

Distribuições granulométricas e a permeabilidade de concretos refratários contendo fibras poliméricas

(Permeability of polymeric fiber containing refractory castables designed with different particle size distributions)

R. Salomão¹, F. A. Cardoso¹, C. S. Isaac¹, M. D. M. Innocentini¹,
L. R. M. Bittencourt², V. C. Pandolfelli¹

¹Universidade Federal de S. Carlos - DEMa
Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

²Magnesita S.A.
Cidade Industrial, Contagem, MG, 32210-050
pers@iris.ufscar.br; vicpando@power.ufscar.br

Resumo

A secagem é uma etapa crítica do processamento de concretos refratários, pois a saída de água contida em sua estrutura pode provocar danos mecânicos ou até mesmo explosões durante o aquecimento inicial. Com a finalidade de minimizar esses problemas, fibras poliméricas têm sido adicionadas à formulação (0,01-0,1% em peso), porém a forma como atuam não foi totalmente esclarecida. O entendimento do efeito das fibras no aumento de permeabilidade dos refratários pode possibilitar o projeto de concretos menos susceptíveis a explosões e que possam ser secos de forma otimizada. Este trabalho investigou a influência da adição de fibras de polipropileno (PP) com diferentes tamanhos (0,1-24 mm, a 0,09% em peso) na permeabilidade de concretos refratários projetados com distribuições granulométricas distintas (modelo de Andreasen $q=0,21$ e $0,26$). As amostras foram avaliadas através de medidas de permeabilidade em baixa (PBT, a 25 °C) e porosimetria de imersão.

Palavras-chave: concretos refratários, fibras de polipropileno, distribuição de tamanhos de partículas, permeabilidade.

Abstract

The drying process of refractory castables is a critical step on their processing due to the explosive spalling tendency during the first heat up. Polymeric fibers are incorporated to the castable's formulation (0.01-0.1%wt) in order to minimize or avoid these problems, but the fibers performance has not been completely explained so far. Understanding the castable's permeability enhancement mechanisms, can lead to the design of monolithics less susceptible to explosive spalling, with better quality and optimized drying schedules. The purpose of this work was to evaluate the influence of polymeric fibers addition with different lengths (0.1-24 mm) into castables with two distinct particle-size distributions based on Andreasen's packing model using distribution coefficient values q of 0.21 and 0.26. The samples were evaluated by low temperature permeametry (LTP, 25 °C) and porosimetry.

Keywords: refractory castables, organic fibers, particle size distribution, permeability.

INTRODUÇÃO

Um dos fatores que limitam os benefícios econômicos da instalação rápida de concretos refratários é o tempo gasto no processo de secagem, devido às dificuldades em se retirar a água presente na estrutura do material, de forma eficaz, controlada e sem causar danos mecânicos ou explosão [1]. O entendimento dos fenômenos envolvidos com a remoção de água dos concretos e otimização da etapa de secagem pode levar à redução no tempo total de troca do revestimento, bem como à redução no consumo de energia. Dentre as propriedades que determinam o comportamento de secagem de concretos refratários, sua permeabilidade se apresenta como importante

parâmetro a ser compreendido e controlado.

Com o intuito de aumentar a permeabilidade desses materiais e assim aumentar a velocidade de secagem e diminuir os riscos de explosão, fibras poliméricas tem sido adicionadas às formulações em teores entre 0,01% e 0,1% em peso, há pelo menos três décadas [2]. Seu mecanismo de atuação está associado a fenômenos de fusão e decomposição [3-5], ou seja, geração de canais permeáveis após a queima do material orgânico. Além do tipo empregado, o comprimento inicial das fibras e os danos causados pelo processo de mistura também podem influenciar os níveis finais de permeabilidade atingidos pelo concreto [6, 7].

Uma das principais vantagens da utilização de concretos

refratários em relação aos refratários pré-moldados é a variedade das técnicas de instalação existentes (vibração, projeção, bombeamento) que podem possibilitar uma instalação mais rápida do revestimento. Dependendo da técnica utilizada e das solicitações do ambiente de serviço (temperatura, refratariedade sob carga, fluência, choque térmico), diferentes formulações são desenvolvidas com distribuições de tamanho de partícula e fatores de empacotamento distintos, de forma que o concreto mais adequado possa ser utilizado [8]. Essas diferenças sugerem que as permeabilidades desses materiais também possam ser afetadas de modo distinto pela incorporação de fibras poliméricas.

