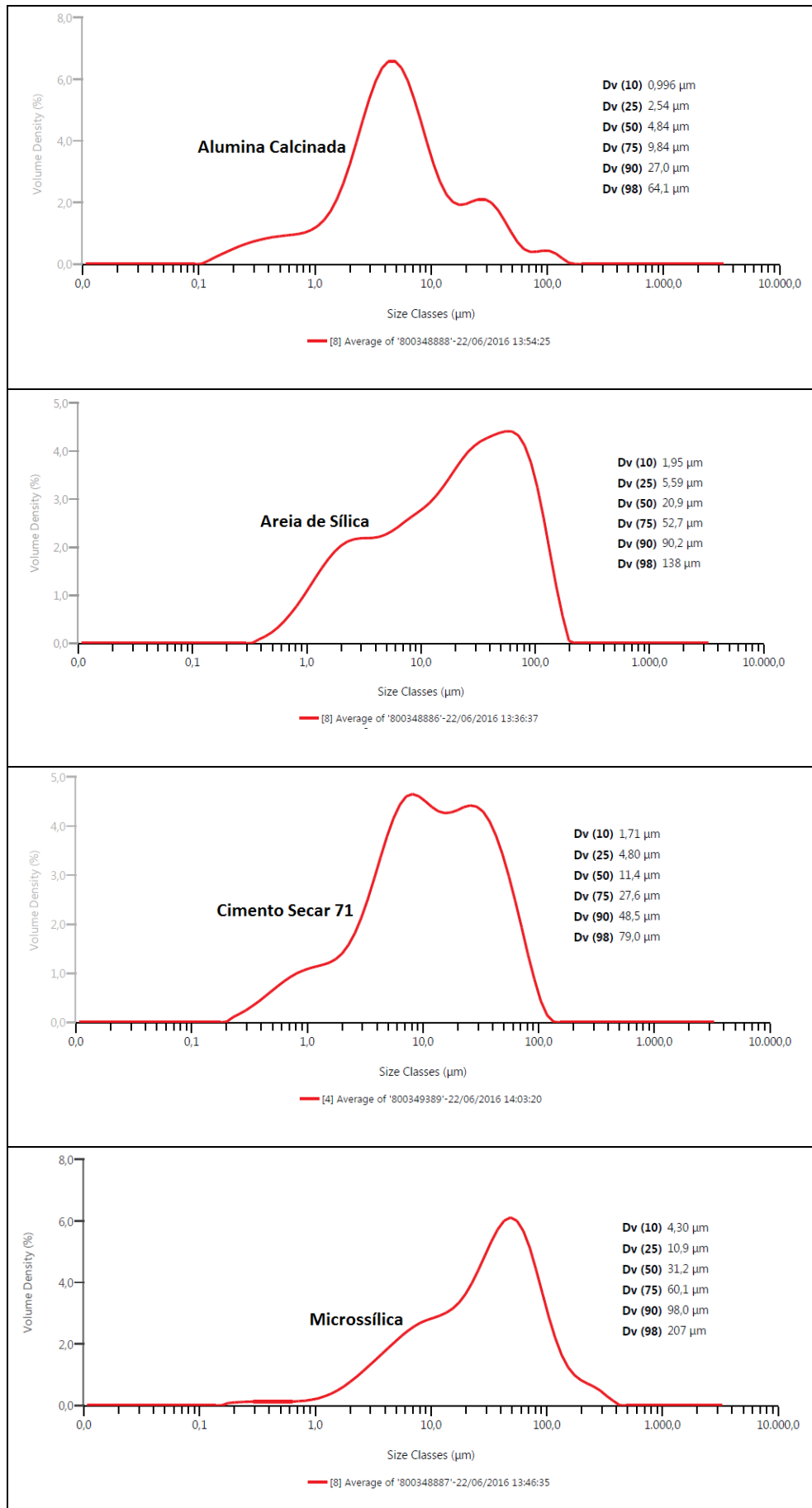


Figura 4.1 – Resultados de granulometria a laser das matérias-primas utilizadas neste estudo

Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) para as matérias-primas Chamote Rosa e Cimento Secar 71 (CAC) que possuem fases relevantes para a análise dos resultados, conforme apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3. Pode-se observar que o Chamote Rosa possui predominantemente mulita, fase que confere excelente resistência ao dano por choque térmico em concretos refratários (GEROTO *et al.*, 2000). O resultado de DRX do cimento utilizado é fundamental para compreender as reações que ocorrem com o mesmo durante o processo de hidratação, que é influenciado pela composição das fases presentes que irão reagir mais ou menos rapidamente e conferirá diferentes características reológicas e mecânicas.

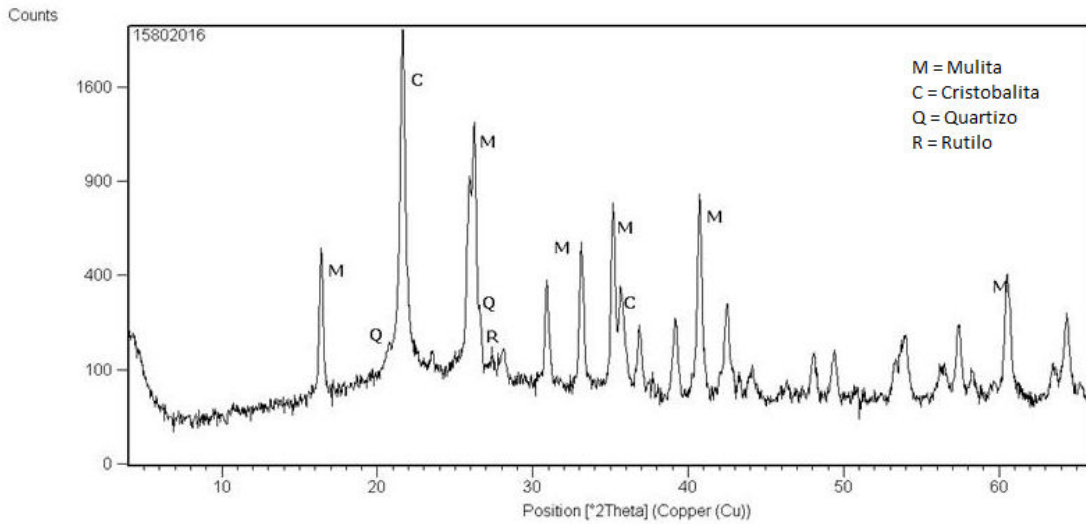


Figura 4.2 – Resultado do ensaio de DRX da fração > 212µm do chamote rosa

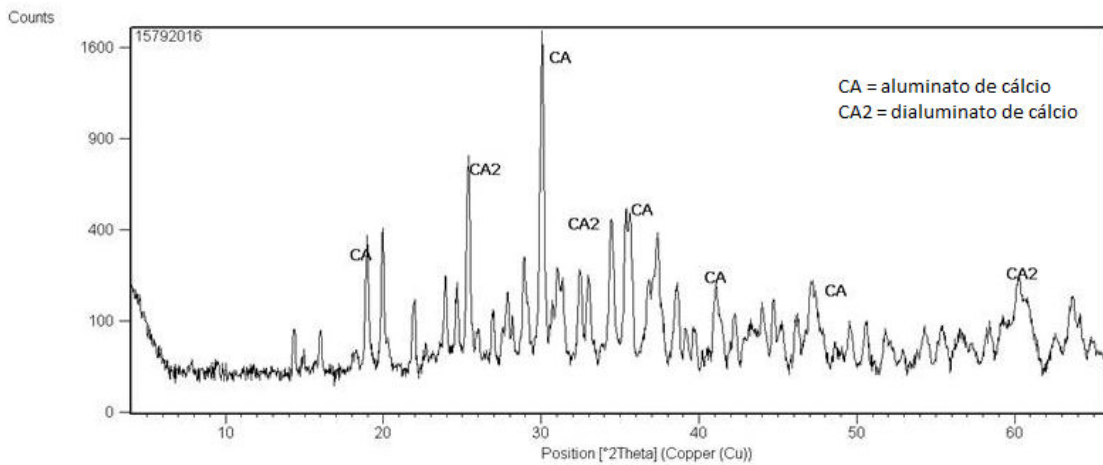


Figura 4.3 – Resultado do ensaio de DRX do CAC Secar 71

Segundo Parr *et al.* (1997), a reatividade é proporcional a quantidade de CaO presente no cimento, ou a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A). Dessa forma, pelo resultado de DRX e análise química (TABELA 4.1), pode-se afirmar que o cimento utilizado é de reatividade baixa, pois além de possuir apenas as fases CA e CA₂, apresenta razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 0,42 (29,43/70,03), conforme Figura 2.11 apresentada no capítulo 2.

4.2 Caracterização dos concretos

4.2.1 Caracterização química

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de análise química das quatro misturas realizadas neste trabalho.

Tabela 4.6 – Resultados de análise química das quatro misturas realizadas

	Vibrado		Projetável a úmido	
	Cimento	Síl. Coloidal	Cimento	Síl. Coloidal
Al₂O₃	29,9	28,1	30,5	29
SiO₂	40,2	45,1	39,7	44,3
SiC	25,3	23,7	24,8	23,5
CaO	1,9	0	2	0,1
MgO	0,2	0,3	0,1	0,2
Fe₂O₃	0,9	1	1,1	1,1
TiO₂	1,1	1,3	1,4	1,4
outros*	0,6	0,5	0,4	0,4

*soma dos compostos ($\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{ZrO}_2$)

Há diferença nas composições de SiO₂ existentes nos concretos com CAC e SC, independente da forma de aplicação (vibrado ou projetado a úmido). Essa diferença deve-se a incorporação de sílica proveniente da sílica coloidal e do chamote rosa na fração mais fina (< 212 µm) que substituiu parte do cimento aluminoso que possui apenas traços de sílica (0,25%), conforme Tabelas 3.2 e 4.1. Como esperado, as misturas com o ligante CAC apresentaram teores

superiores de Al_2O_3 e CaO , devido ao fato desse ligante possuir em sua composição Al_2O_3 igual a 70,0% e CaO próximo a 29,4%, conforme mostrado na Tabela 4.1.

Apesar do concreto refratário poder ser classificado segundo sua composição química, e essa também fornecer uma idéia geral sobre suas propriedades e refratariedade, não é correto comparar concretos de diferentes fornecedores simplesmente com base em sua composição a partir da análise das Fichas de Dados Técnicos (FDTs) dos produtos, como é feito frequentemente por usuários em plantas de cimento. Duarte (2005) corrobora com essa idéia, informando que a composição química não é isoladamente o fator mais importante na escolha de um refratário, pois produtos com praticamente a mesma composição química podem apresentar desempenhos completamente diferentes, ainda que sob as mesmas condições operacionais. A análise química, em si, não permite avaliar propriedades fundamentais que determinarão o sucesso de um concreto refratário utilizado na indústria cimenteira, tais como: estabilidade volumétrica em altas temperaturas, capacidade para suportar solicitações mecânicas, choque térmico, ataque de álcalis ou resistência à erosão.

