

Influência de aditivos dispersantes nas propriedades de concretos refratários de Al_2O_3 e Al_2O_3 -MgO

(Influence of dispersants in Al_2O_3 and Al_2O_3 -MgO refractory castables)

I. R. de Oliveira¹, A. R. Studart², M. Innocentini¹, L. A. Nascimento¹, V. C. Pandolfelli¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa

Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

²Department of Materials, Swiss Federal Institute of Technology (ETH-Zürich)

ivone@iris.ufscar.br; vicpando@power.ufscar.br

Resumo

O estado de dispersão das partículas constituintes da matriz de concretos apresenta uma influência direta no comportamento reológico desses materiais, determinando as técnicas que podem ser usadas para a sua aplicação. Diferentes aditivos são utilizados visando uma dispersão eficiente, a qual constitui um requisito importante na otimização do empacotamento das partículas e da resistência mecânica de concretos. Entretanto, a influência desses aditivos nas propriedades de concretos tem sido muito pouco estudada. Neste trabalho investigou-se o efeito de três dispersantes nas propriedades e desempenho na secagem de diferentes composições refratárias. A presença de poliácido de sódio resultou em concretos com elevada permeabilidade e maior porosidade. Por outro lado, em composições no sistema Al_2O_3 -MgO a presença de hexametáfosfato de sódio proporcionou concretos com permeabilidade extremamente baixa acarretando numa secagem mais lenta, enquanto o ácido cítrico apresentou um desempenho intermediário. Tais efeitos nas propriedades dos concretos foram correlacionados às características intrínsecas dos aditivos.

Palavras-chave: concreto refratário, permeabilidade, porosidade, secagem, dispersantes.

Abstract

The state of dispersion of the castables matrix particles presents a direct influence in their rheological behavior, determining the techniques that can be used for their installation. Different additives have been used aiming an efficient dispersion, which constitutes an important requirement in the optimization of the particles packing and mechanical resistance of castables. However, the influence of those additives in the castables properties has not been extensively studied. In this work, the effect of 3 dispersants was investigated in the properties and drying behavior of different refractory compositions. The presence of sodium polyacrylate resulted in castables with higher permeability and larger porosity. On the other hand, in Al_2O_3 -MgO compositions the presence of sodium hexametaphosphate provided extremely low permeability castables resulting in a slower drying, whereas the citric acid presented an intermediate behavior. Such effects in the castables properties were correlated to intrinsic characteristics of the additives.

Keywords: refractory castable, permeability, porosity, drying, dispersants.

INTRODUÇÃO

Dentre os refratários empregados na produção de aços, os concretos se destacam principalmente por possibilitar a automação da etapa de aplicação do revestimento refratário e pelo desempenho frente às severas condições de trabalho. Entretanto, a necessidade de se produzir aços de alta qualidade com baixo custo, vem exigindo melhorias na qualidade dos concretos refratários, com o intuito de aumentar o tempo de vida útil desses materiais cerâmicos.

A otimização da reologia e do empacotamento de partículas é indispensável para a produção de concretos refratários avançados. Para tanto, um controle simultâneo da distribuição

de tamanho de partículas e do estado de dispersão da matriz deve ser efetuado. Os concretos refratários podem ser visualizados como uma suspensão aquosa com alta concentração de sólidos onde a adequada dispersão da matriz (fração de partículas < 100 μ m) possibilita a obtenção de superiores valores de fluidez [1]. Simultaneamente, a dispersão possibilita que a distribuição de partículas projetada possa ser efetivamente obtida, aumentando a densidade de empacotamento e reduzindo a quantidade de água do concreto. Portanto, o comportamento reológico e as características de aplicação dos concretos são fortemente influenciados pelo estado de dispersão das partículas [2].

Dentre os mecanismos de estabilização normalmente

utilizados para a dispersão de suspensões aquosas como a matriz dos concretos, destaca-se o mecanismo eletroestérico, em que a aglomeração das partículas é inibida pela atuação de forças eletrostáticas repulsivas entre as mesmas e pelo impedimento estérico provocado pelas moléculas de dispersantes adsorvidas na interface partícula/líquido. Vários aditivos orgânicos, tais como poliácridatos e ácido cítrico, vêm sendo utilizados com sucesso para promover a dispersão de suspensões de Al_2O_3 [3, 4]. Em suspensões de Al_2O_3 contendo uma segunda fase, a dispersão tem sido obtida utilizando-se aditivos que promovam cargas elétricas de mesmo sinal na superfície das partículas [5]. No entanto, há poucas informações na literatura a respeito da influência destes aditivos nas propriedades de concretos refratários.