Este trabalho se propôs a avaliar o impacto que a adição de diferentes comprimentos de fibras de polipropileno (PP) promoveu nas permeabilidades de duas formulações de concreto refratário distintas (projetadas segundo modelo de Andreasen, com coeficientes q iguais a 0,21 e 0,26). Para isso, foram utilizadas as técnicas de medida de permeabilidade em baixa temperatura (25 °C, PBT), proposta em [9], e de porosidade aparente e total (ASTM C-830-00).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas formulações de concreto auto-escoante com ultrabaixo teor de cimento (UBTC). As composições foram preparadas segundo o modelo de distribuição de partículas de Andreasen, com coeficientes q iguais a 0,21 e 0,26, por meio do programa Particle Size Distribution Designer (Versão 2.0), desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa dos autores. Nas Figs. 1 e 2, estão representadas as curvas de distribuição granulométrica acumulada e discreta, respectivamente, para as formulações.

As matérias-primas utilizadas compõem uma mistura de matriz fina (45% em volume para a formulação 0,21 e 39% em volume para a 0,26, com $d_p < 100 \mu\text{m}$) e agregados (55% em volume para a formulação 0,21 e 61% em volume para a 0,26, $d_p < 5,6 \text{ mm}$), com 98% em peso de alumina e 2% em peso de

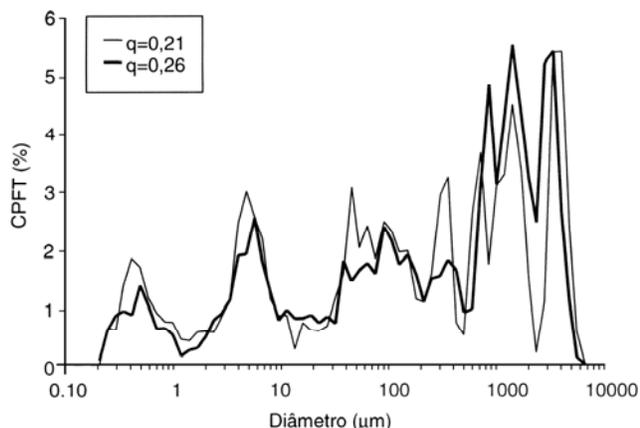


Figura 1: Distribuição granulométrica discreta das formulações de concreto refratário utilizadas.

[Figure 1: Discrete particle size distribution for the refractory castables.]

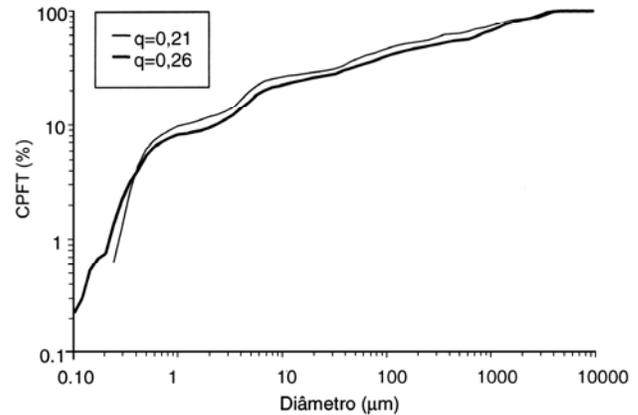


Figura 2: Distribuição granulométrica acumulada das formulações de concreto refratário utilizadas.

[Figure 2: Accumulative particle size distribution for the refractory castables.]

Tabela I - Frações de cada matéria-prima utilizada para as formulações.

[Table I - Raw-materials used for the compositions.]

Matéria-prima	q=0,21	q=0,26
	(% em peso)	(% em peso)
A1000 SG	7,97	7,50
A3000 FL	16,22	11,20
CA 14	2,00	2,00
AEB 200F,		
AEB 40F,		
AEB 020/040,	73,81	79,30
AEB 010/036/		
AEB08/020,		
AEB 04/010		
Total	100	100

cimento à base de aluminato de cálcio CA14, Alcoa-EUA.

