

Efeito de fibras poliméricas na permeabilidade de concretos refratários (*Polymeric fibers and the permeability of refractory castables*)

R. Salomão¹, F. A. Cardoso¹, 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 de concretos refratários tem encontrado sérias dificuldades para se tornar um processo eficaz, apesar do grande interesse tecnológico que representa. Analisando-se as publicações científicas sobre o assunto e as patentes requeridas para formulações menos susceptíveis a explosões, nota-se que muito do que se sabe e experimenta nesse campo é fruto de experiência prática e empirismo. Entre as soluções propostas, a adição de fibras poliméricas ao concreto tem gerado bons resultados. Pouco se sabe de como essas fibras atuam ou como poderiam ter seu desempenho otimizado. Este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de fibras de polipropileno como mecanismo de aumento de permeabilidade em concretos refratários. As fibras utilizadas são produtos comerciais empregados na indústria de concretos para construção civil. Foram utilizadas fibras com tamanhos variando entre 0,1 mm e 24 mm. Resultados de caracterização térmica convencional das fibras (DSC e ATG) foram comparados com aqueles obtidos por permeamtria em baixa temperatura (PBT, em 25 °C) e em altas temperaturas (PAT, até 800 °C) para formulações de concreto contendo até 0,090% em peso (0,36% em volume) de fibras de polipropileno.

Palavras-chave: concretos, permeabilidade, fibras poliméricas, comprimento.

Abstract

In spite of the technological interest, the drying process of refractory castables faces several difficulties to be an efficient operation. Analyzing the scientific publications and the applied patents for castables formulations less sensitive to explosion, can be noted that the achievements experienced in this field are mostly based on empirical tests. The purpose of this work was to evaluate the performance of polypropylene fibers addition in order to increase the permeability of refractory castables. The fibers presented a aspect ratio (ratio between length and diameter) from 6 to 1600 and some of them are usually applied in refractory industry. The results of fibers' thermal characterization (DSC and TGA) were compared with those obtained by low and high temperature permeametry (LTP, 25 °C and HTP, until 800 °C, respectively) for castables formulations containing 0.09% weight (0.36% in volume) of polypropylene fibers.

Keywords: refractory castables, permeability, polymeric fibers, length.

INTRODUÇÃO

Apesar da importância tecnológica que representa para as indústrias siderúrgica e de fundição, o processo de aquecimento inicial de peças e revestimentos de concretos refratários tem sido realizado de maneira empírica e excessivamente cautelosa. Disponibilizar produtos mais rapidamente sem comprometer sua qualidade e tempo de vida útil tem se mostrado uma poderosa vantagem competitiva [1, 2].

Fibras poliméricas são uma interessante solução industrial para esse problema há pelo menos duas décadas, porém o modo como atuam, ou como poderiam ter seu efeito maximizado ainda não foi totalmente compreendido. Técnicas baseadas em

tentativa e erro têm sido utilizadas para conseguir um aditivo que atue satisfatoriamente.

Na literatura especializada, a atuação das fibras tem sido descrita [3], comprovada [4] e alguns tipos de fibras propostos e avaliados [5]. Porém, essas publicações apresentaram pouca preocupação com a caracterização das fibras e com as técnicas de medida de permeabilidade. Desse modo, não foi possível estabelecer correlações confiáveis entre os fenômenos ocorridos durante o aquecimento e as variações de permeabilidade observadas.

Além do grande número de tipos de fibras poliméricas existentes, as dimensões (comprimento e diâmetro) também variam de acordo com a aplicação. Fibras longas e espessas