De acordo com Fernandes (2012), os componentes minoritários presentes nos refratários são, em muitos casos, os fatores que mais influenciam na durabilidade dos refratários, apesar de muitas vezes serem ignorados.

4.2.2 Fluidiez e tempo de pega

A Figura 4.4 mostra imagens do ensaio de fluidez (após 15 golpes) realizado para as misturas vibradas para os dois sistemas ligantes estudados, já a Tabela 4.7 apresenta os resultados dos ensaios de fluidez (após 15 batidas) e tempo de pega.

Observa-se que tanto a fluidez quanto o tempo de pega do sistema SC foram ligeiramente inferiores ao CAC. Contribui para tal resultado o fato do sistema SC demandar 0,43% menos água que o sistema CAC, conforme exposto na Tabela 3.1, possuir maior viscosidade quando comparada à viscosidade da água e iniciar sua gelificação durante o processo de mistura. A maior área superficial da SC também pode ter interferido neste resultado, pois enquanto o cimento de aluminato de cálcio utilizado nesse trabalho apresenta uma área superficial de 0,83

m^2/g , a sílica coloidal apresenta um valor consideravelmente superior ($220 m^2/g$) (TABELA 4.2). Ismael (2006) também constatou em seu trabalho que a utilização de sílica coloidal como ligante em sistema vibrado produz concretos com menor fluidez se comparado aos concretos que utilizam CAC.

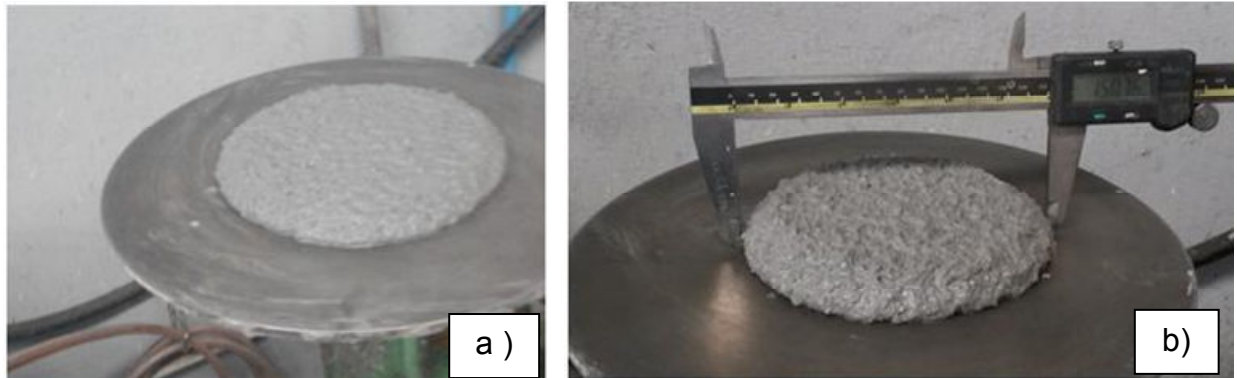


Figura 4.4 - Ensaio de fluidez após 15 batidas para as misturas vibradas: a) sistema CAC, e b) sistema SC

Tabela 4.7 - Resultados do ensaio de fluidez após 15 batidas e tempo de pega para as duas misturas vibradas

Mistura	Fluidez 15 batidas (mm)	Tempo de pega inicial (min)
V-CAC	167	95
V-SC	151	70

Pesquisas de Magliano (2009) demonstraram que a fluidez de sistemas SC diminui com o aumento da reatividade da sílica coloidal. Segundo o mesmo autor são dois os fatores responsáveis pela reatividade das suspensões; tamanho médio de partícula, sendo este o fator principal, e a concentração de sólidos. Suspensões de menor tamanho de partícula e maior teor de sólidos são mais reativas e exibem menor fluidez.

A experiência prática, associada a observações durante aplicações em campo nas indústrias cimenteiras, tem mostrado que concretos refratários que apresentam fluidez (15 batidas) entre 140 e 180 mm apresentam comportamento adequado para aplicação por vibração. Quanto ao tempo de pega, o intervalo ideal para atender as necessidades de campo garantindo uma boa

aplicação é TPI (tempo de pega inicial) > 30 minutos, e TPF (tempo de pega final) < 8 h. Tempos de pega superiores poderão atrasar a retirada das formas e conseqüentemente a aplicação do revestimento como um todo, reduzindo, dessa forma, a disponibilidade dos equipamentos. Já tempos de pega inferiores a esse intervalo poderão prejudicar ou, até mesmo, inviabilizar a aplicação do concreto devido a redução da trabalhabilidade, provocando entupimento do sistema em caso de concreto projetável, além de apresentar laminações entre camadas aplicadas, pois as reações de endurecimento da última camada aplicada iniciarão antes da próxima camada a ser aplicada, formando descontinuidades chamadas de juntas frias (união e/ou coalescência entre as camadas de concreto aplicadas em misturas sucessivas). Esse tipo de defeito irá influenciar negativamente no desempenho do concreto, pois além de degradar suas propriedades mecânicas permite a penetração de gases para o interior do revestimento favorecendo o ataque químico e a formação de compostos que promovem o colapso do mesmo por termo-clase estrutural.

A Figura 4.5 mostra o ensaio de fluidez livre realizado para as misturas projetáveis a úmido para os dois sistemas ligantes estudados, CAC e SC. Já a Tabela 4.8 apresenta os resultados dos ensaios de fluência livre e tempo de pega.

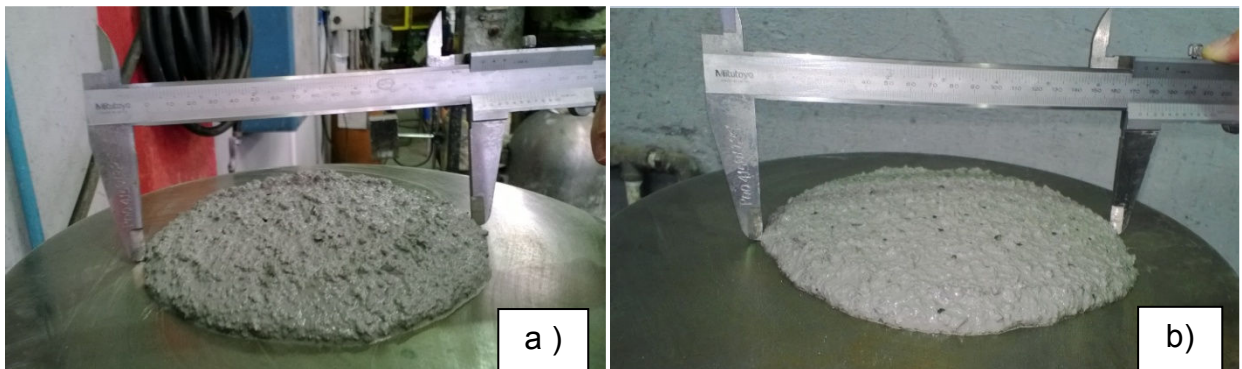


Figura 4.5 - Ensaio de Fluência Livre para as misturas projetáveis: a) sistema CAC, e b) sistema SC

Tabela 4.8 - Ensaio de fluência livre e tempo de pega para as duas misturas projetáveis

Mistura	Fluência Livre (mm)	Tempo de pega inicial (min)
P-CAC	167	35
P-SC	174	125

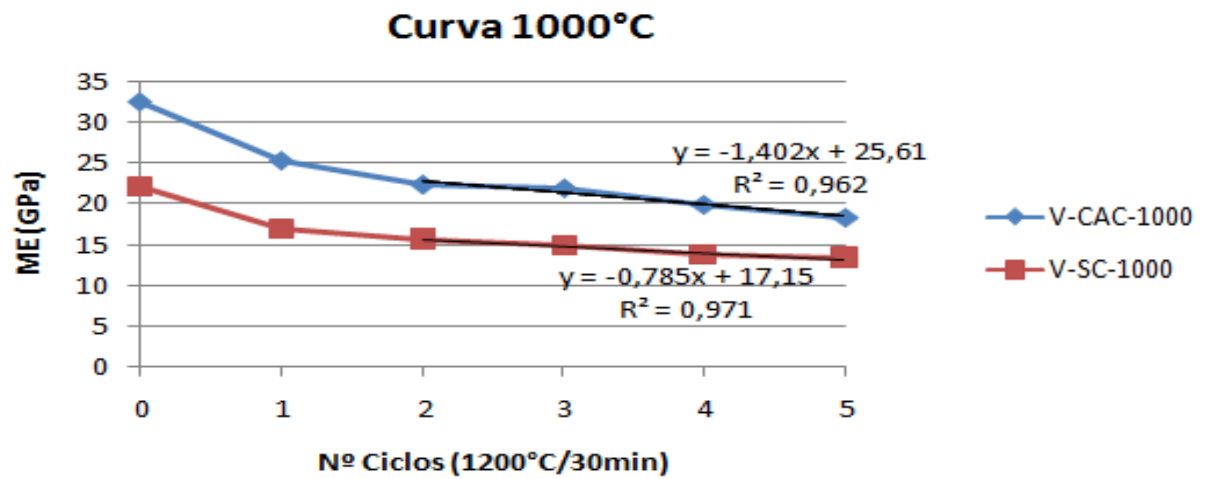
Conforme exposto na Tabela 3.1, a mistura projetável com SC (7,23%-p) demandou maior quantidade de água do que a mistura com CAC (7,10%-p) o que pode justificar sua fluência livre ligeiramente superior. Quanto ao tempo de pega, os valores encontrados para os dois ligantes estão acima do limite de início de pega esperado (> 30 min), sendo ambos adequados para atender as necessidades de aplicação e a urgência do cliente em retornar à operação. O tempo de pega de qualquer um dos ligantes pode ser intencionalmente ajustado conforme demanda de campo através da dosagem de aditivos aceleradores ou retardadores de pega. Um dos fatores que mais influencia no tempo de pega é a temperatura do material que está sendo aplicado. Quanto maior essa temperatura, menor o tempo de pega.