As aluminas eletro-fundidas brancas (AEB) utilizadas como agregados e as aluminas calcinadas (A1000SG e A3000FL) foram fornecidas pela Alcoa Brasil e EUA. Na Tabela I estão representadas as frações das matérias primas utilizadas para ambas formulações. Foram adicionados ainda às composições, 4,47% em peso de água (15% em volume) para mistura e 0,04% em peso de ácido cítrico para dispersão.

Fibras de Polipropileno com comprimentos variando de 0,1mm a 24 mm, foram adicionadas aos concretos em um teor de 0,09% em peso (0,36% vol). Na Tabela II são descritas as características das fibras utilizadas.

As formulações contendo diferentes tamanhos de fibras foram processadas em misturador planetário e em seguida

Tabela II - Características das fibras utilizadas.
 [Table II - General properties of the fibers.]

Composição	Densidade (g/cm ³)	Denier (g/9000m)	Diâmetro (µm)	Comprimento (mm)
Polipropileno (PP)	0,9081	1,26	15	0,1* 0,5; 1 e 2** 6; 12 e 24***

(* TRM Compostos, Brasil; ** Wrigley-Fibres, Inglaterra; *** Fitesa S.A., Brasil)

moldadas verticalmente na forma de discos com 7,5 cm de diâmetro por 2,6 cm de espessura, e na forma de cilindros com 4 cm de diâmetro por 4 cm de altura. A cura foi realizada numa temperatura de 50 °C, em câmara climática (Vötsch 2020) em ambiente com umidade relativa igual a 100% por 24 horas. Em seguida, as amostras permaneceram por mais 24 horas a 50 °C, com umidade relativa do ambiente a 20%, sendo então armazenadas em dessecador com sílica-gel.

Amostras verdes e outras tratadas termicamente a 900 °C (a 1 °C/min) por 6 horas foram ensaiadas de acordo com a técnica de medida de permeabilidade em temperatura ambiente (PBT) [9]. Essa técnica permitiu a obtenção das constantes de permeabilidade k_1 e k_2 a partir de pares de dados de pressão e vazão, através da Equação de Forchheimer (Equação A), expressa para fluidos compressíveis como,

$$T^2 \frac{DY}{DT} = \frac{Q}{(n+1)R} Y \quad (A)$$

onde P_i e P_o são, respectivamente, a pressão do ar na entrada da amostra e saída da amostra; V_s é a velocidade do fluido; L é a espessura da amostra; μ é a viscosidade do fluido e ρ a densidade do fluido na temperatura do ensaio (25 °C). A constante k_1 , ou Darcyana, representa os efeitos viscosos do escoamento (atrito e interações entre fluido e meio poroso); a constante k_2 , ou não-Darcyana, contabiliza os efeitos da tortuosidade do meio poroso quando a velocidade do escoamento é alta (como no caso das explosões durante a secagem de concretos). Quanto maiores os valores de k_1 e k_2 , mais permeável será o meio poroso.

Nessa técnica, utilizou-se um aparato composto por duas câmaras (5,62 cm³ cada) e entre elas um porta-amostras cilíndrico onde os corpos de prova (com dimensões de 7,5 cm de diâmetro e 2,6 cm de espessura) foram fixos, sendo isolados por anéis de vedação para evitar vazamentos. Ar comprimido, previamente filtrado e seco, fornecido por um compressor de 2HP, foi forçado a atravessar a amostra em regime estacionário. As pressões na entrada e na saída da amostra foram medidas como uma função da vazão volumétrica, avaliada na saída da amostra. Pares de valores de velocidade e pressão foram ajustados na equação de Forchheimer e obtidas as constantes

de permeabilidade k_1 e k_2 . Todos os testes foram realizados em duplicata para verificar sua reprodutividade.