(24 mm x 100 μm - 500 μm) atuam como reforço estrutural em compósitos, fibras contínuas e delgadas (com diâmetro entre 5 μm e 50 μm) são amplamente utilizadas em tecidos (vestuário, embalagens) e não-tecidos (embalagens, absorventes higiênicos, enchimentos) e fibras curtas e delgadas (diâmetro entre 5 μm e 50 μm e comprimento abaixo de 12 mm) são utilizadas em aplicações especiais (como elemento adesivo tipo *hot melt* em não-tecidos, e como *aditivo de secagem em concretos refratários*). O favorável desempenho das fibras de polipropileno como meio para aumento da permeabilidade, sugeriu que comprimentos de fibras distintos poderiam ser utilizados para promover diferentes aumentos de permeabilidade nos concretos refratários.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a permeabilidade de formulações de concretos refratários contendo fibras poliméricas com diversas razões de aspecto. Foram utilizadas as técnicas de medida de permeabilidade em baixa temperatura (PBT) em alta temperatura (PAT) [6, 7] e técnicas de caracterização térmica para as fibras (DSC e ATG). A partir da análise dos resultados obtidos, observou-se comportamentos distintos em relação aos aumentos de permeabilidade gerados pelas fibras de diferentes tamanhos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi utilizada uma composição de concreto refratário elaborada segundo o modelo de distribuição de partículas de Andreasen, com coeficiente q igual a 0,21. As matérias primas utilizadas compuseram uma mistura de matriz fina (24% em peso, com $d_p < 100 \mu\text{m}$) e agregados (74% em peso $d_p < 5,6 \text{ mm}$), contendo 98% em peso de alumina e 2% em peso de cimento a base de aluminato de cálcio CA14, Alcoa-EUA. Um teor de 4,12% em peso (15% em volume) de água destilada foi adicionado à formulação para mistura e hidratação do cimento. Todas as matérias primas utilizadas foram fornecidas pela Alcoa Brasil e EUA.

Foram adicionados a essa composição, sete tipos de fibras de polipropileno com diferentes tamanhos, num teor igual a 0,090% em peso (0,36% em volume). As principais características dessas fibras estão resumidas na Tabela I e Fig. 1.

As formulações contendo diferentes tamanhos de fibras foram processadas em misturador planetário e em seguida moldadas verticalmente na forma de discos com 7,5 cm de

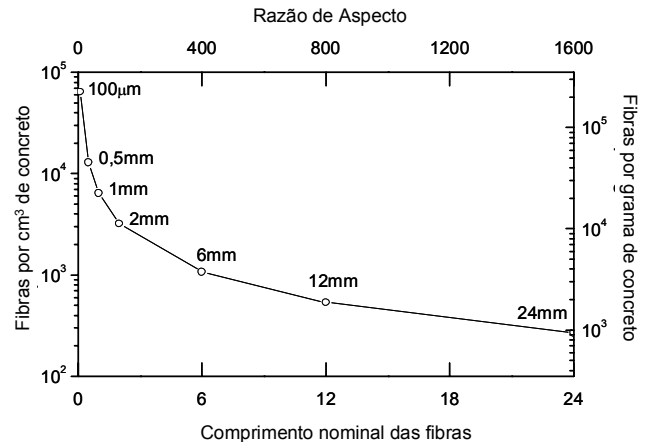


Figura 1: Correlações entre os tamanhos de fibra, os coeficientes de aspecto, o número de fibras por volume e massa de concreto.

[Figure 1: General correlations involving fiber length, aspect ratio, number of fibers per volume and weight of castable.]

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 (Votsch 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) [7]. 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. 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

Tabela I - Características das fibras utilizadas.

[Table I - General Properties of the fibers.]

Composição	Aplicação de origem	Densidade (g/cm ³)	Diâmetro (μm)	Denier (g/9000m)
Polipropileno (PP)	Reforço em concretos convencionais, carpetes, Tecidos e não-tecidos; aditivos para concretos refratários	0,9081	15	1,26

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 duas vezes para verificar sua reprodutividade.