Neste contexto, foram selecionadas duas composições refratárias (Al_2O_3 e Al_2O_3 -MgO) para a avaliação da influência de diferentes aditivos dispersantes nas propriedades (permeabilidade e porosidade) e desempenho na secagem desses materiais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Concretos refratários no sistema Al_2O_3 e Al_2O_3 -MgO foram preparados de acordo com a Tabela I, seguido da adição do dispersante na forma sólida e a homogeneização em um misturador duplo cone por 5 min. Posteriormente, as composições foram misturadas com adição de água utilizando-se um reômetro especial para concretos [6], seguindo um procedimento ótimo de mistura [7].

Os aditivos avaliados, ácido cítrico (Labsynth), hexametáfosfato de sódio (Labsynth) e poliácridato de sódio (BASF S.A.), foram adicionados ao concreto num teor de 0,15%-p em relação à massa total do concreto, com exceção do ácido cítrico (0,05%-p).

A permeabilidade ao ar dos concretos foi determinada em temperatura ambiente utilizando-se um equipamento

recentemente desenvolvido [8]. Esse teste foi realizado em amostras cilíndricas (75 mm de diâmetro e 26 mm de espessura) sendo os dados experimentais (pressão/vazão) ajustados segundo a equação de Forchheimer para fluidos compressíveis [8], apresentada a seguir:

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_o L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (A)$$

na qual, P_i e P_o são respectivamente as pressões absolutas na entrada e na saída da amostra de espessura L , ρ e μ são respectivamente a densidade e a viscosidade do ar, v_s é a velocidade superficial do ar, calculada pela divisão da vazão volumétrica pela área frontal e livre para escoamento. Os parâmetros k_1 e k_2 são constantes conhecidas respectivamente como permeabilidades Darciana ou viscosa e não-Darciana ou inercial.

A porosidade aparente (P.A.) de concretos a verde foi medida aplicando-se o método de Arquimedes em amostras cilíndricas (40 mm de diâmetro e altura), usando querosene como líquido de imersão. Tal propriedade é determinada através das medidas do peso seco das amostras (P_s), do peso imerso (P_i) e do peso úmido (P_u), como apresentado na equação (B). Antes dessas medidas, as amostras permaneceram imersas em querosene durante 24 horas sendo às 2 horas iniciais sob vácuo.

$$P.A. = \left[\frac{(P_u - P_s)}{(P_u - P_i)} \right] \times 100 \quad (B)$$

As amostras usadas nos ensaios de permeabilidade e porosidade foram curadas por 2 dias a 50 °C em ambiente saturado e então secas em sílica gel em temperatura ambiente por 5 dias. Foram avaliadas 3 amostras de cada composição para garantir a confiabilidade dos resultados.

Para a avaliação quanto à secagem dos concretos selecionou-

Tabela I - Composições de concretos refratários nos sistemas Al_2O_3 e Al_2O_3 -MgO.
[Table I - Compositions of refractory castables in the Al_2O_3 and Al_2O_3 -MgO systems.]

Al_2O_3	Al_2O_3 -MgO				
Matérias-primas		% volume	% peso	% volume	% peso
Agregados	Alumina eletrofundida branca EK 8R malha 4/10 – 200 [^]	74,00	73,66	74,00	74,00
Matriz	Alumina calcinada A-1000SG [^]	11,65	12,34	11,65	12,40
	Sinter MgO ^{^*}	0,00	0,00	12,00	11,61
	Alumina Tabular T60 325 ^{^***}	12,00	12,01	0,00	0,00
	Cimento CA-14 [^]	2,35	1,99	2,35	2,00
Água destilada (base seca)		17,25	5,62	17,25	5,65

[^] Alcoa Alumínio – Brasil, ^{^*} Magnesita S. A. – Brasil. * diâmetro médio = 8,7 μ m e densidade = 3,57 g/cm³