Resultados de porosidades aparente e total foram obtidos através do método de imersão (ASTM C20-87) para as amostras cilíndricas de 4 cm x 4 cm verdes e após tratamento térmico a 900 °C (a 1 °C/min) por 6 horas. O fluido de imersão utilizado foi querosene (densidade a 25 °C igual a 0,78 g/cm³).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medida de Permeabilidade em Baixa Temperatura (25 °C, PBT)

Nas Figs. 3 e 4 estão representados os resultados de medida de permeabilidade em baixa temperatura (PBT) para as diferentes formulações de concreto refratário contendo fibras de PP em amostras verdes e queimadas a 900 °C.

Nota-se que, antes da queima, as constantes de

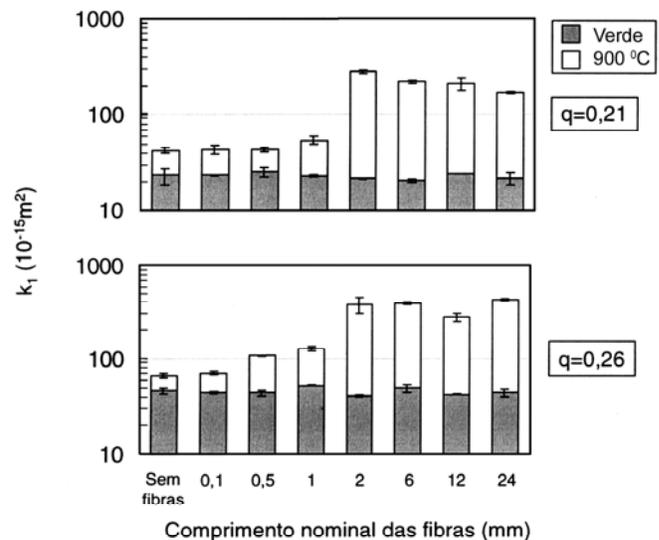


Figura 3: Resultados de medida de permeabilidade em baixa temperatura (k_1) para formulações distintas de concreto refratário contendo fibras de PP em amostras verdes e queimadas a 900 °C.

[Figure 3: Low temperature permeability (k_1) for green and fired (900 °C) refractory castables formulations containing 0.09% weight (0.18% volume) of polypropylene fibers with several lengths.]

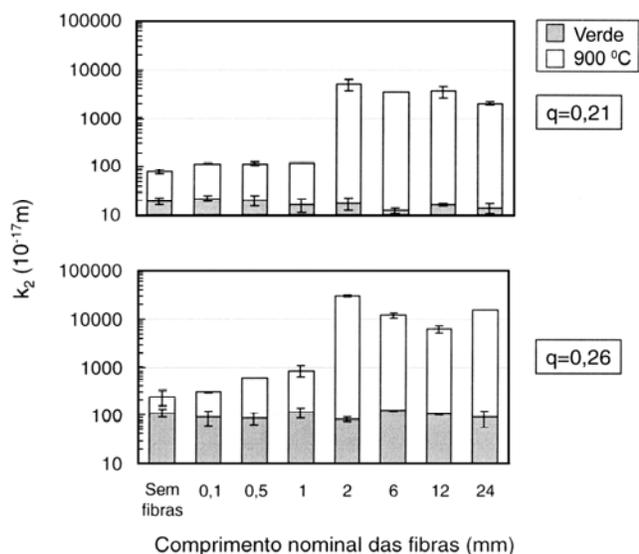


Figura 4: Resultados de medida de permeabilidade em baixa temperatura (k_2) para formulações distintas de concreto refratário contendo fibras de PP em amostras verdes e queimadas a 900 °C. [Figure 4: Low temperature permeability (k_2) for green and fired (900 °C) refractory castables formulations containing 0.09% weight (0.18% volume) of polypropylene fibers with several lengths.]

permeabilidade das formulações apresentaram valores equivalentes para os diversos comprimentos, porém distintos entre si (quase uma ordem de grandeza, tanto para k_1 quanto k_2). Isso indica que, em ambas as formulações a verde, a permeabilidade foi mais afetada pela mudança do fator de empacotamento do que pela presença das fibras. Esse resultado é coerente com aqueles encontrados em [10], para concretos com diferentes distribuições granulométricas.

