

Seleção de concretos refratários densos antierosivos para unidades de craqueamento catalítico fluidizado de petróleo

(Selection of dense antierosive refractory castables for fluid catalytic cracking units)

F. A. S. Serra¹, E. Prestes¹, J. Medeiros², J. L. B. C. Veiga², V. C. Pandolfelli¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz Km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

²Petrobras, CENPES/EB-AB-G&E/EEQ, Rio de Janeiro, RJ
epres@uol.com.br, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Na indústria petroquímica a unidade de craqueamento catalítico fluidizado de petróleo é um importante equipamento para aplicação de concretos refratários devido à necessidade de se obter produtos especializados. Normalmente, a seleção destes materiais é baseada na análise química e em medidas de densidade aparente, resistência mecânica por compressão uniaxial e erosimetria a frio. Para avaliação dos requisitos de seleção usuais, cinco concretos de alta alumina, sendo três de baixo teor de cimento e dois convencionais de uso comercial, foram avaliados por resistência à compressão e erosimetria a frio. Testes complementares que atualmente não são utilizados no processo de seleção também foram realizados, tais como: resistência ao choque térmico, módulo de ruptura a quente e exposição em atmosfera de CO. A análise mostrou que as especificações vigentes são baseadas principalmente na experiência com a utilização de produtos não originalmente projetados para esta aplicação e que o desenvolvimento de produtos mais adequados é inibido pelas restrições das especificações atuais. Também se verificou que a seleção é limitada pela falta de ensaios que avaliem o desempenho em condições mais próximas das de uso. Neste sentido, o teste de resistência à deposição de carbono pela exposição em atmosfera de CO mostrou-se interessante por contribuir para uma melhor seleção dos concretos refratários densos antierosivos.

Palavras-chave: concretos refratários densos antierosivos, critérios de seleção, unidades de craqueamento catalítico fluidizado de petróleo.

Abstract

In the petrochemical industry the fluidized catalytic cracking unit is an important vessel for refractory castables application due the necessity of obtaining specialized products. Usually, the selection of these materials is based on the chemical analysis, apparent density, cold crushing strength and cold erosion test. For the evaluation of the present selection requirements, five high-alumina castables, being three of low cement and two conventional of commercial use, were characterized under cold crushing strength and cold erosion tests. Additional tests that are actually not used in the selection were also performed, such as: thermal shock cycling, hot modulus of rupture and carbon deposition by CO atmosphere exposure. The analysis showed that the present specifications are mainly based in the experience with the use of products not designed for this application and that the development of more suitable castables is inhibited due to the close restrictions of the present specifications. It is also verified that the materials selection is limited by the absence of tests for the performance evaluation next to in-service conditions. In this sense, the carbon deposition test by CO atmosphere exposure was interesting in order to provide the better selection of dense antierosive refractory castables.

Keywords: dense antierosive refractory castables, selection requirements, fluid catalytic cracking units.

INTRODUÇÃO

A unidade de craqueamento catalítico fluidizado (UFCC) desempenha um importante papel no refino de petróleo por favorecer a geração de produtos de maior

valor agregado, tais como gasolina, olefinas, LPG, etc. [1, 2]. Na UFCC o craqueamento ocorre pela quebra das moléculas de hidrocarbonetos, quando em contato com partículas fluidizadas de um catalisador. Assim, esta unidade basicamente consiste de um vaso separador para a quebra do