Amostras verdes foram ensaiadas com a técnica de medida de permeabilidade em alta temperatura (PAT) desenvolvida por Innocentini et al. [6]. Essa técnica utilizou um aparato composto de duas câmaras (140 cm³ cada) e um porta-amostras cilíndrico de aço inoxidável refratário (SS-310S) onde os corpos-de-prova com dimensões de 7,5 cm de diâmetro e 2,6 cm de espessura foram fixados por anéis de vedação resistentes ao calor para evitar vazamentos. Ar seco foi pré-aquecido em uma serpentina metálica localizada dentro do forno e forçado a fluir através da amostra. Todo esse sistema foi montado no interior de um forno elétrico (7500 W) controlado por um sistema PID. A temperatura foi medida por termopares tipo K localizados na entrada e saída das câmaras e dentro do forno. A pressão na entrada da amostra foi mantida constante (3 bar) e a vazão do ar medida (Aalborg, 0 a 50 ± 0,01 mL/min). Todos os valores de temperaturas, pressão e vazão foram monitorados por um computador e gravados em intervalos de 1 segundo durante o ensaio. O aquecimento utilizado foi de 25 °C a 400 °C, numa taxa de 5 °C/min, permanecendo por 3 horas nessa temperatura. No intervalo de 400 °C a 600 °C, uma taxa de 5 °C/min e um patamar em 600 °C por 1 hora completou o ciclo do ensaio. Maiores detalhes do equipamento podem ser encontrados [6].

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).

Como os diferentes tamanhos de fibras provêm de um único tipo de filamento contínuo, somente as fibras de 6 mm foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (Netzsch DSC 204) entre 20 °C e 600 °C e por termogravimetria (Netzsch TG 209), entre 20 °C e 800 °C, ambas numa taxa de aquecimento de 5 °C/min, em atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte (argônio). Assumiu-se que o trabalho mecânico realizado nas fibras durante o corte não influenciou as caracterizações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Térmica das Fibras de Polipropileno (PP)

Na Fig. 2, estão representados os resultados da caracterização térmica para as fibras de polipropileno para condições oxidantes e inertes. Os critérios utilizados para determinar o início e o fim das reações de degradação foram, respectivamente, os valores de temperatura obtidos para as

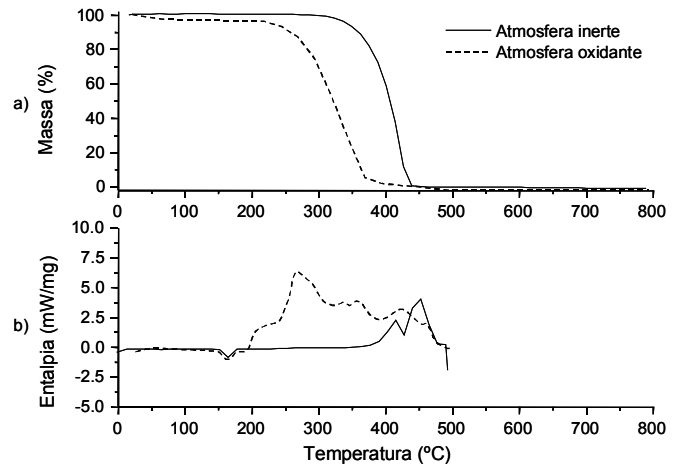


Figura 2: Caracterização térmica das fibras de PP: a) Termogravimetria e b) Calorimetria Exploratória Diferencial (CED).

[Figure 2: Thermal characterization of polypropylene fibers: a) Thermogravimetry (TG) and b) Differential Scanning Calorimetry (DSC).]

perdas de 10% e 90% da massa total.

As fibras de polipropileno apresentaram uma temperatura de fusão de 165 °C que não variou com a mudança de atmosfera, já que a fusão é uma mudança física e que o tempo de exposição à alta temperatura foi pequeno para gerar alterações químicas. O início e o fim da decomposição ocorreram em menor temperatura para atmosfera oxidante (258 °C e 364 °C, respectivamente), em relação à atmosfera inerte (360 °C e 431 °C), mostrando que esse processo é sensível à presença de oxigênio.

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

A técnica de medida de permeabilidade em baixa temperatura permite avaliar com que dificuldade um fluido atravessa um determinado meio poroso, contabilizando tanto as interações entre eles como as perdas de energia associadas com a tortuosidade. No caso de concretos refratários, os caminhos permeáveis através da estrutura se localizam preferencialmente nas interfaces entre os agregados (acima de 100 μm) e a matriz fina (abaixo de 100 μm) [6]. Essas interfaces são geradas por diferenças de empacotamento e sinterização diferencial da matriz. A queima dos concretos faz com que essa retração se acentue ainda mais e que os espaços vazios na espessura das interfaces aumentem, tornando-os mais permeáveis [6].