4.3 Resistência ao choque térmico

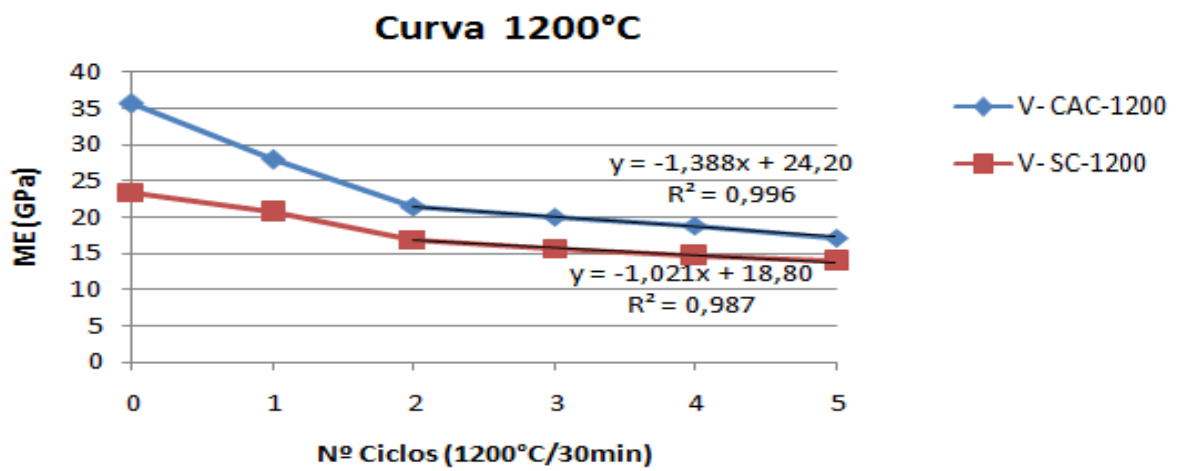
A medida do módulo de elasticidade (ME) de um material é comumente utilizada para avaliação de sua integridade estrutural. Esta medida pode indicar o grau de ligação, empacotamento e a presença de defeitos na microestrutura, tais como: poros, micro trincas e laminações.

Conforme citado anteriormente, neste trabalho a resistência ao choque térmico (RCT) foi determinada através do gráfico módulo de elasticidade residual após cinco ciclos de choque térmico. Como mostrado nos gráficos das Figuras 4.6 e 4.7, após o segundo ciclo, a perda de módulo elástico passa a ser praticamente linear. Assim, foi possível estimar o número de ciclos que o material pode suportar até que se atinja módulo elástico igual a zero através de uma extrapolação da linha de tendência. A redução do valor do ME após cada ciclo térmico corresponde ao dano causado no material pela formação e propagação de trincas em sua microestrutura.

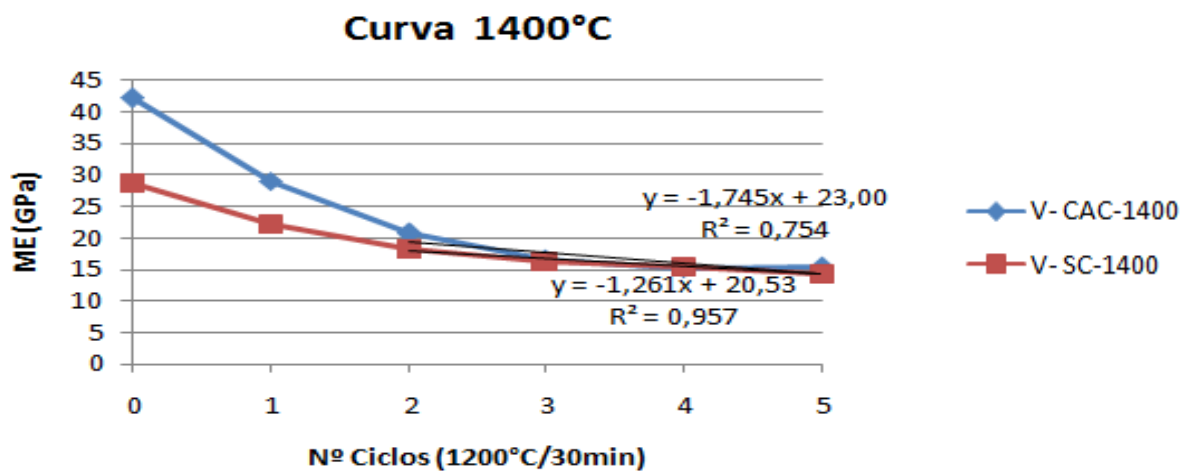
As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam uma comparação quanto a resistência ao dano por choque térmico entre sistemas vibrados e projetáveis a úmido, respectivamente, contendo sílica coloidal (SC) ou cimento de aluminato de cálcio (CAC) como agentes ligantes para os tratamentos térmicos de 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C.



a)



b)



c)

Figura 4.6 – Sistemas vibrados - ME dos concretos SC e CAC em função do número de ciclos de choque térmico Análise de resistência ao dano por choque térmico após curva de a) 1000°C b) 1200°C e c) 1400°C

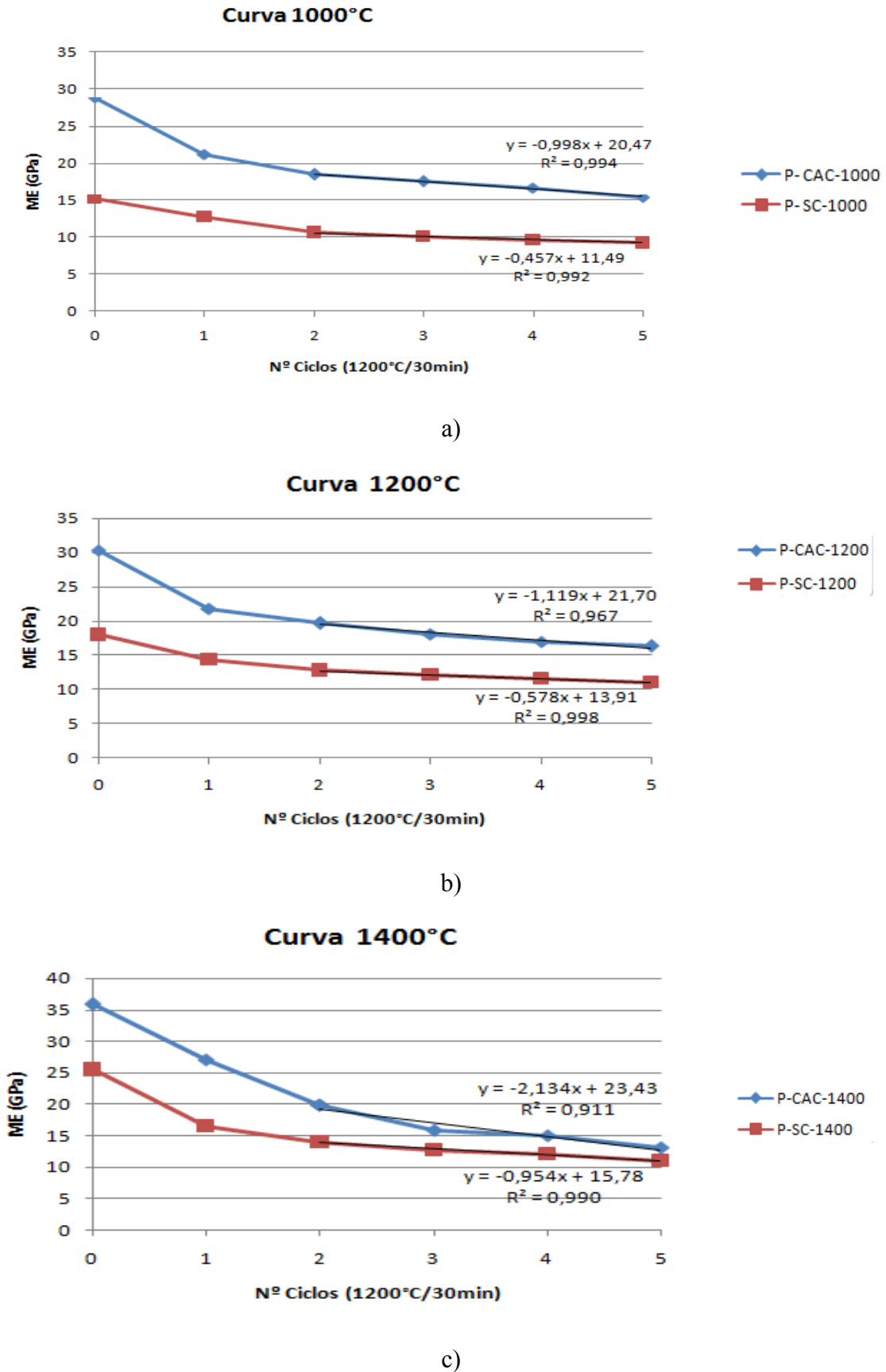


Figura 4.7 – Sistemas projetáveis - ME dos concretos SC e CAC em função do número de ciclos de choque térmico. Análise de resistência ao dano por choque térmico após curva de a) 1000°C b) 1200°C e c) 1400°C

Pela análise dos gráficos das Figuras 4.6 e 4.7, observa-se que para todas as curvas (1000 °C, 1200 °C e 1400 °C) o sistema CAC possui módulo elástico inicial muito superior ao sistema SC. Comparando-se os valores de ME inicial da Figura 4.6, referentes aos sistemas vibrados, com os da Figura 4.7, referentes aos sistemas projetáveis, observa-se também que os valores destes são bem inferiores.

Segundo Duarte (2000), a resistência ao choque térmico é tanto maior quanto menor for seu módulo elástico uma vez que uma estrutura menos rígida é capaz de absorver melhor as tensões mecânicas geradas no material refratário devido ao gradiente de temperatura, não dissipando esta energia na forma de trincas. Dessa forma, os resultados revelam que os sistemas com CAC são menos resistentes ao dano por choque térmico quando comparados ao sistema SC, assim como sistemas projetáveis a úmido são mais resistentes a esse mecanismo de desgaste quando comparados aos sistemas vibrados.

Como dito anteriormente, após o segundo ciclo de choque térmico a perda de módulo elástico passa a ser praticamente linear, assim através da extrapolação da equação da linha de tendência é possível estimar o número de ciclos que o material suportaria até que se atinja módulo elástico igual a zero. Através das equações das Figuras 4.6 e 4.7 para cada curva (1000°C, 1200°C e 1400°C) estimou-se o número de ciclos de choque térmico que cada sistema ligante (SC e CAC) resistiria segundo a forma de aplicação (vibrado e projetável). Os resultados estão resumidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados de RCT de diferentes curvas para os ligantes CAC e SC

Aplicação	Ligante	Curvas		
		1000°C	1200°C	1400°C
Vibrado	SC	22 ciclos	18 ciclos	16 ciclos
	CAC	18 ciclos	17 ciclos	13 ciclos
Projetável	SC	25 ciclos	24 ciclos	17 ciclos
	CAC	21 ciclos	19 ciclos	11 ciclos

Os resultados da Tabela 4.9 corroboram com as análises feitas anteriormente mostrando que concretos a base de SC resistem melhor ao dano por choque térmico quando comparados aos

concretos a base de CAC, tanto para os sistemas vibrados quanto para os projetáveis. De forma geral, os resultados também revelam que os sistemas projetáveis resistem a maior número de ciclos do que os sistemas vibrados, e que a RCT, tanto para sistemas CAC quanto SC, reduz com o aumento da temperatura de queima.

Para uma melhor análise do dano estrutural das amostras para os sistemas vibrados e projetáveis foram elaborados os gráficos das Figuras 4.8 e 4.9 que apresentam a queda percentual de ME em função do número de ciclos. A Tabela 4.10 apresenta uma comparação sobre a queda percentual das diferentes misturas em relação ao estágio inicial e o quinto ciclo de choque térmico para todos os sistemas estudados.