petróleo cru, um regenerador para recuperar o catalisador desativado, e linhas de transferência [1]. O processo inicia-se pela alimentação da carga na base de uma tubulação vertical denominada riser, sendo essa instantaneamente vaporizada ao encontrar o catalisador. O vapor ascendente é decomposto e a mistura é direcionada ao vaso separador onde um ciclone separa os produtos de reação, que são enviados a um fracionador. O catalisador segue então para o regenerador, onde é reativado pela queima do carbono agregado e, após isto, retorna à base do riser reiniciando o processo [1]. A temperatura de trabalho no vaso separador encontra-se na faixa de 500 a 600 °C (sob atmosfera redutora) e no regenerador de 700 a 815 °C (sob atmosfera oxidante) [3]. O revestimento refratário dos componentes de uma UFCC é principalmente solicitado quanto ao desgaste erosivo pelas partículas do catalisador, sendo este um importante aspecto no processo seletivo de materiais para esta aplicação [1, 4]. Em regiões como o vaso separador e o riser também ocorre a deterioração do refratário pela deposição de carbono do processo de craqueamento, alterando significativamente as propriedades físicas do revestimento, pelo aumento da condutividade térmica, módulo de elasticidade e posterior trincamento, resultando em maior possibilidade de spalling por ocorrência de flutuações térmicas e queda na resistência à erosão [2, 3, 5-7]. Deste modo, os componentes da UFCC são revestidos com materiais refratários distintos [2]. Em áreas de maior solitação por erosão, como os ciclones e risers, são aplicados produtos de alta alumina com elevada resistência à erosão (< 4 cm³). Concretos densos com erosão inferior a 12 cm³ são empregados no vaso separador e concretos isolantes no regenerador [8]. A seleção destes materiais é baseada na análise química e em medidas de densidade aparente, resistência mecânica por compressão uniaxial, erosimetria a frio, variação dimensional linear e condutividade térmica [9]. Entre estas propriedades destaca-se a resistência à compressão, pois estudos anteriores mostram que quanto maior o seu valor, melhor é o desempenho do material quanto ao desgaste por erosão [1, 5, 10]. Embora muitas vezes contrastante com a alta resistência à erosão, uma baixa condutividade térmica é outra característica relevante, pois a existência de um gradiente de temperatura no revestimento atuará como uma barreira natural contra a deposição de carbono, por ser este um processo catalisado termicamente [3]. A realização de ensaios

que possibilitem a verificação de desempenho em condições mais próximas das de uso é necessária para possibilitar uma melhor seleção e o desenvolvimento de novos produtos mais adequados. Por isso, este trabalho apresenta uma avaliação dos requisitos de seleção de concretos refratários densos antierosivos com base nas especificações usuais da indústria petroquímica e nas condições da aplicação em UFCC. Para isto, cinco concretos de alta alumina, sendo três de baixo teor de cimento e dois convencionais de uso comercial, foram ensaiados por resistência à compressão e erosimetria a frio e em testes complementares, que atualmente não são utilizados como critérios de seleção, tais como resistência ao choque térmico, módulo de ruptura a quente, e exposição em atmosfera de CO.

MATERIAIS E MÉTODOS

Cinco concretos de alta alumina, sendo três de baixo teor de cimento (Al-1, Al-2 e Al-3) e dois convencionais de uso comercial (CA e CB), foram testados para avaliação dos critérios de seleção de concretos refratários densos antierosivos. A Tabela I apresenta as principais características dos materiais testados.

As matérias-primas utilizadas nos concretos Al-1, Al-2 e Al-3 foram aluminas eletrofundidas e muita eletrofundida branca, como agregado, e aluminas reativas, sílica ativa e cimento de aluminato de cálcio, como matriz. Nas formulações de Al-1 e Al-3 as frações mais grosseiras (+2,00 mm) foram compostas por alumina eletrofundida marrom e na de Al-2 pela combinação desta com alumina eletrofundida branca. Em relação aos produtos comerciais, estes concretos apresentam a adição de um aditivo sinterizante, sendo utilizados 3% em massa deste agente na formulação de Al-1 e Al-2 e 4% em massa na de Al-3. Para a realização dos ensaios de caracterização, corpos de prova foram moldados, utilizando-se os teores de água especificados na Tabela I. Após as etapas de cura e secagem a 110 °C, realizou-se a queima a 815 °C por 5 h. Foram realizados os ensaios de resistência mecânica por compressão uniaxial e erosimetria a frio, comumente utilizados para seleção de concretos antierosivos. A resistência mecânica por compressão uniaxial, após secagem e queima, foi realizada para cinco corpos de prova ensaiados de acordo com a norma

Tabela I - Principais características dos concretos refratários.
[Table I - Refractory castables characteristics.]