** diâmetro médio = 6,7 μ m e densidade = 3,71 g/cm³

se o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Utilizou-se um forno elétrico controlado por um sistema P.I.D. em taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $700\text{ }^\circ\text{C}$. Os corpos-de-prova foram suspensos no centro do forno para garantir o aquecimento simultâneo de todas as faces do corpo. Dados de massa e temperatura foram coletados e registrados por computador em intervalos de 5 segundos. A perda de massa durante a secagem foi avaliada através do parâmetro normalizado W , o qual mede a fração acumulada de água perdida pela quantidade total de água inicialmente presente no corpo. W varia de 0 até 100% sendo definido como apresentado na equação (C), onde M representa a massa registrada no tempo i , M_o é a massa inicial e M_f é a massa final do corpo.

$$W (\%) = \times 100 \left(\frac{M_o - M}{M_o - M_f} \right) \quad (\text{C})$$

Esses ensaios foram realizados em amostras cilíndricas (40 mm de diâmetro e espessura), curadas por 7 dias em ambiente saturado em diferentes temperaturas (8 e $50\text{ }^\circ\text{C}$).

A partir da avaliação do parâmetro W em função da temperatura do forno foi determinada a temperatura em que ocorreu a perda de metade da água total da amostra (T_{50}) ou a temperatura de explosão ($T_{\text{explosão}}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Permeabilidade e porosidade aparente

Um dos fatores que limitam os benefícios econômicos de uma instalação rápida de concretos refratários é o tempo excessivo gasto no processo de secagem, devido à dificuldade de se retirar a água presente na estrutura do material, de forma eficaz, controlada e sem causar danos mecânicos ou explosão. O entendimento dos fenômenos envolvidos com a remoção de água dos concretos pode levar à otimização da etapa de secagem e, conseqüentemente, à redução no tempo total de troca do revestimento e à redução no consumo de energia [9].

Uma das principais propriedades que influenciam a tendência à explosão e a taxa de secagem máxima dos concretos é a sua permeabilidade. Se a geração de vapor d'água no interior da estrutura ocorrer mais rápido do que sua liberação para a superfície, então a pressão desenvolvida no interior dos poros pode exceder a tensão de fratura do corpo, causando até mesmo sua explosão. Um corpo permeável evita o acúmulo de vapores em sua estrutura, fazendo com que o uso de rampas de aquecimento mais agressivas e curtas não levem à sua explosão.

A avaliação quanto à permeabilidade dos concretos estudados é apresentada na Fig. 1 pela constante não-Darciana (k_2). Os resultados de porosidade aparente são apresentados na Fig. 2.

Independente do sistema estudado, as amostras de concreto preparadas com poliacrilato de sódio apresentaram elevada permeabilidade. Por outro lado, na presença de ácido cítrico e hexametáfosfato de sódio observou-se a influência do sistema utilizado. A combinação do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ com tais

aditivos resultou no decréscimo da permeabilidade do concreto, especialmente para o hexametáfosfato de sódio.

As amostras de concreto preparadas com poliacrilato de sódio também apresentaram maior porosidade aparente enquanto os demais aditivos mostraram comportamentos similares para os dois sistemas utilizados.

O poliacrilato de sódio foi analisado quimicamente em um espectrofotômetro de plasma (ICP-AES) revelando a presença de enxofre ($159,8\text{ mg/L}$) além dos elementos químicos esperados (6296 mg/L de Na e 20300 mg/L de C). Pequenas cadeias de átomos de enxofre podem estar formando pontes mantendo unidas às cadeias poliméricas do poliacrilato de sódio resultando em uma molécula gigante, como ilustrado na Fig. 3. Tal fenômeno é denominado entrecruzamento. Os materiais entrecruzados podem com facilidade absorver uma quantidade de solventes até muitas vezes o seu próprio peso [10]. Um material entrecruzado que tenha absorvido grande