A diferença inicial de permeabilidade a verde pode ser explicada comparando-se os teores volumétricos que as frações mais grossas (agregados) representam na distribuição para os dois casos: 55% para $q=0,21$ e 61% para $q=0,26$ [8]. A região interfacial apresenta um empacotamento deficiente causado por um fenômeno conhecido como efeito parede [8]. Os poros dessas regiões são menos tortuosos que os da matriz e facilitam o escoamento do fluido através do concreto. Como a presença de uma maior porcentagem de partículas grossas indica um número superior de interfaces matriz-agregado permeáveis e uma menor distância entre elas, é coerente que as constantes de permeabilidade obtidas para a formulação $q=0,26$ sejam superiores.

Após o tratamento térmico a 900 °C, nota-se na composição $q=0,21$ aumentos significativos em k_1 e k_2 somente nas fibras maiores que 1mm. Esse resultado foi interpretado [11] como uma consequência da maior eficiência das fibras mais longas em gerar uma rede de canais entre as interfaces permeáveis e entre os próprios canais. Uma vez que esse mecanismo está associado à distância entre os agregados e as interfaces permeáveis, é provável que os tamanhos mínimos das fibras para gerar aumentos de permeabilidade, sejam distintos para os dois concretos.

Na Tabela III estão representados os aumentos percentuais (em relação à referência sem fibras) nas constantes de

Tabela III - Aumentos percentuais nas constantes de permeabilidade pela presença de fibras curtas (0,1-1 mm) após tratamento térmico (900 °C).

[Table III - Percentual increase in the permeability constants generated by the short fibers (0.1-1 mm) after thermal treatment (900 °C).]

Comprimento nominal (mm)	q=0,21		q=0,26	
	aumento k_1 (%)	aumento k_2 (%)	aumento k_1 (%)	aumento k_2 (%)
0,1	2	49	7	26
0,5	28	57	59	165
1,0	36	58	90	267

permeabilidade pela presença de fibras curtas (0,1 mm; 0,5 mm e 1 mm) para as duas formulações.

A adição das fibras de 0,1 mm a ambos concretos alterou muito pouco as constantes de permeabilidade. No concreto 0,21 a incorporação de fibras de 0,5 mm aumentou as constantes k_1 e k_2 de, respectivamente, 28% e 57%; e no material 0,26 os aumentos foram de 59% e 165%, expressivamente maiores que no 0,21. Com adição de fibras de 1 mm, as diferenças nos aumentos percentuais das constantes de permeabilidade entre os concretos (0,21 e 0,26) tornam-se ainda maiores (diferença de 267% em k_2). Devido às diferenças nas distribuições granulométricas, as formulações com diferentes fatores de empacotamento apresentam distâncias entre os agregados e entre as interfaces permeáveis distintas (maiores para a formulação 0,21 e menores para a 0,26) [8]. Desse modo, o tamanho mínimo das fibras necessário para conectar duas ou mais interfaces permeáveis se apresenta menor para a 0,26 (1 mm) e maior para 0,21 (2 mm).

Para as fibras com comprimento acima de 1 mm, os comportamentos das duas formulações foram semelhantes: maior aumento percentual para as fibras de 2 mm e aumentos levemente menores para as fibras de 6 mm, 12 mm e 24 mm. É razoável supor, que uma redução no comprimento das fibras adicionadas tenha ocorrido [7]. Essa redução no comprimento pode haver gerado uma fração de fibras muito curtas para promover o aumento de permeabilidade, fazendo com que os níveis atingidos por k_1 e k_2 para as fibras de 6 mm, 12 mm e 24 mm sejam ligeiramente inferiores aos obtidos pela composição com fibras de 2 mm.

Medida de Porosidade Aparente e Total

Nas Figs. 5 e 6 estão representados os resultados de porosimetria de imersão para as duas formulações contendo fibras de polipropileno com diferentes comprimentos (amostras verdes e outras queimadas a 900 °C por 6 horas).