Características		Al-1	Al-2	Al-3	CA	CB
Composição química (% massa)	Al ₂ O ₃	91,81	91,72	89,69	94,27	92,99
	SiO ₂	6,77	6,99	8,48	1,11	1,61
	CaO	1,22	1,23	1,67	4,52	5,37
	Fe ₂ O ₃	0,20	0,06	0,16	0,10	0,03
Teor de água para moldagem (% massa)		5,5	5,5	5,5	12,0	9,0
Massa específica aparente após secagem a 110 °C x 24 h (g/cm ³)		3,10	3,00	3,10	2,60	2,90

ASTM C 133 e para a resistência à erosão utilizaram-se quatro amostras de dimensões (115 x 115 x 25) mm³ que foram posicionadas a 90° em relação ao eixo de um jato de partículas erosivas de carvão de silício, em conformidade com a norma ASTM C 704. Os ensaios de módulo de ruptura a quente, resistência ao dano por choque térmico cíclico e deposição de carbono pela exposição em atmosfera de CO, utilizados como testes complementares, também foram realizados. O ensaio de determinação do módulo de ruptura a quente foi realizado para cinco corpos de prova a 815 °C em uma máquina de flexão a três pontos, Netzsch HBST 422, sendo a velocidade de carregamento 12,5 N/s, de acordo com a norma ASTM C 583-8. Para o ensaio de choque térmico cíclico, cinco amostras de dimensões 160 x 40 x 40 mm³ previamente queimadas foram aquecidas a 550 °C e, após 1 h de permanência nesta temperatura, resfriadas ao ar. Este procedimento foi repetido até completar o total de 20 ciclos, sendo que a cada 5 ciclos o efeito do dano por choque térmico foi avaliado pela realização de medidas de módulo elástico, conforme o método da velocidade sônica (ASTM C 769). O ensaio de resistência à deposição de carbono em atmosfera de CO é descrito na norma ASTM C 288 e consiste na exposição de amostras, inseridas em uma câmara aquecida, a uma corrente de gás por um determinado período de tempo. Neste trabalho, três corpos de prova de 160 x 40 x 40 mm³ foram expostos por 200 h a 550 °C. A vazão de CO utilizada foi 0,8 L/min e a pressão de coluna de água 35 mm. O possível dano causado aos refratários foi verificado pela determinação da resistência à compressão na

temperatura ambiente após a realização do ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Requisitos vigentes na indústria petroquímica para a seleção de concretos refratários antierosivos

A Tabela II apresenta os critérios de seleção vigentes na indústria petroquímica para concretos densos antierosivos, especificados em três diferentes classes.

Os concretos das classes A e B são especificados como produtos de alta alumina com densidade aparente superior a 2,6 g/cm³ e os classe C, de densidade inferior a 2,4 g/cm³, não apresentam restrições com relação às porcentagens de Al₂O₃ e SiO₂. A especificação de uma elevada porcentagem de Al₂O₃ está relacionada à busca por materiais de maior resistência à erosão pela utilização de um agregado denso e de elevada dureza como o coríndon ou alumina tabular. Porém, isto impede a utilização de composições refratárias contendo outros componentes que podem ser interessantes para o desenvolvimento de produtos para UFCC, mesmo atendendo às outras especificações. O alto teor de alumina também eleva a condutividade térmica do revestimento, favorecendo o processo de deposição de carbono em regiões mais internas do refratário [3]. Para análise dos requisitos de resistência mínima de compressão (Tabela II) foram utilizados os resultados obtidos após secagem a 110 °C e queima a 815 °C para os concretos convencionais e de baixo teor de cimento avaliados, conforme mostra a Fig. 1.