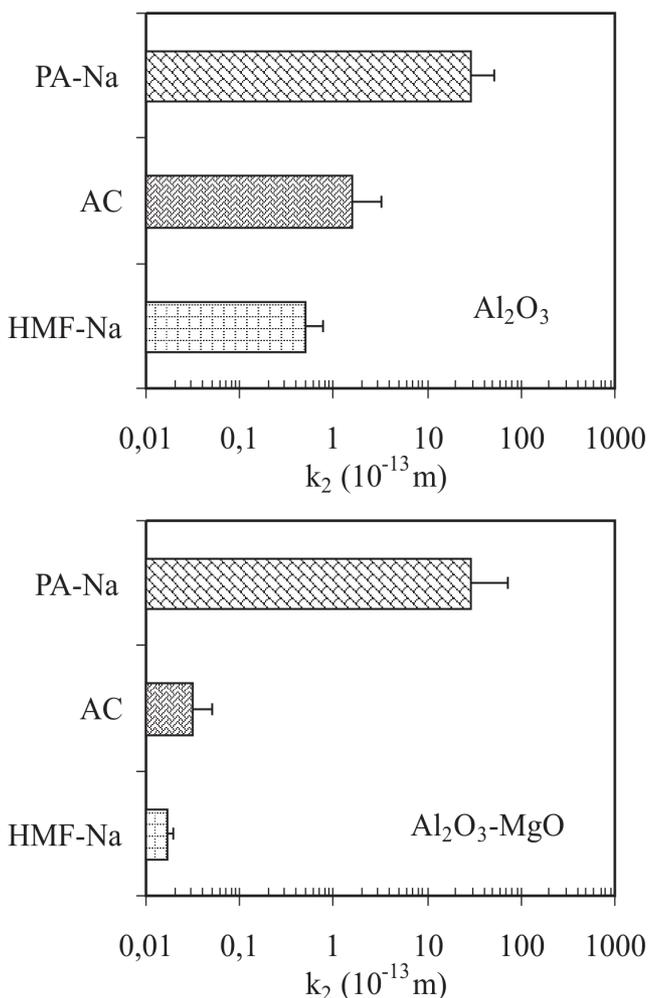


Figura 1: Ensaios de permeabilidade em temperatura ambiente de amostras de concretos nos sistemas Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ na presença dos aditivos dispersantes: poliacrilato de sódio (PA-Na), ácido cítrico (AC) e hexametáfosfato de sódio (HMF-Na).

[Figure 1: Permeability at room temperature of castables in the Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ systems in the presence of dispersants: sodium polyacrylate (PA-Na), citric acid (AC) and sodium hexametaphosphate (HMF-Na).]