Os resultados de medida de permeabilidade em baixa temperatura (PBT) para concretos contendo diferentes tamanhos de fibras poliméricas (amostras verdes e outras queimadas a 900 °C por 6 horas) são representados na Fig. 3.

A permeabilidade das amostras verdes não foi alterada pela presença das fibras. No entanto, nas amostras queimadas, apesar de todas as fibras terem sido adicionadas em um

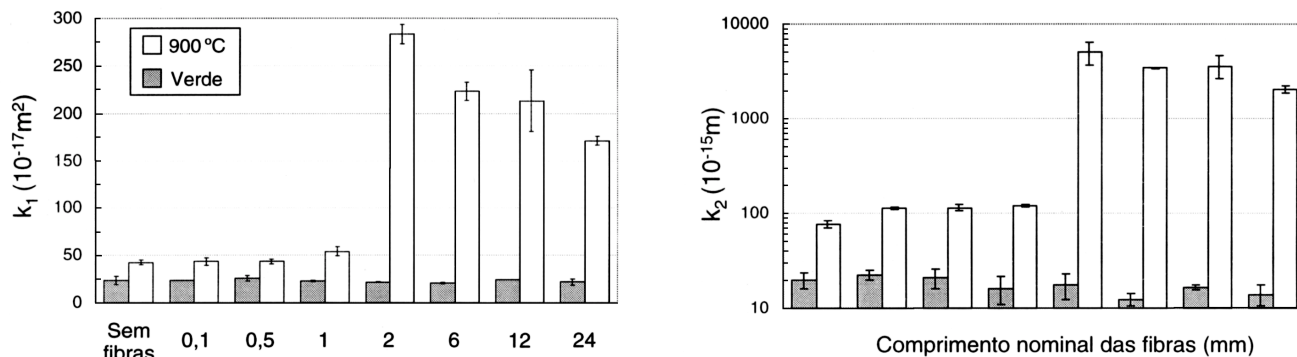


Figura 3: Resultados de medida de permeabilidade em baixa temperatura (PBT) para amostras de concreto verdes e outras queimadas a 900 °C contendo 0,090% em peso (0,36% em volume) de fibras de PP de diversos tamanhos.

[Figure 3: Low temperature permeametry (25 °C, LTP) for green and fired (900 °C) castable samples containing 0.09% weight (0.18% volume) of polypropylene fibers with several lengths.]