Tabela II - Requisitos da indústria petroquímica para concretos densos antierosivos.

[Table II - Petrochemical industry requirements for dense antierosive refractory castables.]

Características		Classe A	Antierosivos Classe B	Classe C
Análise química (%-p)	Al ₂ O ₃ (mínimo)	80,0	80,0	-
	SiO ₂ (máximo)	8,0	0,5 (convencional) 9,0 (baixo cimento)	-
	CaO (máximo)	5,0	8,0	-
	Fe ₂ O ₃ (máximo)	1,0	1,0	1,5
Temperatura máxima de utilização (°C)		1650	1650	1400
Massa específica aparente (g/cm ³): - seco a 110 °C		≥ 2,6	≥ 2,6	≤ 2,4
Resistência mínima de compressão (MPa): - seco a 110 °C		49,1	44,2	34,4
- queimado a 815 °C		49,1	39,2	29,4
Variação dimensional linear máxima (%): - queimado a 815 °C		0,50	0,50	0,50
Perda máxima por erosão (cm ³): - queimado a 815 °C		6,0	12,0	12,0 * 20,0 **
Condutividade térmica (W/m.K)	200 °C	-	-	1,29
	400 °C	-	-	1,27
	600 °C	-	-	1,24

* Materiais tipo baixo cimento aplicados por vibração externa e materiais tipo fluência livre; ** materiais aplicados por derramamento convencional ou projeção pneumática.

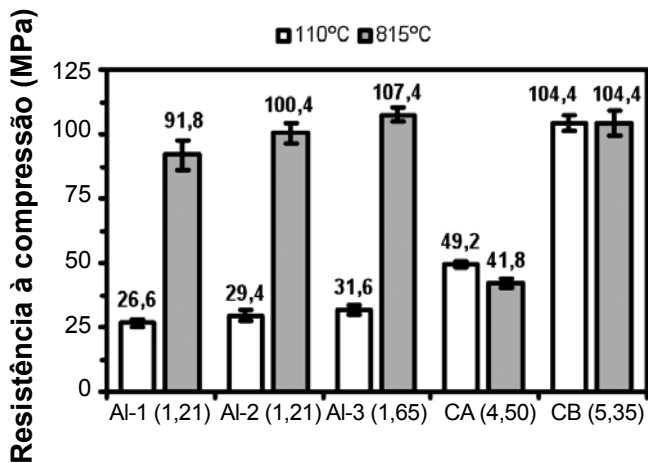


Figura 1: Resistência mecânica por compressão uniaxial dos concretos testados. Entre parênteses é apresentado o teor de CaO de cada composição.

[Figure 1: Castables cold crushing strength measurements. In brackets the CaO content is expressed for each castable evaluated.]

Os concretos de baixo teor de cimento (Al-1, Al-2 e Al-3) apresentaram valores similares de resistência à compressão devido aos teores próximos de CaO e mesma porcentagem de água. Para os concretos comerciais, a maior porcentagem de água e menor teor de CaO do produto CA, proporcionou menores valores de resistência à compressão em relação ao produto CB. Independentemente da maior porcentagem de água dos dois concretos convencionais, o efeito do maior teor de cimento foi muito mais significativo. Principalmente para os valores de resistência após secagem a 110 °C, onde estes produtos apresentaram resultados muito superiores em relação aos concretos de baixo teor de cimento. Como nenhum dos valores mínimos de resistência à compressão após secagem a 110 °C estabelecidos para os antierosivos classe A, B ou C (Tabela II) foram alcançados pelos concretos de baixo teor de cimento, o emprego destes materiais não seria permitido. Isto é passível de discussão, visto o aumento significativo da resistência à compressão dos concretos após a etapa de queima, alcançando o mesmo nível dos produtos de maior porcentagem de cimento. Esta constatação mostra que este requisito está baseado na experiência com a utilização de produtos convencionais e que, por isso, a utilização de concretos de baixo teor de cimento e até mesmo sem cimento, contendo outros tipos de agentes ligantes, que poderiam ser muito promissores no desenvolvimento de produtos para a indústria petroquímica, teriam o seu emprego restringido. Um bom exemplo é a sílica coloidal que, por proporcionar maior facilidade de secagem e aumento da sinterabilidade, apresenta-se como uma alternativa promissora para a substituição do cimento de aluminato de cálcio nestas aplicações, principalmente se houver necessidade de processamento de cargas ácidas que reagiriam com o aluminato de cálcio [11-15]. Com relação aos valores de temperatura máxima de utilização para os concretos antierosivos (Tabela II), verifica-se que estes são