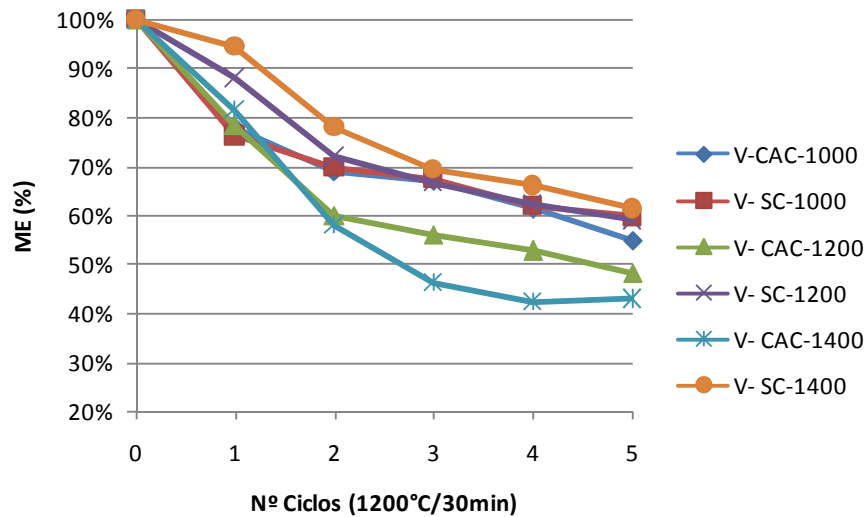


Figura 4.8 – Sistemas vibrados: Perda percentual do módulo elástico dos concretos SC e CAC em função número de ciclos de choque térmico

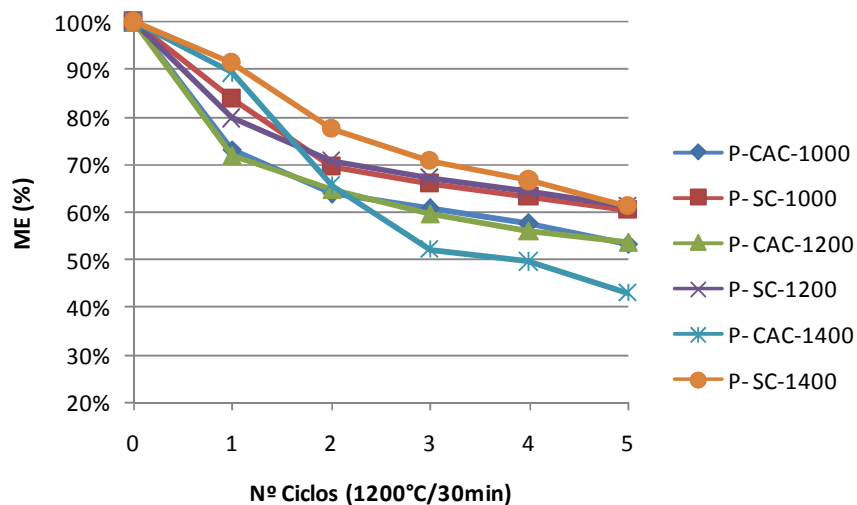


Figura 4.9 – Sistemas projetáveis a úmido: Perda percentual do módulo elástico dos concretos SC e CAC em função do número de ciclos de choque térmico

Tabela 4.10 – Comparação da queda percentual das diferentes misturas após 5 ciclos de choque térmico

Aplicação	Ligante	Curvas		
		1000 °C	1200 °C	1400 °C
Vibrado	SC	40%	41%	50%
	CAC	44%	52%	64%
Projetável	SC	39%	39%	57%
	CAC	47%	46%	64%

A comparação entre os sistemas CAC e SC pelas Figuras 4.8 e 4.9 e Tabela 4.10 demonstra que o sistema com SC obteve desempenho significativamente superior quanto a RCT, apresentando queda percentual de ME consideravelmente inferior ao sistema com CAC após consecutivos ciclos térmicos, tanto para os sistemas vibrados quanto projetáveis.

A partir do gráfico da Figura 4.10 é possível fazer uma correlação entre o módulo elástico inicial (ME), a porosidade aparente (PA) e resistência à compressão à temperatura ambiente (RCTA) dos sistemas vibrados e projetáveis quanto a resistência ao dano por choque térmico.

De acordo com Cunha-Duncan *et al.* (2003), a resistência ao choque térmico é inversamente proporcional ao quadrado da resistência mecânica do material. Refratários de alta resistência mecânica são mais susceptíveis ao dano por choque térmico. Pela análise do gráfico da Figura 4.10, observa-se que os sistemas projetáveis, como esperado, apresentaram superior porosidade aparente devido a maior quantidade de água adicionada durante o processo de mistura para se obter a consistência ideal para aplicação, gerando, conseqüentemente, uma menor resistência mecânica, e, dessa forma, superior RCT.

Afirmções de Banerjee (1998) também corroboram com os resultados encontrados nesse estudo. Segundo o autor, a maior viscosidade da sílica coloidal, comparada com a viscosidade da água, mantém as partículas mais afastadas o que gera maior porosidade e permeabilidade a baixas temperaturas, acelerando e facilitando a secagem. Essa maior viscosidade gera estreitos canais entre as partículas reduzindo seu módulo elástico e, conseqüentemente, aumentando sua resistência ao choque térmico.

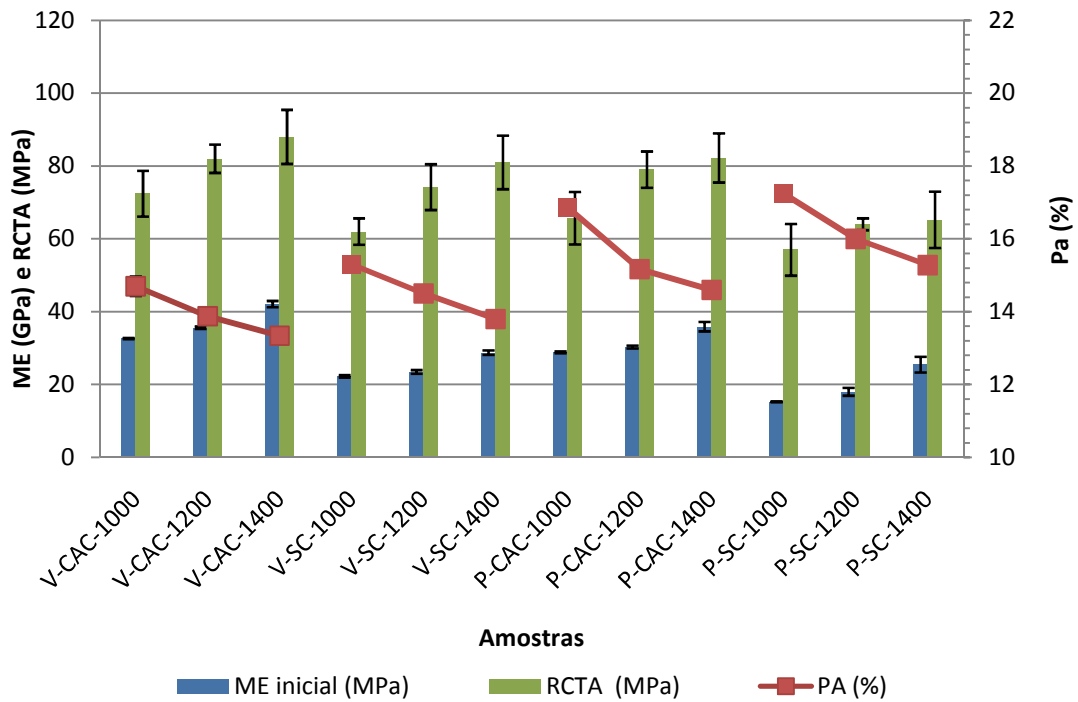


Figura 4.10 – Correlação entre o ME inicial, PA e RCTA dos sistemas vibrados e projetáveis

Segundo Geroto *et al.* (2000) e Banerjee (1998), concretos refratários que utilizam sílica coloidal como ligante possuem melhor resistência ao dano por choque térmico devido à formação de mulita *in situ*. Estudos realizados por Magliano (2009) também mostraram que concretos com sílica coloidal apresentam superior RCT quando comparados ao sistema de referência (CAC). Nesse estudo o resultado foi atribuído a elevada reatividade das nanopartículas de SiO_2 , resultando em maior mulitização no sistema, o que o torna mais resistente ao choque térmico.

No presente estudo, com o intuito de avaliar a formação de mulita *in situ* nos diferentes sistemas ligantes de acordo com a temperatura de queima, o percentual de fase mulita dos sistemas projetáveis foi determinado utilizando-se DRX (FIGURAS 4.11 e 4.12).