Observa-se que, para os diferentes tamanhos de fibras adicionadas em um mesmo tipo de concreto, as porosidades aparente e total das amostras a verde foram similares. Isso

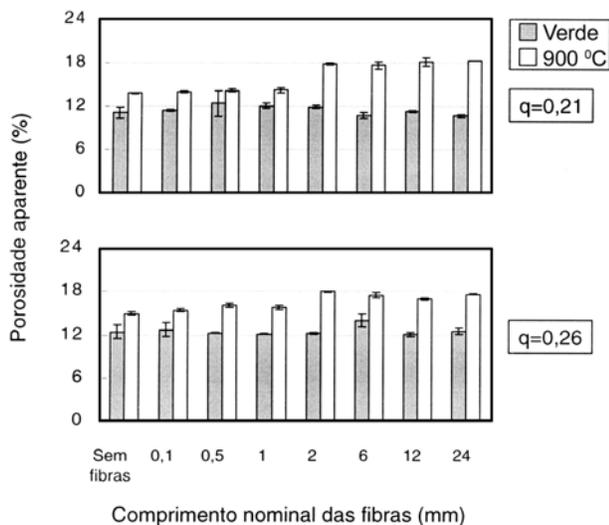


Figura 5: Resultados de medida de porosidade aparente para formulações distintas de concreto refratário contendo fibras de PP em amostras verdes e queimadas a 900 °C.

[Figure 5: *Imersion porosimetry (apparent porosity) for green and fired (900 °C) refractory castables formulations containing 0.09% weight (0.18% volume) of polypropylene fibers with several lengths.*]

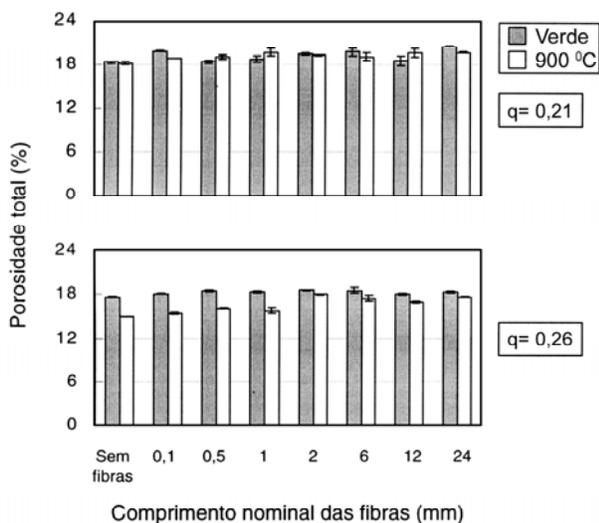


Figura 6: Resultados de medida de porosidade total para formulações distintas de concreto refratário contendo fibras de PP em amostras verdes e queimadas a 900 °C.

[Figure 6: *Imersion porosimetry (total porosity) for green and fired (900 °C) refractory castables formulations containing 0.09% weight (0.18% volume) of polypropylene fibers with several lengths.*]

indica que mesmo em diferentes formulações de concreto, a presença das fibras antes do tratamento térmico não permite a formação de canais permeáveis.

Após a queima, os valores de porosidade total para o concreto $q=0,21$ permaneceram praticamente constantes; no

concreto $q=0,26$, ocorreu um ligeiro aumento na porosidade total. É possível que a maior relação cimento/matriz no concreto formulado com $q=0,26$ seja a causa deste pequeno aumento na porosidade total: o teor de cimento adicionado aos dois tipos de concreto foi de 2% em peso do total da formulação (matriz+agregados), porém no concreto $q=0,26$ a porcentagem de matriz é menor (39%) em relação ao concreto $q=0,21$ (45%). Como as amostras foram queimadas a 900 °C (temperatura suficiente para decompor todos os hidratos do cimento de aluminato de cálcio, porém incapaz de promover densificação no material), é provável que o surgimento desses novos poros seja proveniente da perda de água dos hidratos e conseqüente redução no volume dos cristais.

Os valores de porosidade aparente após a queima das fibras de 2 mm, 6 mm e 12 mm chegaram muito próximo aos valores de porosidade total para ambas formulações. Esse aumento de porosidade não pode ser atribuído à queima de material orgânico, uma vez que o teor volumétrico adicionado (0,36%) foi muito inferior ao aumento de porosidade gerado (até 4% a mais que a referência). Portanto, ele está associado a mecanismos de abertura de porosidade oclusa, que se torna acessível ao fluido de imersão após a queima das fibras. Esse mecanismo foi descrito anteriormente [11] e pode ter um importante papel durante a secagem de concretos refratários.