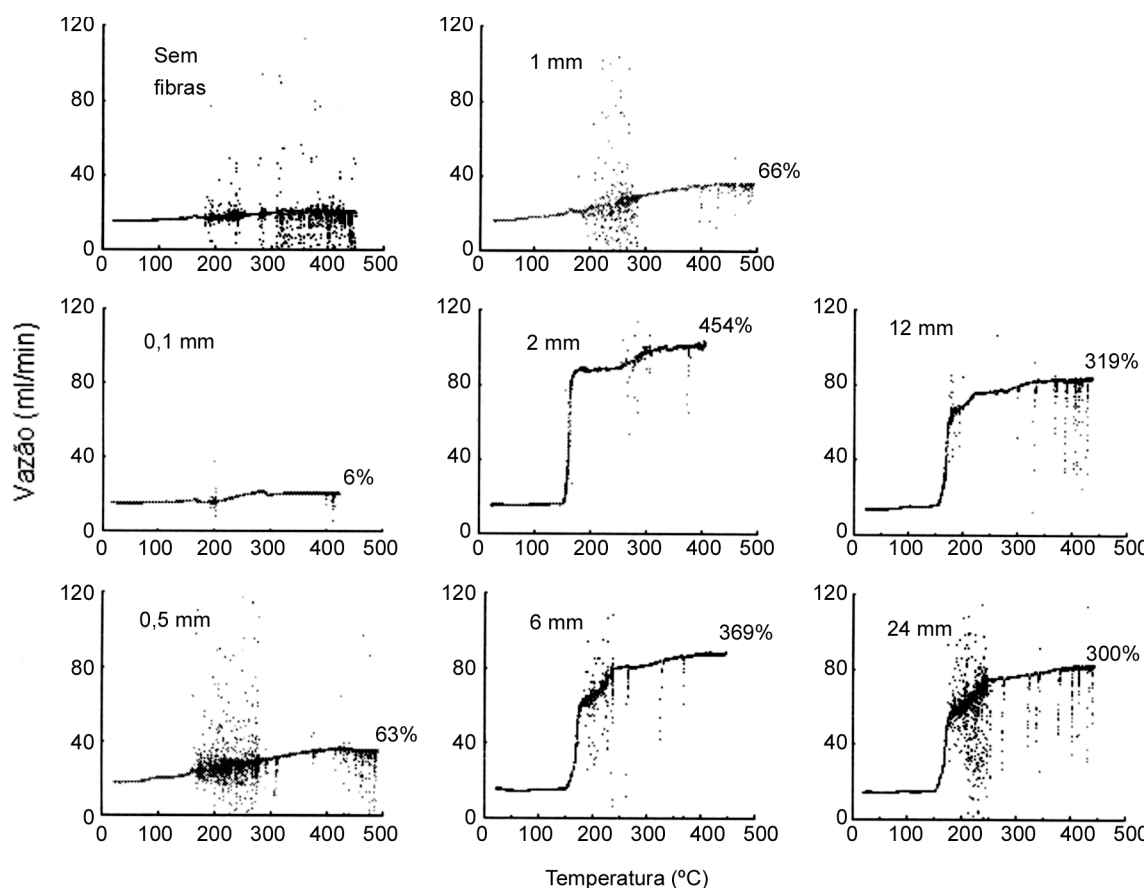


Figura 4: Resultados de PAT obtidos para as amostras de concreto contendo 0,090% em peso (0,18% em volume) de fibras de PP de diversos tamanhos.

[Figure 4: High temperature permeametry (800 °C, HTP) for castable samples containing 0.09% weight (0.18% volume) of polypropylene fibers with several lengths.]

mesmo teor volumétrico, as amostras contendo fibras menores que 2 mm apresentaram aumento de permeabilidade similares ao ocorrido na referência sem fibras. Aquelas contendo fibras de 2, 6, 12 e 24 milímetros apresentaram aumentos significativos nas constantes de permeabilidade (até 10 vezes

para k_1 e até duas ordens de grandeza para k_2).

Os resultados da Fig. 3 mostram que uma determinada fibra gera aumento de permeabilidade após sua degradação apenas quando possui um comprimento mínimo inicial de 2 mm. Abaixo desse comprimento, o aumento de permeabilidade é

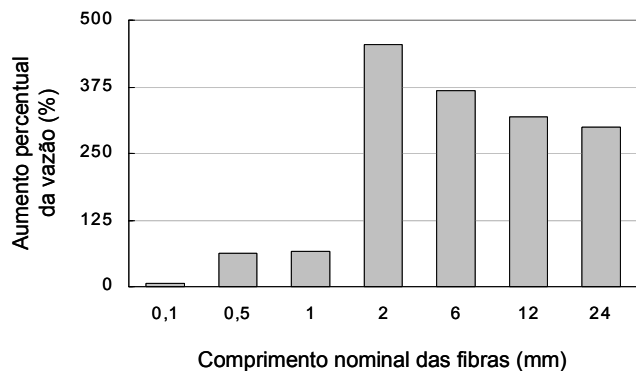


Figura 5: Aumentos percentuais nos valores de vazão obtidos por PAT. [Figure 5: Percentual variation in the flow data obtained by HTP.]

equivalente ao encontrado na referência sem fibras; acima dele, os valores atingidos são ligeiramente inferiores ao máximo.

Permeamtria em Altas Temperaturas (até 800 °C, PAT)

A técnica de PBT após tratamento térmico permite avaliar o potencial para gerar aumento de permeabilidade dos vários tipos de fibras de PP, mas não indica em que faixa de temperatura ele ocorre. Estabelecer sua posição em relação à saída do vapor d'água pode ser importante para escolha e otimização do material mais adequado. A Permeamtria em Alta Temperatura permite observar variações de permeabilidade na exata temperatura que ocorrem, isto é, sem necessidade de tratamentos térmicos prévios.

O perfil de vazão desenvolvido pelas amostras contendo fibras de polipropileno em diferentes tamanhos está representado na Fig. 4. Os aumentos percentuais da vazão em relação à referência sem fibras foram calculados e são mostrados na Fig. 5.