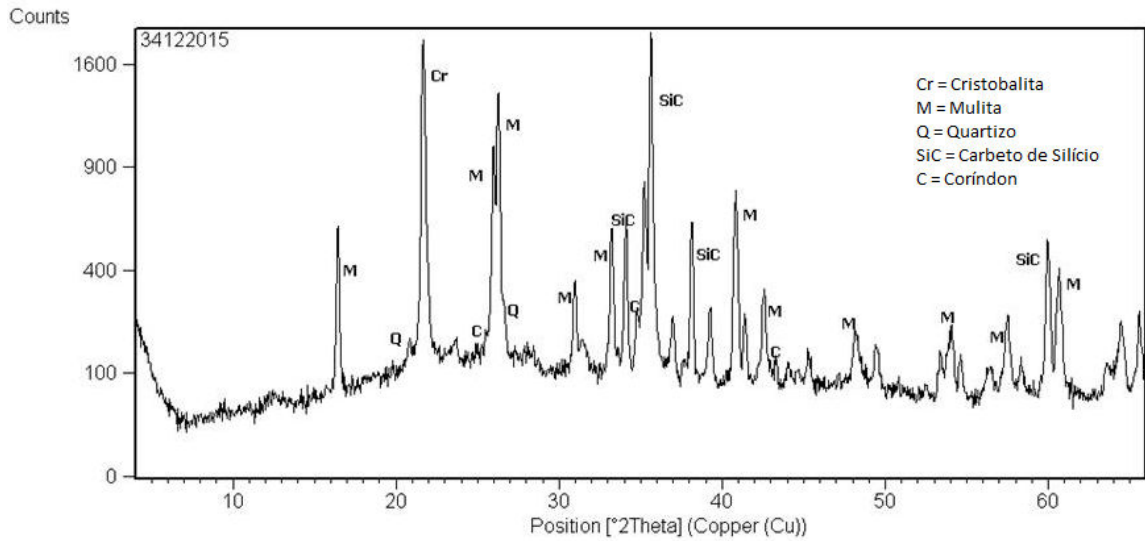


Figura 4.11 – Resultado do ensaio de DRX da amostra V-CAC-1400

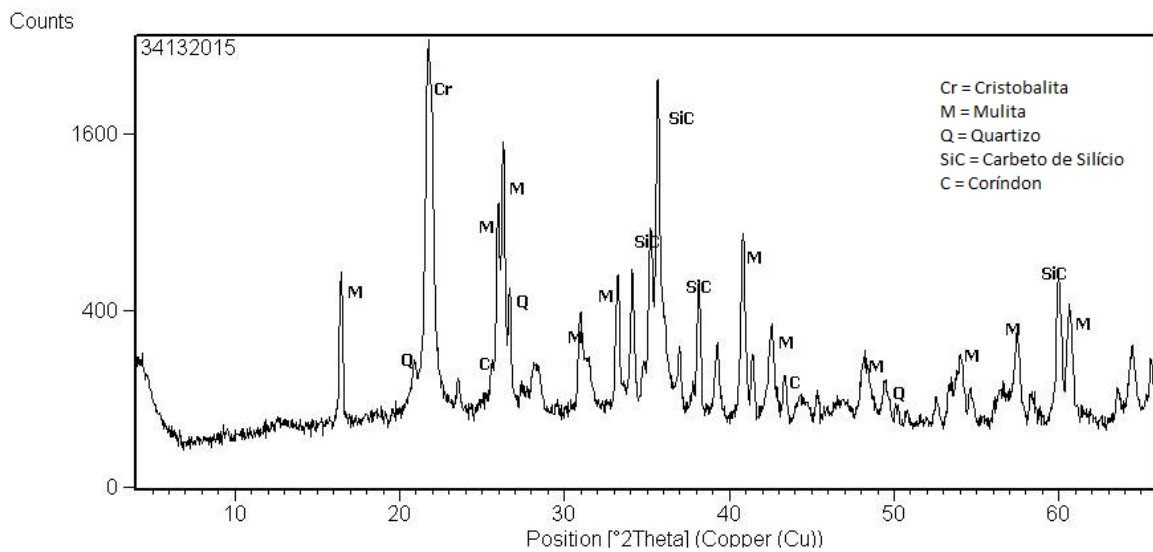


Figura 4.12 – Resultado do ensaio de DRX da amostra V-SC-1400

Conforme pode ser visto na Tabela 4.11, não é possível afirmar que os sistemas com SC apresentaram maior percentual de formação da fase mulita comparados aos sistemas com CAC, apesar de os valores com sílica coloidal serem ligeiramente superiores. Esses resultados podem ser atribuídos a pelo menos um dos seguintes fatos relatados abaixo:

- a matéria-prima presente em maior quantidade em todas as composições desse estudo foi o chamote rosa (51%), que já possui uma grande quantidade de mulita pré-

formada, conforme Figura 4.2. Esse fato dificulta a análise quantitativa da mulita formada *in situ* durante os tratamentos térmicos realizados no estudo.

- a formação de mulita não era esperada somente para a composição com SC. O material com CAC também possui 7% de sílica ultrafina (microsilica), que certamente também causou formação de mulita *in situ* durante os tratamentos térmicos;
- a sílica adicional proveniente da solução de SC é de somente 4%. Segundo Gerotto (2000), 4% é a quantidade mínima de sílica coloidal a ser inserida em composições silico aluminosas para que a mulitização seja efetiva. Este pequeno teor pode não ter sido suficiente para causar uma formação de mulita adicional detectável pela técnica de DRX.

Tabela 4.11– Percentual de fase mulita dos sistemas projetáveis nos diferentes sistemas ligantes nas diferentes temperaturas de queima

Amostra	Fase mulita (%)
P-CAC-1000	18
P-CAC-1200	20
P-CAC-1400	29
P-SC-1000	18
P-SC-1200	21
P-SC-1400	30

A Tabela 4.11 apresenta uma estimativa da quantidade de mulita presente em cada sistema ligante após diferentes tratamentos térmicos. Como era esperado, quanto maior a temperatura de queima maior a proporção de formação de mulita, tanto para o sistema CAC quanto para o sistema SC, sabendo-se que parte desta mulita já advém do chamote rosa, conforme já mencionado.

Os difratogramas com os resultados de DRX das Figuras 4.11 e 4.12 confirmam a similaridade quanto a presença de mulita nos dois sistemas ligantes, SC e CAC, a 1400 °C.

4.4 Resistência à erosão

Os concretos refratários utilizados na indústria do cimento são muitas vezes submetidos a impactos provocados por pedaços de materiais pesados presentes durante o coprocessamento e pela projeção direta de pós erosivos em alta velocidade no cabeçote, queimador e torre de ciclones. Nestas regiões é importante instalar um material que possa resistir a esse constante mecanismo de desgaste por longos períodos de tempo sem uma significativa redução na espessura do revestimento, evitando, dessa forma, a interrupção do processo de produção para eventuais reparos não programados. Infelizmente, após uma criteriosa revisão bibliográfica, foi possível observar que são raros os trabalhos científicos relacionados especificamente a esse mecanismo de desgaste em concretos refratários na indústria do cimento, apesar de sua grande relevância.

A Figura 4.13 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à erosão e resistência a flexão a temperatura ambiente (RFTA) para as misturas com cimento de aluminato de cálcio, vibrado e projetável a úmido.

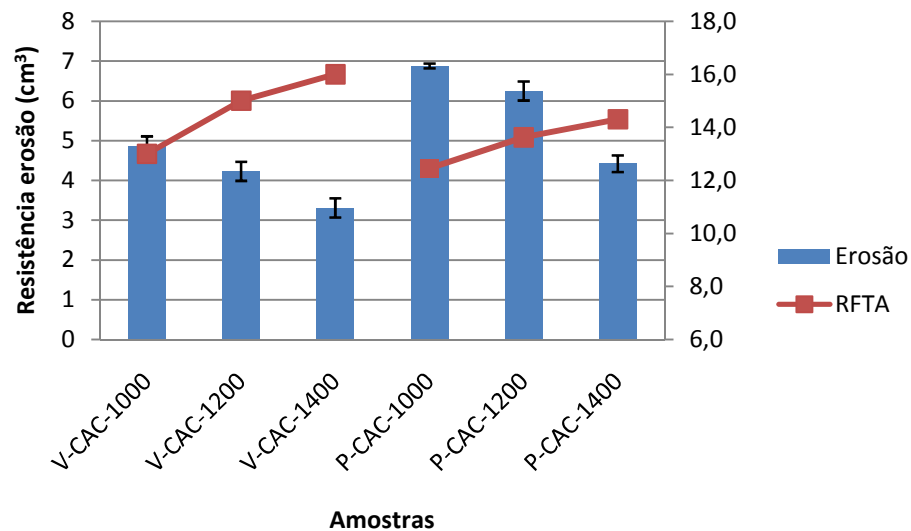


Figura 4.13 - Resultado dos ensaios de resistência à erosão e RFTA para as misturas com CAC, vibrado e projetável

Notou-se um maior desgaste erosivo do sistema projetável, comparado ao sistema vibrado, e uma clara correlação da resistência à erosão com a RFTA. Observou-se que, independente da forma de aplicação, vibrado ou projetável, a resistência ao desgaste erosivo aumentou com o aumento da temperatura de queima, assim como a resistência mecânica. Esses resultados corroboram com Duarte (2005), que afirma que os materiais mais resistentes mecanicamente são, em geral, os que apresentam as maiores resistências à erosão, e que para se obter essa propriedade, os refratários precisam ser mecanicamente fortes e bem ligados. Resultados similares foram encontrados para as misturas com sílica coloidal, conforme Figura 4.14.

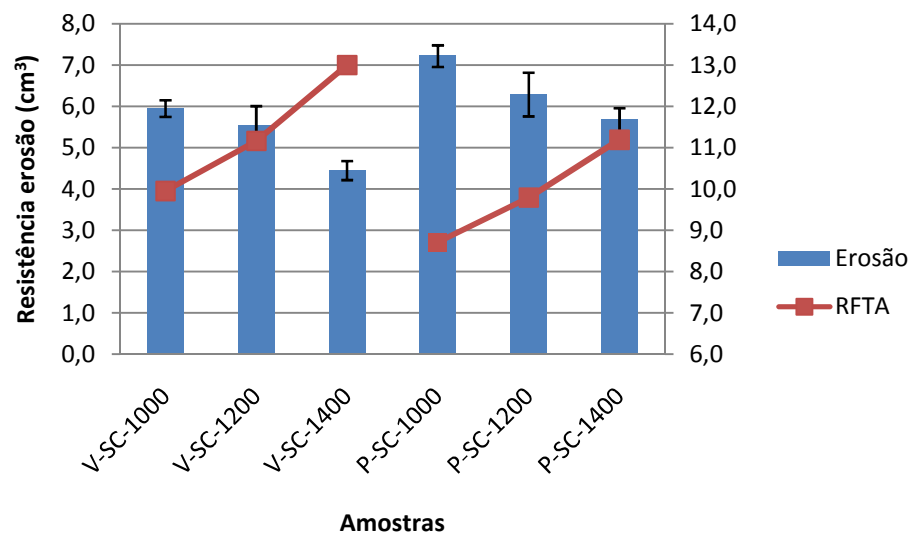


Figura 4.14 - Resultado dos ensaios de resistência à erosão e RFTA para as misturas com SC, vibrado e projetável

Com o objetivo de comparar a resistência ao dano por erosão entre os sistemas ligantes SC e CAC, elaborou-se o gráfico da Figura 4.15, para sistemas vibrados, e o da Figura 4.16 para sistemas projetáveis a úmido. Como verifica-se nos gráficos, os resultados evidenciam que o sistema ligante SC apresentou inferior resistência ao dano por erosão quando comparado ao ligante CAC. Esse comportamento pode ser atribuído a maior porosidade apresentada pelos sistemas com sílica coloidal. Quanto a forma de aplicação, os sistemas projetáveis, como esperado, apresentaram superior porosidade aparente devido a maior quantidade de água adicionada durante o processo de mistura, gerando conseqüentemente uma menor resistência mecânica e, dessa forma, inferior resistência a erosão.