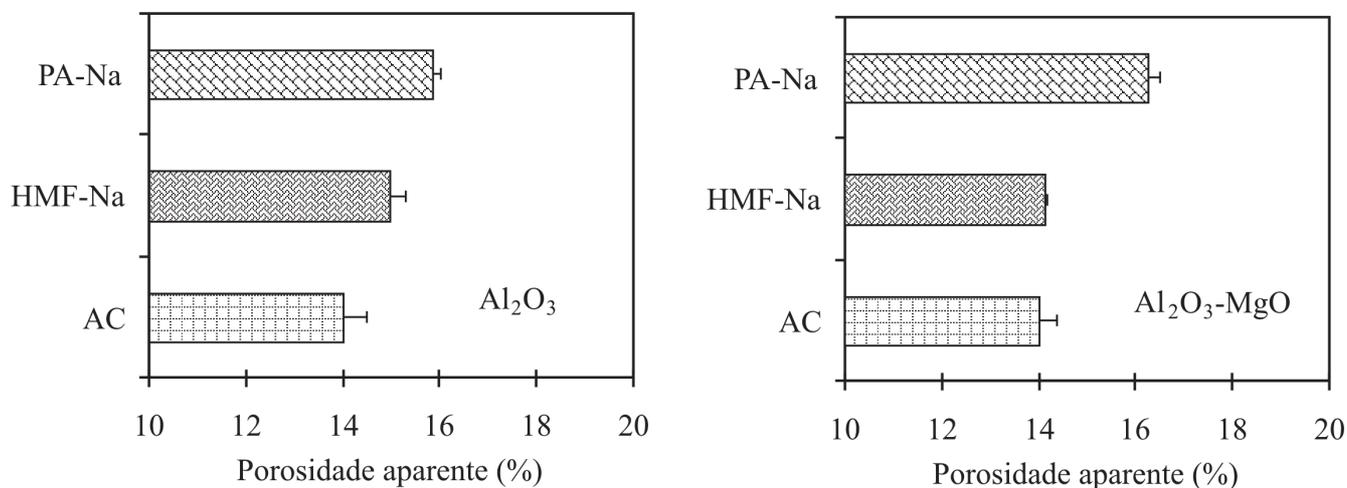


Figura 2: Ensaio de porosidade aparente de amostras de concretos nos sistemas Al_2O_3 e Al_2O_3 -MgO na presença dos aditivos dispersantes: poliacrilato de sódio (PA-Na), hexametáfosfato de sódio (HMF-Na) e ácido cítrico (AC).

[Figure 2: Apparent porosity of castables in the Al_2O_3 and Al_2O_3 -MgO systems in the presence of dispersants: sodium polyacrylate (PA-Na), sodium hexametaphosphate (HMF-Na) and citric acid (AC).]

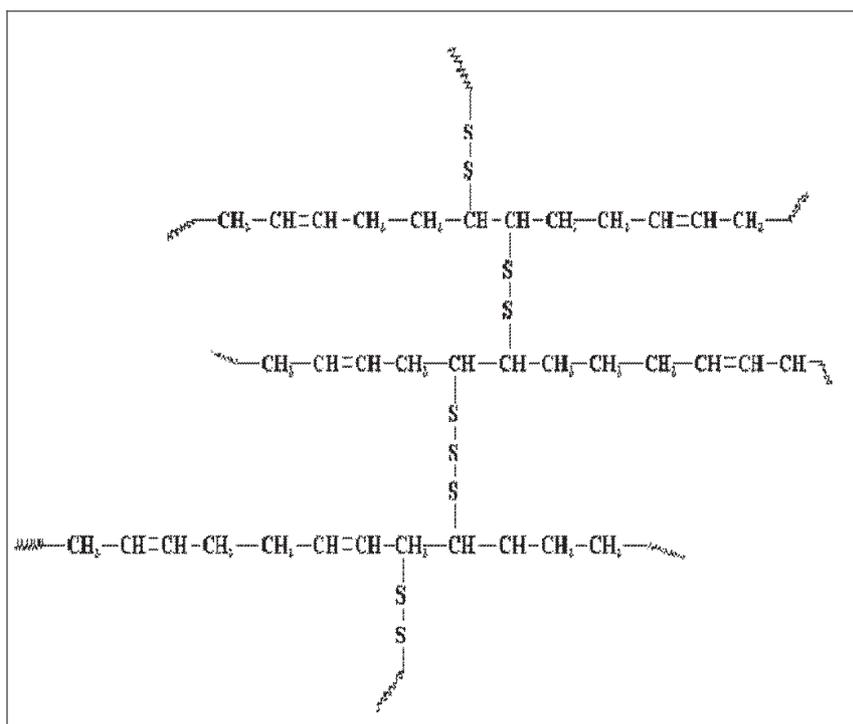


Figura 3: Ilustração do entrecruzamento de cadeias poliméricas através da formação de pontes de curtas cadeias de enxofre.

[Figure 3: Graphical sketch of the cross-linking of polymeric chains through the bridging of short sulfur chains.]

quantidade de solvente é denominado gel.

O mecanismo pelo qual os polímeros são capazes de absorver tal volume de soluções aquosas não é somente físico uma vez que depende da natureza química do polímero. As forças que contribuem para o inchamento dos polímeros entrecruzados são a energia livre de mistura e a resposta elástica do entrecruzamento, embora também existam polímeros que apresentem em sua estrutura unidades ionizáveis. Assim,

quando um polímero com estas características é introduzido em um meio aquoso, as unidades iônicas se dissociam e criam uma elevada densidade de íons no gel. Este caráter iônico produz novas forças que condicionam o inchamento. Além disso, a diferença da concentração de íons entre o gel inchado e a solução externa produz uma pressão osmótica, que somente será reduzida através da diluição da carga, ou seja, por um maior inchamento do gel [10].