Excetuando-se as amostras contendo fibras de 100 µm; 500 µm e 1 mm, todas as outras apresentaram um comportamento fluidodinâmico semelhante: um aumento súbito de vazão por volta de 200 °C que se estabiliza por volta de 500 °C em um valor bem acima ao atingido pela referência (sem fibras). Nota-se que o nível final de vazão atingido foi máximo para a amostra com fibras de 2 mm (454% em relação à referência sem fibras), diminuindo gradativamente para as fibras maiores e abruptamente para as menores, atingindo o mínimo na amostra de 100 µm (6% em relação à referência sem fibras).

Medida de Porosidade Aparente (PA) e Porosidade Total (PT)

Os resultados de medida de porosidade estão representados na Fig. 6.

Os valores de porosidade total (que contabiliza poros fechados e acessíveis ao fluido de imersão) das amostras verdes e de outras queimadas a 900 °C não variaram significativamente com o tamanho da fibra empregada, mantendo-se muito próximos aos da referência (sem fibras). O mesmo comportamento foi observado para a porosidade aparente (que leva em conta somente os poros

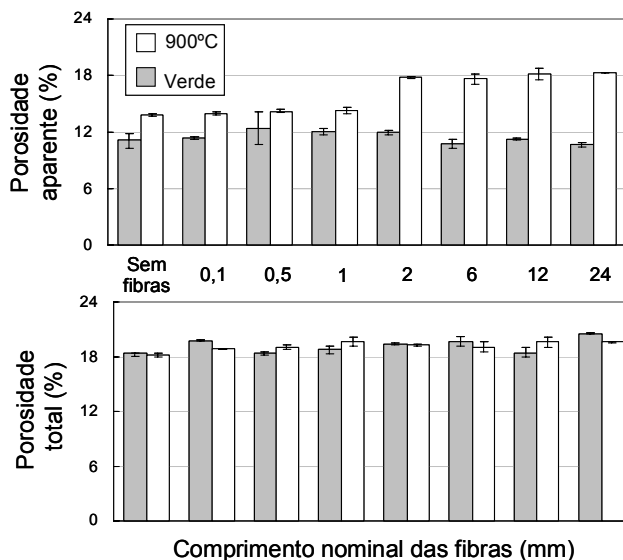


Figura 6: Resultados de medida de porosidade aparente e total para as amostras de concreto contendo 0,090% em peso (0,36% em volume) de fibras de PP de diversos tamanhos.

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

que puderam ser atingidos pelo fluido de imersão) das amostras verdes. Por outro lado, as amostras queimadas a 900 °C apresentaram um aumento significativo na quantidade de poros abertos para comprimentos de fibras acima de 1 mm, atingindo um máximo equivalente à porosidade total em 2 mm e mantendo esse valor constante para as demais amostras.

Nos valores de porosidade aparente obtidos após a queima pelas amostras contendo fibras maiores que 1 mm, houve aumentos de até 4% em relação àquele gerado pela referência sem fibras. Observa-se que a saída de água de desidratação do cimento geraram uma quantidade de poros acessíveis muito inferior àquela produzida pelas fibras maiores que 1 mm. Essa diferença (4%) não pode ser atribuída somente à queima de material polimérico, devido ao pequeno teor volumétrico adicionado (0,36%). Existe, portanto, uma fração significativa de poros, que se encontrava fechada à penetração do fluido nos corpos verdes, e que tornou-se acessível e pôde ser contabilizada após o tratamento térmico.

Comparação entre as fibras de diversos tamanhos

Os resultados das Figs. 3, 4, 5 e 6 apresentam perfis semelhantes: máximo aumento de permeabilidade, vazão e porosidade aparente para as fibras de 2 mm; aumento pouco significativo, para as mais curtas e ligeiramente inferior ao máximo, para as maiores. Seria razoável esperar que a adição de quantidades volumétricas iguais de fibras com diferentes tamanhos provocasse modificações similares nas amostras. No entanto, existe um tamanho mínimo para promover essas alterações, que também é o ideal para maximizá-las.