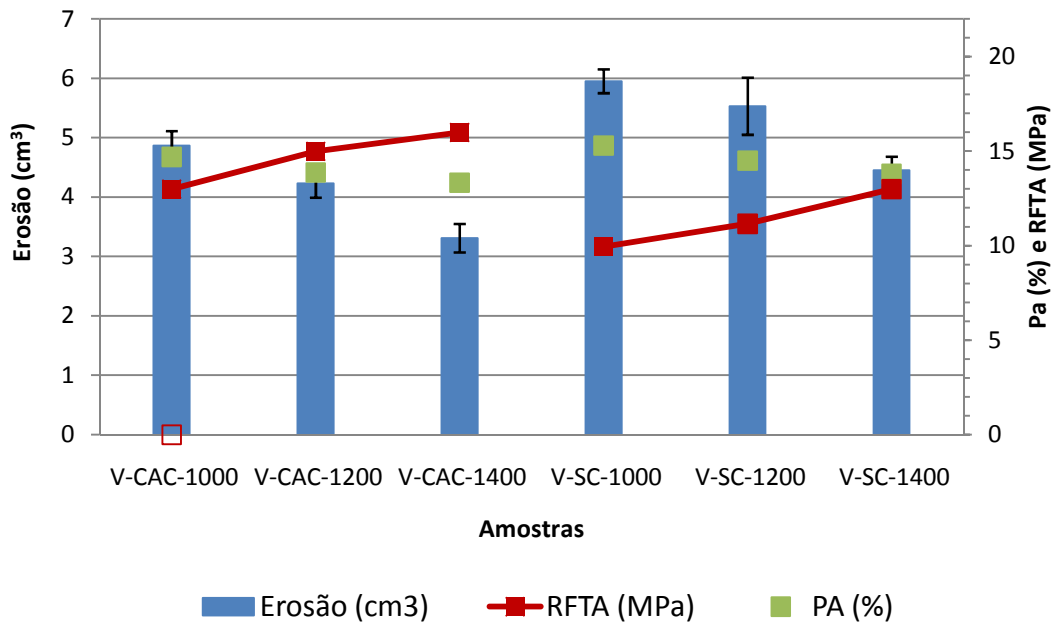


Figura 4.15 - Resultados dos ensaios de PA, RFTA e resistência à erosão para sistemas vibrados

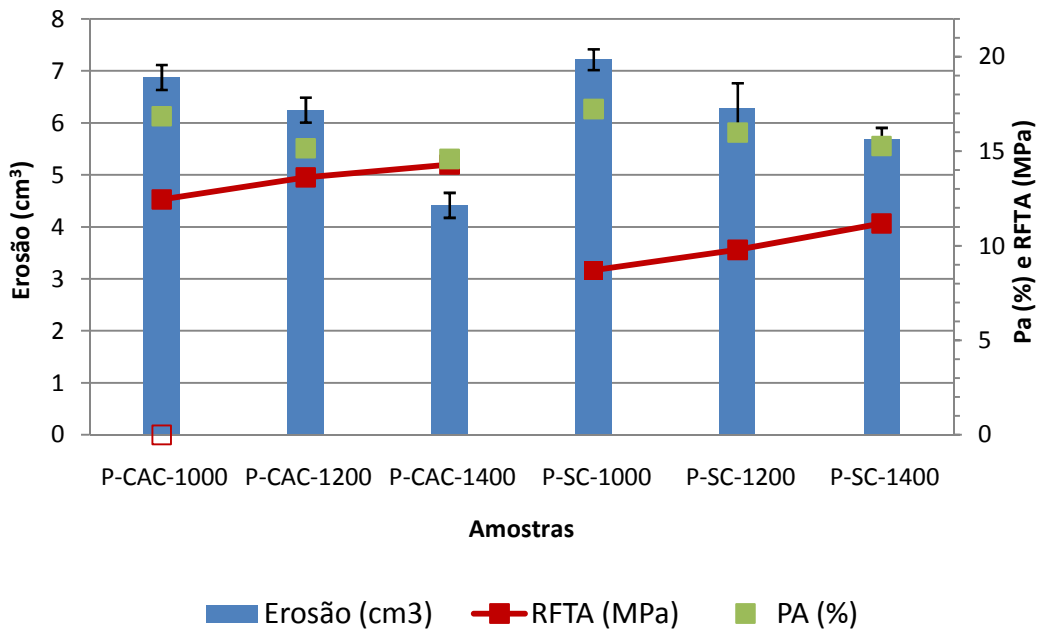
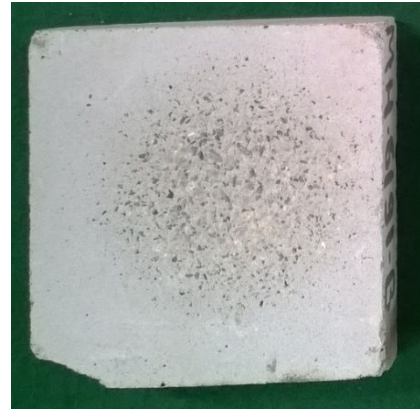
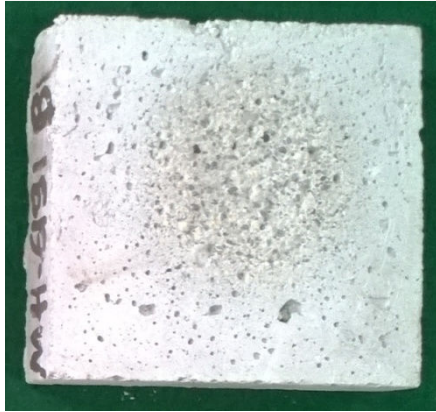


Figura 4.16 - Resultados dos ensaios de PA, RFTA e resistência à erosão para sistemas projetáveis

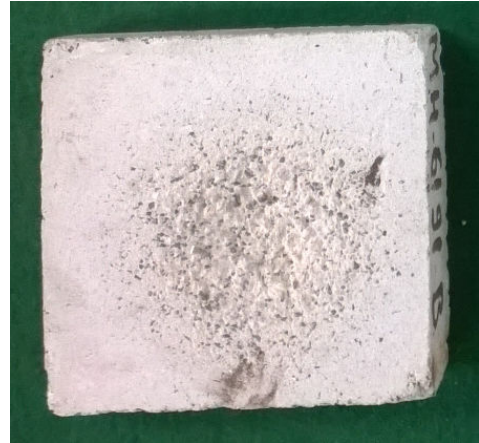
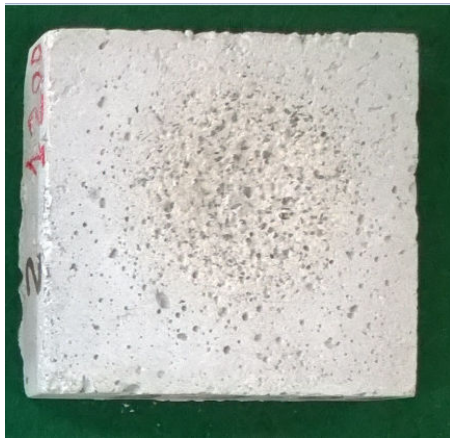
A Figura 4.17 apresenta fotos dos corpos de prova do sistema projetável a úmido submetidas ao ensaio de erosão e mostra que, diferentemente do desgaste por abrasão, no qual um corpo sólido é friccionado paralelamente contra a superfície do material solicitado desgastando a sua superfície como um todo, quando se trata de desgaste por erosão as partículas atingem regiões pontuais do concreto e a sua superfície não é desgastada uniformemente. Observa-se que a erosão ocorre predominantemente sobre a matriz do concreto, deixando expostos os agregados que possuem maior dureza. O fato de todas as formulações possuírem aproximadamente 25% do agregado SiC em sua composição contribuiu para apresentarem boa resistência ao desgaste por erosão.

De acordo com Wiederhorn (1997), quando há desgaste simultâneo por erosão e choque térmico, o desgaste por erosão é intensificado. Na maioria dos equipamentos do processo de fabricação de clínquer esses dois mecanismos ocorrem simultaneamente, condições essas que dificilmente serão modificadas. Daí a importância pela busca de materiais que sejam resistentes a esses dois mecanismos de degradação refratária.

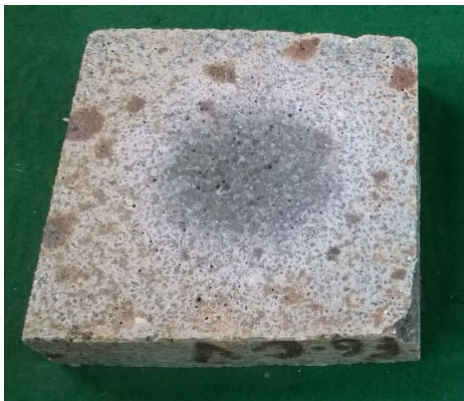
Dessa forma, embora as misturas com o ligante SC tenham se mostrado menos resistentes ao desgaste provocado no ensaio de erosão do que o ligante CAC, em campo, durante operação, essa diferença pode ser menos expressiva, ou até mesmo não existir, em função de sua melhor resistência ao dano por choque térmico. A mesma análise é válida para os concretos aplicados por projeção a úmido que apresentaram inferior resistência a erosão, comparados aos concretos vibrados, porém, menor susceptibilidade ao desgaste por choque térmico.



a)



b)



c)

Figura 4.17 – Corpos de prova pré-queimados a diferentes temperaturas (a) 1000°C/5h, (b) 1200°C/5h e (c) 1400°C/5h após ensaio de erosão do sistema projetável a úmido com ligante CAC (à esquerda) e SC (à direita)

4.5 Resistência ao ataque por álcalis

Todos os corpos de prova foram classificados de acordo com os critérios apresentados na Figura 3.16, e Quadro 4.1. O Quadro 4.2 mostra os resultados do teste de resistência ao ataque por álcalis (RAA) para os concretos CAC e SC, vibrado ou projetável. Os resultados mostram que os sistemas estudados apresentam excelente RAA (Grau 1), não apresentando trincas mesmo após o quinto ciclo de ataque por álcalis, confirmando a afirmação de Södje *et al.* (2013) que concretos silico-aluminosos contendo carbeto de silício (SiC), presente nas formulações deste trabalho (TABELA 3.2), apresentam alta resistência ao ataque de álcalis em temperaturas entre 900 °C e 1400 °C.

Segundo Södje *et al.* (2013), a adição de SiC reduz a sensibilidade dos compostos silico-aluminosos da matriz aos álcalis sem comprometer a estabilidade térmica do material, e promove a formação de uma camada de proteção amorfa/microcristalina altamente viscosa na superfície quente do revestimento, como pode ser observado pelo seu aspecto brilhante apresentado nas fotos da Figura 4.18. Além disso, os álcalis atuam como agentes de nucleação e aceleram a formação dessa camada de selagem que funciona como barreira permanente contra o processo de infiltração e ataque de voláteis na estrutura do refratário.