O inchamento do poliácridato de sódio distribuído homogeneamente no concreto pode explicar a elevada permeabilidade e maior porosidade verificada nessas amostras.

A fim de se avaliar a interação entre o hexametáfosfato de sódio e o MgO preparou-se uma suspensão aquosa contendo esses materiais. Nessa suspensão, mantida a 50 °C durante dois dias, observou-se a formação de um gel, apresentado na Fig. 4.

O hexametáfosfato é um polifosfato (polieletrólito). Vários polifosfatos são efetivos agentes seqüestrantes em condições adequadas apresentando tendência a formar gel na presença de íons metálicos. Os polifosfatos seqüestram bem o cálcio e o magnésio mas são menos efetivos para outros cátions.

Um agente seqüestrante forma complexos químicos com íons metálicos. A maior parte deles é constituída por substâncias químicas que reagem com metais para formar quelatos, cuja estabilidade depende do metal complexado. Tais substâncias estão unidas ao átomo metálico por coordenação e devem possuir par ou pares de elétrons não compartilhados, para que estabeleçam as ligações. Podem ser um íon ou molécula orgânica ou inorgânica.

Quando um cátion metálico se liga a uma substância que possui dois ou mais grupos doadores de pares de elétrons, de maneira que se forma uma ou mais estruturas em anel, o composto

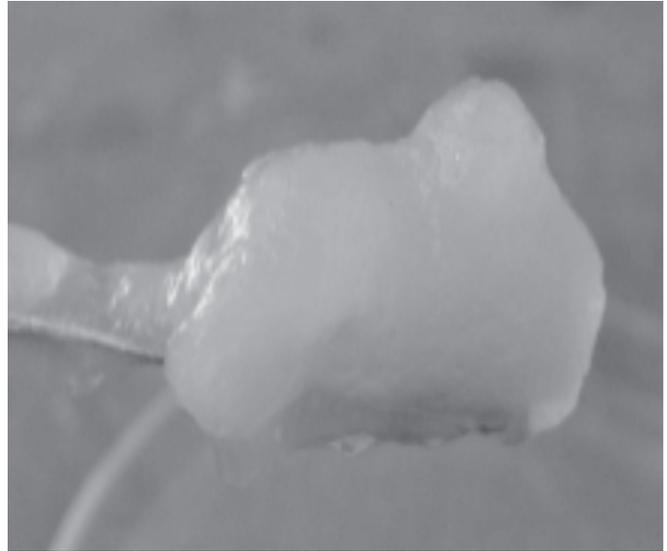


Figura 4: Gel formado na suspensão aquosa contendo hexametáfosfato de sódio e MgO, após dois dias a 50 °C.
 [Figure 4: Gel obtained from the aqueous suspension containing sodium hexametaphosphate and MgO, after 2 days at 50 °C.]