Esse tamanho mínimo pode estar associado com as

distâncias entre os agregados e as interfaces permeáveis dos concretos. Como as técnicas de medida de permeabilidade e porosidade utilizadas evidenciam a facilidade com que um fluido atravessa um meio poroso, seus resultados indicaram que houve um aumento das conexões entre canais já existentes, ou seja, entre as interfaces permeáveis. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que fibras maiores podem gerar uma maior interconexão entre as interfaces permeáveis e entre os próprios canais criados após a queima do material orgânico.

As fibras pequenas (0,1-1 mm) produziram uma rede de canais muito curtos que pouco contribuiria para facilitar o escoamento do fluido percolante. As fibras médias (2-6 mm) geraram um grande número de caminhos permeáveis entre as interfaces e entre seus próprios canais. As fibras maiores (12-24 mm), após a mistura, apresentam uma fração mais significativa de fibras curtas [8], que pouco contribuiu para o aumento de permeabilidade (atuando como se um teor um pouco menor de fibras fosse adicionado). Deve-se, portanto, considerar o tamanho inicial das fibras e as modificações causadas a elas durante o processamento do concreto para que seu desempenho como aditivo de aumento de permeabilidade e secagem seja otimizado.

Verificou-se que um pequeno teor de material orgânico (0,36% em volume) gerou aumentos de porosidade aparente de até 4%, em relação à referência. No entanto, o mesmo volume de orgânicos dispersos na forma de fibras muito curta não promoveu o mesmo efeito. Há, portanto, um tamanho crítico para que as fibras poliméricas possam tornar acessível toda a porosidade oclusa do concreto. Abaixo desse tamanho, a rede de interconexões formada entre as interfaces permeáveis e entre os caminhos formados pela saída das fibras torna pouco eficiente a penetração do fluido de imersão.

CONCLUSÕES

Fibras de polipropileno podem aumentar a permeabilidade de concretos refratários de forma significativa após tratamento térmico. Existe um tamanho mínimo de fibra para que esse aumento seja substancial e maximizado. Entre os produtos testados, o que promoveu maior aumento de permeabilidade foi a fibra de PP de 2 mm, sendo seguido pelas fibras de 6 mm, 12 mm, 24 mm. As fibras de 100 µm, 500 µm e 1 mm não apresentaram aumento significativo na permeabilidade

do sistema. Para uma mesma quantidade de PP adicionada ao concreto, a geometria em que ele se apresenta pode promover ou não mudanças nas propriedades fluidodinâmicas do sistema. Neste caso, fibras curtas (mas acima do comprimento mínimo) parecem ser mais eficazes que fibras muito longas.

O teor de fibras adicionado não afetou a porosidade total do sistema, mas tornou permeável praticamente toda porosidade oclusa (tornando iguais os valores das porosidades total e aparente). Assim como nos resultados de permeabilidade, também no aumento percentual da porosidade acessível, as fibras de 2 mm apresentaram melhor desempenho.

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, W. L. Headrick, T. P. Sandler, *Proceedings of the 32th Annual Symposium on Refractories*, St. Louis Section of the Am. Ceram. Soc, St. Louis, USA, 26 (1996).
- [2] W. H. Gitzen, L. D. Hart, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **40**, 8 (1961) 503-507, 510.
- [3] P. H. Havranek, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **62**, 2 (1983) 234-243.
- [4] T. R. Kleeb, J. A. Caprio, *Advances in Ceramics*, 13, edited by Robert Fisher, The Am. Ceram. Soc., (1985) 149-161 .
- [5] J. M. Canon, T. P. Sandler, J. D. Smith, R. E. Moore, *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories - UNITECR' 97*, New Orleans, U.S.A. (1997) 583-592.
- [6] M. D. M. Innocentini, C. Ribeiro, J. Yamamoto, A. E. Paiva, V. C. Pandolfelli, L. R. M. Bittencourt, R. P. Rettore, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **80**,11 (2001) 46-57.
- [7] A. R. F. Pardo, *Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, S. Carlos, SP (2000).*
- [8] 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 do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, S. Paulo, SP (2002).* (Rec.13/05/02, Rev. 22/10/02, Ac. 23/10/02).