extremamente elevados em relação às de operação de uma unidade de craqueamento catalítico, que não ultrapassa 900 °C [3]. Assim, a utilização de produtos muitas vezes especificados para a siderurgia acaba refletindo neste critério. A Fig. 2 apresenta uma comparação entre os resultados de volume erodido e resistência à compressão dos concretos após queima a 815 °C.

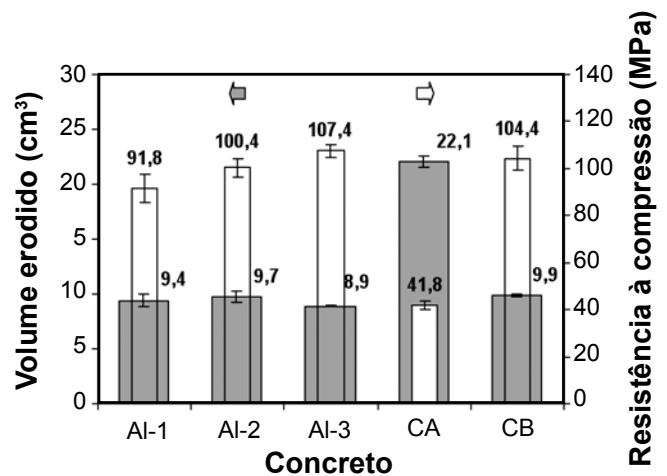


Figura 2: Erosão a frio e resistência mecânica por compressão uniaxial dos concretos após queima 815 °C.

[Figure 2: Erosion loss and cold crushing strength of castables after firing at 815 °C.]

O concreto CA apresentou o maior valor de volume erodido devido à baixa resistência à compressão e as demais composições apresentaram resultados próximos em ambas as propriedades. Deste modo, a medida de resistência à compressão é um importante critério de seleção devido a sua relação direta com o desgaste por erosão [1, 5, 10]. Porém, os materiais aplicados em UFCC também estão sujeitos ao spalling por choque térmico e à degradação pela deposição

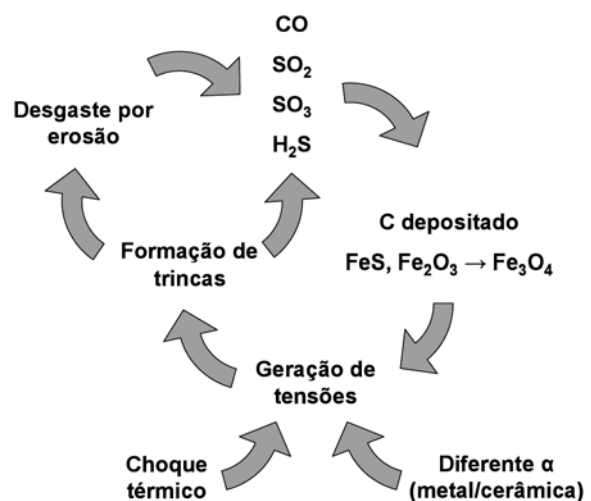


Figura 3: Conexões entre os mecanismos de desgaste de concretos refratários aplicados em UFCC.

[Figure 3: Correlations among the wearing mechanisms of refractory castables for FCCU application.]

de carbono, que levam à formação de trincas que causam o aumento da erosão. Isto acaba gerando um efeito sistêmico, em que o desgaste do refratário expõe regiões cada vez mais internas do revestimento à ação destes mecanismos de desgaste, conforme mostra o esquema proposto na Fig. 3.