Quadro 4.1 – Graus de dano ao corpo de prova após um ciclo de ataque por álcalis

Grau 1	Corpo de prova inalterado
Grau 2	Levemente trincado (trincas menores que 1 mm)
Grau 3	Trincado (trincas entre 1 e 2 mm)
Grau 4	Severamente trincado (trincas maiores eu 2 mm)
Grau 5	Desintegrado (quebradiço, sem integridade física)

Quadro 4.2 – Resultados do ensaio de resistência ao ataque por álcalis

		1.000 °C		1.200°C		1.400°C	
		CAC	SC	CAC	SC	CAC	SC
VIBRADO	1° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
	2° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
	3° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
	4° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
	5° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
PROJETÁVEL	1° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
	2° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
	3° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
	4° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1
	5° CICLO	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1	GRAU 1

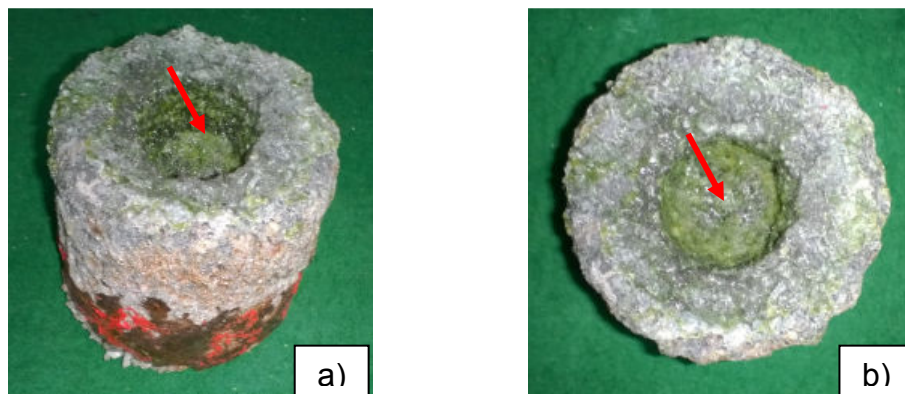


Figura 4.18 – Fotos ilustrando a formação de camada protetora vítrea, extremamente viscosa, nos CPs: a) V-CAC-1400 e b) P-CAC-1400

Apesar dos sistemas terem sido classificados como tendo excelente RAA, os CPs foram cortados longitudinalmente visando avaliar qualitativamente algum grau de infiltração por meio de manchas na estrutura, conforme Figura 4.19.






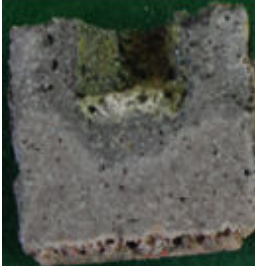




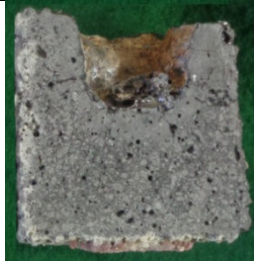
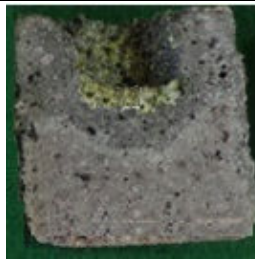
		Tratamento Térmico		
		1.000 °C	1.200 °C	1.400 °C
Concreto Vibrado	CAC			
	SC			
Concreto Projetável	CAC			
	SC			

Figura 4.19 – Fotos do resultado de resistência ao ataque de álcalis

Aparentemente, nenhum grau de infiltração foi evidenciado nos corpos de prova analisados, independente do tipo de ligante (CAC ou SC), e forma de aplicação (vibrado ou projetável), ainda que fosse razoável esperar que os sistemas projetáveis apresentassem superior grau de infiltração por possuírem maior porosidade. Os resultados sugerem que a camada vítrea se forma antes que uma possível infiltração ocorra.

4.6 Análise comparativa de desempenho

O gráfico da Figura 4.20 sumariza de forma qualitativa os resultados apresentados para cada mistura desse estudo quanto à resistência ao dano por choque térmico, erosão e ataque de álcalis. Para a elaboração desse gráfico classificou-se cada mistura considerando-se uma escala comparativa de 1 (pior) a 4 (melhor) para cada propriedade estudada.

A análise dessa figura deixa evidente que não há uma tecnologia superior a outra, que nenhum material irá combinar todas as propriedades necessárias para atender ao mesmo tempo todos os mecanismos de desgaste, equipamentos ou aplicação. Por esse motivo, o sucesso de cada tecnologia dependerá da sua correta especificação, considerando todas as variáveis e condições operacionais inerentes ao local de aplicação.

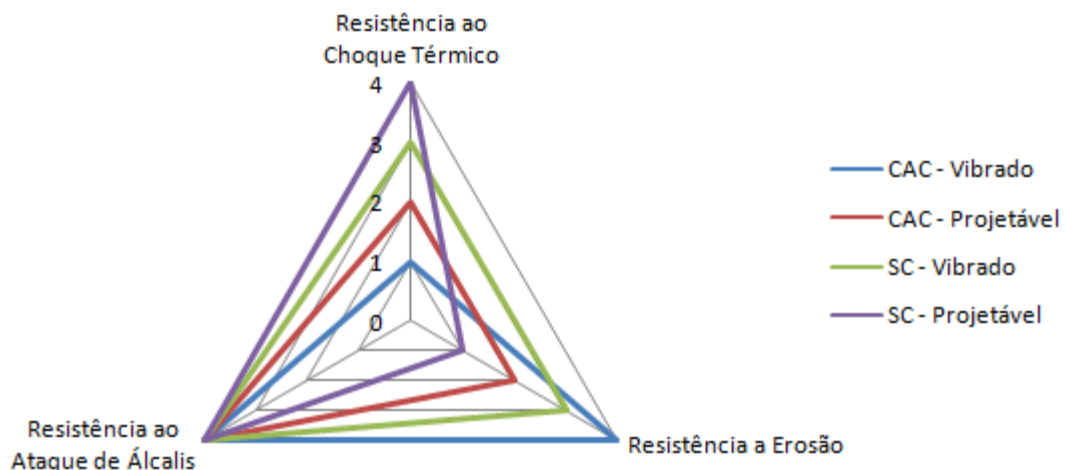


Figura 4.20 – Resultados qualitativos apresentados para cada mistura desse estudo quanto à RCT, erosão e ataque de álcalis

Os resultados encontrados nesse estudo ratificam a complexidade de se especificar um determinado concreto refratário para qualquer região de um equipamento do processo de produção de clínquer, pois deve-se considerar uma série de fatores incluindo a vida operacional planejada para o equipamento, o custo e qualidade do revestimento, parâmetros de projeto, forma de aplicação (vibrado ou projetável) considerando o tempo disponível, além de outras variáveis de processo. Dessa forma, vale enfatizar a importância do conhecimento

do processo de fabricação do cimento pelo profissional refratarista que especificará o material, além da compreensão de todos os mecanismos de desgaste do processo ao qual o produto a ser especificado estará submetido.

5

CONCLUSÕES

Os resultados de resistência ao dano por choque térmico revelaram que os sistemas com CAC são menos resistentes a esse mecanismo de desgaste quando comparados ao sistema SC, assim como sistemas projetáveis a úmido resistem melhor ao choque térmico quando comparados aos sistemas vibrados. A RCT, tanto para sistemas CAC quanto SC, reduz com o aumento da temperatura de queima. Essas conclusões foram obtidas a partir das análises comparativas dos resultados obtidos para a RCT e o módulo elástico inicial, a queda percentual do ME após consecutivos ciclos térmicos, a porosidade e a resistência mecânica das amostras. Confirmou-se que a resistência ao choque térmico é inversamente proporcional à resistência mecânica.

No presente trabalho, não foi possível afirmar, por meio dos resultados obtidos da DRX, que os sistemas com SC apresentaram maior percentual de formação da fase mulita comparados aos sistemas com CAC, o que corroboraria para justificar sua maior RCT.

Quanto aos resultados do teste de resistência ao ataque por álcalis (RAA), todos os concretos CAC e SC, vibrado ou projetável, foram classificados como Grau 1 (excelente RAA), não apresentando trincas mesmo após o quinto ciclo de ataque, confirmando que concretos silico-aluminosos contendo carbetos de silício (SiC) apresentam alta resistência ao ataque de álcalis em temperaturas entre 1000 °C e 1400 °C por reduzir a sensibilidade dos compostos silico-aluminosos da matriz aos álcalis, e promover a formação de uma camada de proteção amorfa/microcristalina altamente viscosa na superfície quente do concreto que funciona como barreira permanente contra o processo de infiltração e ataque de voláteis na estrutura do refratário.

Tanto para as misturas com sílica coloidal quanto com CAC, notou-se um maior desgaste erosivo do sistema projetável, comparado ao sistema vibrado. Os sistemas projetáveis, como esperado, apresentaram superior porosidade aparente devido a maior quantidade de água adicionada durante o processo de mistura, gerando, conseqüentemente, uma menor resistência mecânica, e, dessa forma, inferior resistência a erosão. Observou-se que, independente da forma de aplicação, vibrado ou projetável, a resistência ao desgaste erosivo aumentou com o aumento da temperatura de queima, assim como a resistência mecânica. Os resultados mostraram uma clara correlação da resistência à erosão com a RFTA, revelando que os materiais mais resistentes mecanicamente apresentam as maiores resistências à erosão.

O sistema ligante SC apresentou inferior resistência ao dano por erosão quando comparado ao ligante CAC. Esse comportamento pode ser atribuído a maior porosidade apresentada pelos sistemas com sílica coloidal. O fato de todas as formulações possuírem aproximadamente 25% do agregado SiC em sua composição contribuiu para apresentarem boa resistência ao desgaste por erosão, mesmo para o sistema ligante SC.

Embora os resultados de erosão encontrados para as misturas com o ligante SC tenham se mostrado inferiores ao ligante CAC, em campo, durante operação, essa diferença pode ser menos expressiva, ou até mesmo não existir, em função de sua melhor resistência ao dano por choque térmico, já que quando há desgaste simultâneo por erosão e choque térmico, o desgaste por erosão é intensificado. A mesma conclusão é válida para os concretos aplicados por projeção a úmido que apresentaram inferior resistência a erosão, comparados aos concretos vibrados, porém, menor susceptibilidade ao desgaste por choque térmico.

Ainda que os concretos contendo sílica coloidal tenham se mostrado promissores substitutos aos concretos refratários ligados com CAC, as conclusões desse estudo deixam evidente que não há uma tecnologia superior a outra e que nenhum material irá combinar todas as propriedades necessárias para atender ao mesmo tempo todos os mecanismos de desgaste, equipamentos ou aplicação. Por esse motivo, o sucesso de cada tecnologia dependerá da sua correta especificação, considerando todas as variáveis e condições operacionais inerentes ao local de aplicação. Dessa forma, vale enfatizar a importância do conhecimento do processo de fabricação de cimento pelo profissional refratarista que especificará o material, além da compreensão de todos os mecanismos de desgaste do equipamento ao qual o produto a ser especificado estará submetido.

6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das análises e conclusões obtidas para esta pesquisa, propõe-se os seguintes estudos complementares:

- Analisar o impacto de diferentes curvas de tratamento térmico (lenta, moderada e rápida) nas propriedades dos concretos refratários ligados a SC e CAC. Embora os resultados desse estudo tenham demonstrado que o concreto SC apresentam menor resistência a abrasão, a experiência prática tem mostrado que em equipamentos onde não é possível seguir uma curva controlada de secagem, como no resfriador e no cabeçote, o desempenho de concretos SC tem superado o dos concretos CAC.
- Avaliar as propriedades dos concretos refratários ligados a SC e CAC tratados termicamente entre temperaturas de 400 °C e 800 °C. Sabe-se que vários equipamentos presentes no processo de fabricação de clínquer operam nessa faixa de temperatura.
- Estudar as propriedades de concretos elaborados utilizando-se simultaneamente os dois ligantes (CAC e SC - tecnologia híbrida) em uma ampla faixa de temperaturas. Essa combinação de ligantes visaria otimizar as propriedades mecânicas.
- Avaliar o processo de infiltração de álcalis por microfotografia via MEV ou microscópio ótico, buscando revelar mais detalhes sobre esse processo.
- Avaliar o dano por erosão em temperaturas elevadas, já que esse é um dos principais mecanismos de degradação do revestimento refratário na indústria do cimento.