No concreto projetado com $q=0,21$ observa-se que as fibras de 0,1 mm; 0,5 mm e 1 mm não apresentaram uma contribuição significativa em aumentar os valores de porosidade aparente em relação à referência, após a queima, enquanto no concreto $q=0,26$, elas provocaram modificações sensíveis. Como no caso das medidas de permeabilidade, esses resultados podem ser explicados pelas menores distâncias entre os agregados e as regiões permeáveis da formulação com maior fator de empacotamento ($q=0,26$) em relação àquela com fator menor ($q=0,21$). Essa menor distância permitiu que, mesmo as fibras curtas, pudessem formar canais após a queima, ligando poros no interior da matriz às interfaces permeáveis.

CONCLUSÕES

O tamanho das fibras incorporadas às formulações refratárias tem importante papel em sua capacidade de gerar aumentos de permeabilidade nos concretos. Houve um comprimento nominal ótimo no qual há um número máximo de fibras com tamanho mínimo necessário para formar pontes entre as regiões mais permeáveis (interfaces). As fibras de 2 mm mostraram-se mais eficientes no processo de geração de canais que contribuem efetivamente para o aumento de permeabilidade e no aumento da porosidade aparente nos dois concretos estudados.

O tamanho mais adequado de fibras para aumentar a permeabilidade dos concretos pode mudar em função da distribuição de tamanho de partículas e fator de empacotamento, uma vez que a distância média entre os agregados varia significativamente em função do projeto da distribuição granulométrica. Desse modo, formulações

com maiores fatores de empacotamento necessitam de fibras mais curtas para obter aumentos expressivos de permeabilidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Magnesita S.A., ALCOA, FAPESP e CAPES, pelo suporte fornecido para a realização deste trabalho e a FITESA S.A., TRM COMPOSTOS e WRIGLEY FIBRES pelas amostras de fibras gentilmente cedidas.

REFERÊNCIAS

- [1] R. E. Moore, J. D. Smith, *Am. Ceram. Soc.*, 32nd Annual Symposium on Refractories, EUA, 26 (1996).
- [2] T. R. Kleeb, J. A. Caprio, *Adv. Ceramics*, *The Am. Ceram. Soc.* **13** (1985) 149-161.
- [3] J. M. Canon, R. E. Moore, J. D. Smith, T. P. Sander, *Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories – UNITECR’97*, New Orleans, USA (1997) 583-592 .
- [4] M. D. M. Innocentini, R. Salomão, C. Ribeiro, F. A. Cardoso, L. R. M. Bittencourt, R. P. Rettore, V. C. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **81**, 7 (2002) 34-37.
- [5] R. Salomão, M. D. M. Innocentini, F. A. Cardoso, L. R. M. Bittencourt, R. P. Rettore, V. C. Pandolfelli, *Anais 46º Cong. Bras. Ceram.*, S. Paulo (2002) 1-12.
- [6] R. Salomão, M. D. M. Innocentini, F. A. Cardoso, L. R. M. Bittencourt, R. P. Rettore, V. C. Pandolfelli, “Coeficiente de aspecto de fibras poliméricas e sua influência na permeabilidade de concretos refratários”, *Cerâmica* (2002) submetido.
- [7] R. Salomão, V. G. Domiciano, R. G. Pileggi, M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, L. R. M. Bittencourt, R. P. Rettore, “Comportamento reológico de concretos refratários contendo fibras poliméricas”, *Anais 46º Cong. Bras. Ceram.*, S. Paulo (2002) 656-668.
- [8] R. G. Pileggi, Tese de Doutorado, UFSCar-DEMa, S. Carlos (2001) 46-47.
- [9] M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. C. Pandolfelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 6 (2000) 1536-38.
- [10] M. D. M. Innocentini, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **80**, 5 (2001) 31-36.
- [11] R. Salomão, Dissertação de Mestrado, UFSCar-DEMa, S. Carlos (2002) 84-90.
(*Rec. 13/05/02, Rev. 19/12/02, Ac. 17/01/03*)