Outro aspecto relevante é que os ensaios de resistência mecânica e de erosão, especificados na Tabela II, são realizados a frio, enquanto que a solitação de serviço é a quente. Por isso, a próxima seção apresenta alguns testes complementares que podem contribuir para a melhor avaliação e seleção de concretos refratários antierosivos.

Testes complementares para seleção de concretos refratários densos antierosivos

Os testes complementares consistiram na determinação do módulo de ruptura a quente, resistência ao choque térmico cíclico e exposição em atmosfera de CO. A Fig. 4 apresenta uma comparação entre os resultados de volume erodido e módulo de ruptura a 815 °C.

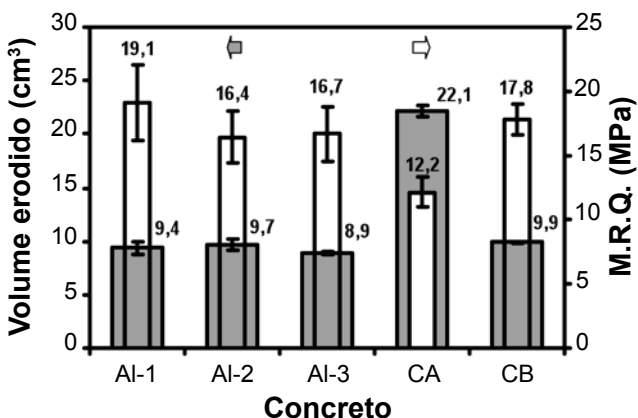


Figura 4: Erosão a frio e módulo de ruptura (M.R.Q.) a 815 °C dos concretos.
[Figure 4: Erosion loss and hot modulus of rupture of castables at 815 °C.]

As medidas de módulo de ruptura a quente apresentaram uma correlação com a erosão a frio, assim como verificado para a resistência à compressão. Como o ensaio existente e o proposto chegaram a comportamentos semelhantes, neste caso, não haveria necessidade da realização de ambos. Os resultados do ensaio de choque térmico cíclico, apresentados na Fig. 5, destacam o inferior desempenho do produto CA em relação aos demais concretos devido ao acentuado decaimento do módulo elástico em relação ao número de ciclos.

A maior redução do módulo elástico após os cinco primeiros ciclos de choque térmico do concreto CA está relacionado a uma maior facilidade para o início de propagação de trincas devido a sua baixa resistência mecânica. Para os outros materiais, o superior valor de resistência mecânica contribui para dificultar o início de propagação de trincas. Contudo, uma vez iniciada a trinca, o processo de propagação será mais rápido e, com isso, pode

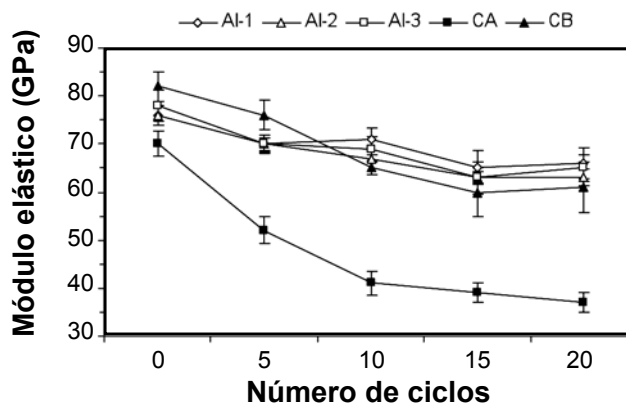


Figura 5: Degradação do módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico ($\Delta T = 525$ °C).
[Figure 5: Elastic modulus damage as a function of the thermal shock cycling ($\Delta T = 525$ °C).]

haver um aumento do dano por choque térmico [6]. Isto pode resultar em um efeito sinérgico negativo levando ao aumento do desgaste por erosão devido ao maior trincamento da microestrutura refratária, como representado na Fig. 3.