7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Disponível em: <
<http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland>
>, acesso em 20 dez. 2015.

ALSOP, P., A. The Cement Plant Operations Handbook: *The concise guide to cement manufacture*.
fourth Edition, International Cement Review, january, 2005

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 5732: *Cimento Portland
comum*. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 6220: *Materiais refratários
densos conformados — Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, porosidade
aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida*. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 6946: *Material refratário -
determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não
conformados*. São Paulo, 1994.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 8826: *Materiais refratários
— Terminologia*. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 10237: *Materiais refratários
- Classificação*. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 11222: *Materiais refratários
densos não-conformados - Determinação das resistências à flexão e à compressão à temperatura
ambiente*. Rio de Janeiro, 2010.

ASTM C401-91 - *Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995.

ASTM C704-07 - *Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room Temperature*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM C860-00 - *Standard Practice for Determining the Consistency of Refractory Castable Using the Ball-In-Hand Test*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

ASTM G 40-95 - *Standard Terminology Relating to Wear and Erosion*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012

ASU - ARIZONA STATE UNIVERSITY. *Permeability vs. Impermeability*. Disponível em: <<https://www.asu.edu/courses/gph111/Hydrology/HydrologyOutline.html>>. Acesso em: 08 nov. 2015.

BANERJEE, S. *Monolithic Refractories: A Comprehensive Handbook*. Singapore: World Scientific/The American Ceramic Society. 311p, 1998.

BANERJEE, S. Properties of Refractories In: SCHACHT, C. A. *Refractories Handbook*. Pennsylvania, U.S.A. Columbus Division, Battelle Memorial Institute and Department of Mechanical Engineering The Ohio State University Columbus, OhioEd. Marcel Dekker, Inc. New York Basel, Cap. 1, p 1-10, 2004.

BAXENDALE, S. Testing of Refractory Materials In: SCHACHT, C. A. *Refractories Handbook*. Pennsylvania, U.S.A. Columbus Division, Battelle Memorial Institute and Department of Mechanical Engineering The Ohio State University Columbus, OhioEd. Marcel Dekker, Inc. New York Basel, Cap. 16, p 435-475, 2004.

BELTRÃO, M. S. S., *Sinterização em estado sólido do carbetto de silício em presença de carbetto de boro, carbono e zircônia*. Dissertação (mestrado). Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2005.

BERGNA, H. E. Colloid chemistry of silica. In: BERGNA, H. E. (Ed.) *The Colloid Chemistry of silica*. Washington: American Chemical Society, p. 1-47, 1994.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. *Fratuira de Refratários*. Department of Metallurgical and Materials Engineering. The University of Alabama. Tuscaloosa, AL, USA. 2003.

DUARTE, A. K. *Encapsulamento Cerâmico de Resíduos de Materiais Refratários*. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 222p, 2005.

DUARTE, A. K. Propriedades dos Materiais Refratários. In: *SEMINÁRIO TÉCNICO ALAFAR*, Santiago do Chile, p 1-101. Outubro de 2015.

DUARTE, A. Mecanismo de desgaste em refratários Curso de Refratários para Aciaria Elétrica. In: CONGRESSO ANUAL – *ABM, 2000*, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: ABM, 2000.

FERNANDES, M. R. F. *Estudo das propriedades das argamassas refratárias úmidas com o tempo de estocagem*. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 207 f. 2012.

FERNANDES, N. G. *Desenvolvimento de concreto refratário multifuncional utilizando sílica coloidal como ligante para aplicações na indústria cimenteira..* TCC (Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 54 f, 2015.

FILHO, D. V., MARQUES, Y. A., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C.. Impacto do uso de fibras poliméricas no desempenho de concretos refratários aplicados por projeção, *Cerâmica*, v.50, p. 69-74, 2004.

GEROTTO, M. V. *Concretos Refratários Aluminosos com Matrizes Mulíticas pela Adição de Microsílica Caulim ou Metacaulim*, São Carlos, EdUFSCAR, 2000.

GEROTTO, M. V., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. Resistência mecânica a quente de concretos refratários aluminosos zero-cimento auto-escoantes contendo adições de microsílica e microsílica coloidal. *Cerâmica*, v.46, no.298, p.91-96, 2000.

GONÇALVES, L. R. G. *Erosimetria a quente: equipamento, adequações e correlações dos valores obtidos com as propriedades de concretos refratários*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 148f. 2011.

IBP, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. PÓS: Instituto de Pós-Graduação do Petróleo - *Curso de inspeção e aplicação de revestimentos refratários*, São Paulo, 30 de julho a 01 de agosto de 2012.

IBRACON Instituto Brasileiro do Concreto. *Concreto: material construtivo mais consumido no mundo* In: Revista Concreto e Construções. Ano XXXVII Jan. Fev. Mar. 2009. ISSN 1809-7197

ILER, R. K. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York, Wiley, 866p, 1979.

- ISMAEL, M. R. *Sílica Coloidal como agente ligante para concretos refratários*. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 162f. 2006.
- KRIETZ, L. Refractory Castables. In: SCHACHT, C. A. *Refractories Handbook*. Pennsylvania, U.S.A. Columbus Division, Battelle Memorial Institute and Department of Mechanical Engineering The Ohio State University Columbus, Ohio Ed. Marcel Dekker, Inc. New York Basel, Cap. 10, p 259-286, 2004.
- LAFARGE -A MEMBER OF LAFARGHOLCIM. *Fabricação Do Cimento*. Disponível em: < http://www.lafarge.com.br/wps/portal/br/2_2_1-Manufacturing_process > acesso em 20 dez. 2015.
- LEE, W.E., VIEIRA, W., ZHANG, S., GHANBARI AHARI, K., SARPOOLAKY, H., PARR, C. *Castable Refractory Concrete*. International Materials Reviews, p. 145 - 167. 2001.
- LEVIN, E., ROBBINS, C., MCMURDIE, Howard. *Phase Diagrams for Ceramists*. Columbus: The American Ceramic Society, v. 1, p. 601, 1964.
- MACZURA, G., HART, L. D., HEILICH, R. P., KOPANDA, J. E. *Refractory Cements*. Aluminum. Co. of America, Alcoa Technical Center, Alcoa Center, PA [20-?]
- MAGLIANO, M. V. M. *Sílica coloidal como agente ligante e fonte multizadora em concretos refratários*. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 163f. 2009.
- MAGLIANO, M. V. M., PANDOLFELLI, V. C. Características da sílica coloidal e seus efeitos em concretos refratários. *Cerâmica*. v. 56. p. 141-147, 2010.
- MEHTA, P. K. MONTEIRO, P. J. M., *Concreto: estruturas, propriedades e materiais*. 3rd edition, São Paulo: IBRACON, 674 p, 2008.
- MOKRZYCKI, E., BOCHNCZYK, A. U. *Alternative fuels for the cement industry*. Mineral and Energy Economy Research Institute of the Polish Academy of Sciences. Poland. Applied Energy 74. p 95–100, 2003.
- MONTGOMERY, R.: *Heat-resisting and refractory concretes*, Advanced Concrete Technology, Volume 4, 2003, Pages 1-13.
- MOORE, R. E., SMITH, J. D., HEADRICK Jr., W. L., SANDER, T. P. *Monolithic Dewatering Theory Testing and Practice: New Challenges*. In: 32nd ANNUAL SYMPOSIUM ON REFRACTORIES. University of Missouri-Rolla, Dept. of Ceramic Engineering. The American Ceramic Society. 1996

MYHRE, B., Micro-silica in alumina based low cement castable. *The effect of microsilica addition on flow*, apresentado no congresso XXIII ALAFAR em Puerto Vallarta, Mexico Nov. 1994.

MYRHE, B., Sandberg. *The Use of Microsilica in Refractory Castables*. Elkem ASA Materials. 2001. p.28 f.

NASCIMENTO, Z. D. *Efeito do Cálcio no Desgaste das Placas Refratárias de Válvula Gaveta de Distribuidor no Processo de Lingotamento Contínuo*. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT – Rede Temática em Engenharia de Materiais da UFOP, CETEC e UEMG. Ouro Preto. 2007.

NINGSHENG, Z., SHUHE, H., SANHUA, Z., JIEHUA, L. *Advances in Modern Refractory Castables*. Tehran International Conference on Refractories, 4-6 May 2004, p 141-152.

OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C. *Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico*, Fazenda Arte Editorial, S. Paulo, 2000.

ONO, M., KOZUKA, H. *Damage of refractory bricks lined in cement rotary kiln*. In: TEHRAN INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES. P. 515-524. Japan, 2004.

PARR, C. SPREAFICO, S. BIER, T. MATHIEU, A. *Calcium Aluminate Cements (CAC) for monolithic refractories*. Lafarge calcium aluminates, Technical Paper, Presented at the 1st Monolithics Conference, Tehran, Iran; Reference F 97. 1997

PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C., *Rheology and particle size distribution of pumpable refractory castables*, Am. Ceram. Soc. Bull. 80, P. 52-57, 2001.

QUINTELA, M. A., MELO, T. M. F., LAJE, I. J., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A. *Análise da Resistência ao Choque Térmico de Refratários Contendo Carbono*. *Cerâmica* 47, p 174-179, 2001.

RAAD, H. J. *Influência das Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de Concretos Refratários Aluminosos*. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 151f. 2008.

SANTOS, V. A. A., VALENZUELA, F. A. O., GALLO, J. B., PANDOLFELLI, V. C. *Fundamentos e testes preliminares de resistência à erosão em concretos refratários*, *Cerâmica*, v.52, p. 128-135, 2006.

SANTOS, V. A. A., Prestes, E. , Medeiros, J., Veiga, J. L. B., Pandolfelli, V. C.. *Resistência à erosão de concretos refratários de alta alumina nanoligados*. *Cerâmica*, v.57, p. 231-236, 2011.

SILVA, P. F. A. *Concreto projetado para túneis*. São Paulo: PINI, 1997. 95 p.

SILVA, W. M. *Desenvolvimento de um concreto refratário isolante e bombeável para aplicações a temperaturas superiores a 1400°C*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 155 f. 2005.

SÖDJE, J., KLISCHAT, H., BASTEN, D. *Current wear conditions of non-basic linings in cement kiln preheater and calciner*. In: 56° International Colloquium on Refractories, 2013, Aachen. Anais... Aachen: International Colloquium on Refractories, 2013. p. 156-158.

WIEDERHORN, S.: *Erosion of castable refractories*. *Refractories Applications*, v. 2, n. 1, p. 2-6, 1997.