O ensaio de deposição de carbono pela exposição em atmosfera de CO, em adição à resistência ao choque térmico, pode ser considerado de fundamental importância para a seleção de concretos refratários para UFCC. A Fig. 6 apresenta os resultados mecânicos para os concretos antes e após o ensaio de deposição de carbono.

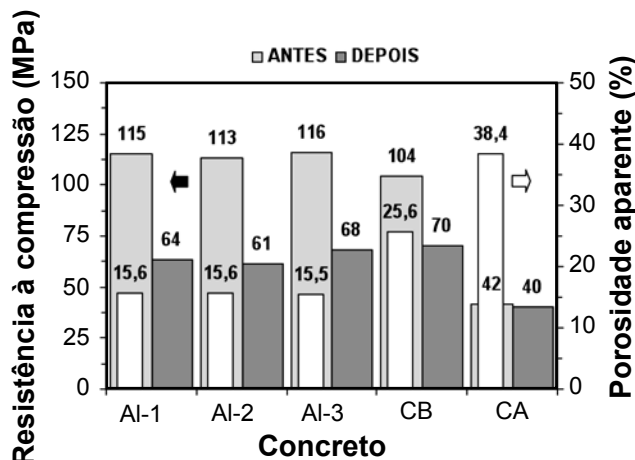


Figura 6: Resistência mecânica antes e após o teste de deposição de carbono e valores de porosidade aparente dos concretos.
[Figure 6: Castables cold crushing strength before and after the carbon deposition test and the apparent porosity measurements.]

Os concretos Al-1, Al-2 e Al-3 apresentaram uma maior redução da resistência mecânica, devido à deposição de carbono, em relação aos dois produtos comerciais (CA e CB). Porém, mesmo assim, os valores residuais de resistência são comparáveis ao do produto CB e superiores ao do CA. Ainda, na Fig. 6, são apresentados os valores de porosidade aparente antes do ensaio. Verifica-se, para o tempo de ensaio estabelecido, que os materiais de menor porosidade foram

os que sofreram maior redução da resistência mecânica. Isto ocorre pela mais rápida saturação da porosidade do material com o carbono depositado e o conseqüente trincamento do refratário. Provavelmente, o mesmo comportamento ocorreria para o material CA para um tempo de ensaio mais prolongado. O concreto convencional CB mostrou-se adequado, em termos de resistência à compressão e resistência à erosão, para aplicação como um antierosivo classe B. Porém, este produto seria desclassificado pelo critério de análise química por possuir uma porcentagem de SiO₂ superior ao valor máximo especificado de 0,5%-p, conforme mostra a Tabela II. A definição de uma porcentagem de SiO₂ com base no teor de cimento do concreto, como ocorre para os antierosivos da classe B, está relacionada com a possibilidade de redução das propriedades mecânicas a quente pela formação de fase líquida em temperaturas superiores a 1300 °C, o que seria importante para materiais empregados em processos siderúrgicos. Mas, pensando-se em unidades de craqueamento catalítico, onde as temperaturas de operação são muito inferiores, tal requisito não deveria ser tão restritivo. A similaridade de desempenho nos testes complementares entre os materiais Al-1, Al-2, Al-3 e CB demonstram o fato de que produtos que inicialmente seriam desclassificados, baseando-se apenas nos critérios de seleção vigentes (Tabela II), poderiam ser aceitos quando analisados de uma forma mais ampla considerando-se os resultados de testes adicionais e as especificidades da aplicação em UFCC.

CONCLUSÕES

A indisponibilidade de concretos refratários especialmente projetados para uso nas UFCC faz com que os critérios de seleção sejam baseados na experiência com a utilização de produtos não necessariamente especificados para esta aplicação. Sendo assim, materiais para a indústria do aço, que densificam em temperaturas superiores a 1300 °C, são usados nas UFCC que operam no máximo a 850 °C. Uma alternativa para se usar produtos adequados, que sinterizem a menor temperatura, seria o desenvolvimento de concretos refratários nanoestruturados, que pela substituição do cimento aluminoso por ligantes coloidais e a possível utilização de composições refratárias contendo outros agregados, podem levar ao desenvolvimento de produtos de alto desempenho, embora não se enquadrem nos requisitos atuais de seleção. Outro fator que limita a seleção de materiais refratários é a falta de ensaios que avaliem o desempenho em condições mais próximas das de uso. Neste sentido, propõe-se que a realização de testes de resistência ao choque térmico, módulo de ruptura a quente e resistência à deposição de carbono, usados neste trabalho, em adição aos de erosimetria a quente, permeabilidade e avaliação da resistência à explosão por meio da taxa de secagem, podem contribuir para a melhor seleção de concretos refratários densos antierosivos para aplicação em UFCC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à Petrobras pelo apoio na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] E. Motoki, Y. Yoshimizu, "Refractory lining technology for fluid catalytic cracking units", *Taikabutsu Overseas* **19**, 3 (1999) 69-74.
 - [2] E. Motoki, Y. Yoshimizu, "Damage of petrochemical plant refractory linings", *J. Japan Technical Assoc. Refractories* **21**, 4 (2001) 293-298.
 - [3] L. R. M. Bittencourt, M. R. Fernandes, S. L. C. da Silva, B. M. Rulff, "The effect of coke deposition on the mechanical and thermomechanical properties of dense and insulating castable used in FCC units", *Unitecr`03* (2003) 549-552.
 - [4] B. Clavaud, S. Martin-Calle, T. Mathia, "Abrasion - Experimental approach: An attempt to take into account field conditions", *Unitecr`93* (1993) 1550-1561.
 - [5] M. O'Driscoll, "Refractories in petroleum refining", *Ind. Minerals* **403** (2001) 29-33.
 - [6] M. S. Crowley, C. A. Schacht, "A comparison of the thermo-mechanical properties of "as installed" vs "coke filled" refractories for fluid catalytic cracking units", *Unitecr`97* (1997) 1643-1652.
 - [7] M. S. Crowley, "Refractory applications in refineries and circulating fluid bed combustors", Ed. C. A. Schacht, *Refractories Handbook*, Marcel Dekker, Inc. New York, EUA (2004) 395-414.
 - [8] M. Bugajski, M. Horn, D. G. Nix, R. I. Antram, "New multifunctional refractory concretes for fluid catalytic cracking units in refineries", *Unitecr`05*, (2005) 921-925.
 - [9] J. R. Peterson, "Refractory quality standards for oil refining applications", *Refractories Appl. News* **7**, 4 (2002) 24-27.
 - [10] S. Wiederhorn, "Erosion of castable refractories", *Refractories Appl. News* **2**, 1 (1997) 2-6.
 - [11] M. R. Ismael, F. T. Ramal Jr., V. C. Pandolfelli, "Sol de sílica como agente ligante para concretos refratários", *Cerâmica* **52**, 321 (2006) 82-87.
 - [12] M. R. Ismael, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Otimização do uso de sol de sílica como agente ligante para concretos refratários", *Cerâmica* **52**, 321 (2006) 92-97.
 - [13] M. R. Ismael, R. D. Anjos, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables", *Refractories Appl. News* **11**, 4 (2006) 16-20.
 - [14] M. R. Ismael, R. Salomão, L. A. Polito, V. C. Pandolfelli, "Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável", *Cerâmica* **53**, 326 (2007) 142-146.
 - [15] M. R. Ismael, F. A. O. Valenzuela, L. A. Polito, V. C. Pandolfelli, "Propriedades termo-mecânicas de concretos refratários ligados por sílica coloidal", *Cerâmica* **53**, 327 (2007) 314-318.
- (*Rec. 19/10/2009, Rev. 08/12/2009, Ac. 15/01/2010*)