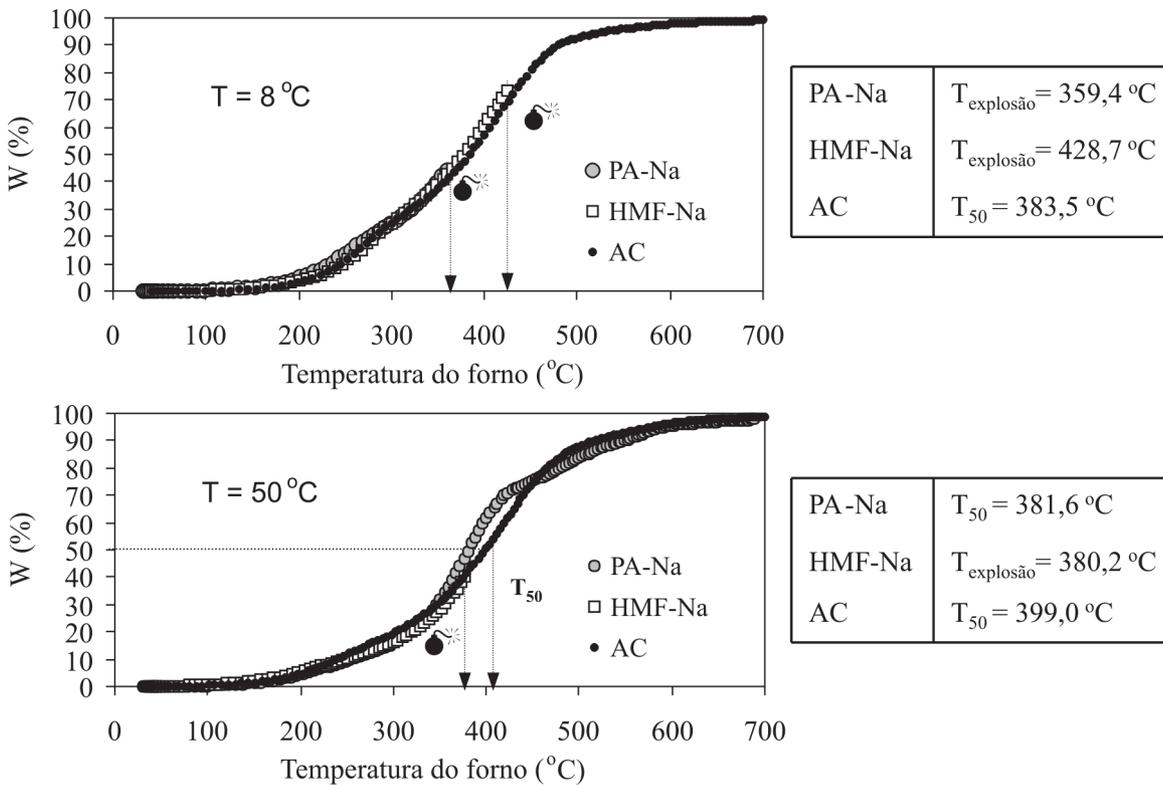
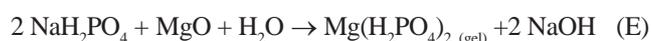


Figura 5: Avaliação do parâmetro W em função da temperatura do forno, determinando-se o desempenho na secagem dos concretos refratários no sistema Al₂O₃-MgO na presença de diferentes aditivos, quando curados a 8 °C ou 50 °C.
 [Figure 5: W parameter as a function of the furnace temperature, highlighting the drying behavior of refractory castables in the Al₂O₃-MgO system in the presence of different dispersants, after curing at 8 °C or 50 °C.]

resultante é chamado de quelato ou quelato do metal e a substância doadora de elétrons é denominada de “agente quelante”.

A formação de gel nos concretos resultantes da combinação Al_2O_3 -MgO/hexametafosfato de sódio pode explicar a permeabilidade extremamente baixa verificada para esses materiais. Provavelmente, tal combinação resulte da degradação desse fosfato à ortofosfatos ácidos ou seus sais durante a cura do concreto. Após a degradação, o componente ácido reage com MgO produzindo uma ligação, como exemplificado pelas equações abaixo [11]:



Desempenho na secagem

Além da permeabilidade, um outro fator que influencia a tendência à explosão e a taxa de secagem máxima do concreto é a sua temperatura de cura.

Quando se usam baixas temperaturas de cura (< 21 °C) há um aumento significativo na tendência à explosão, o que tem sido associado à existência de fases do cimento com baixa densidade que retêm grande quantidade de água combinada no interior de sua estrutura. Isso confere a esta fase uma maior tendência de obstruir (total ou parcialmente) alguns interstícios e interconexões entre os poros, resultando em uma permeabilidade menor do concreto.

Neste trabalho utilizaram-se as temperaturas de cura de 8 °C para favorecer a formação das fases de baixa densidade, principalmente o hidrato CAH_{10} , e de 50 °C para promover as fases de maior densidade tais como C_3AH_6 e AH_3 .

Os resultados de T_{50} ou de $T_{\text{explosão}}$, obtidos para os concretos no sistema Al_2O_3 -MgO, a partir da avaliação do parâmetro W em função da temperatura do forno são apresentados na Fig. 5.

Concretos preparados com poliacrilato de sódio curados a 50 °C, apresentaram um bom desempenho na secagem dada a elevada permeabilidade desses materiais. Entretanto, tal permeabilidade não foi suficiente para evitar a explosão dos concretos quando curados a 8 °C. Já, os concretos preparados com hexametafosfato de sódio mostraram a maior tendência à explosão uma vez que explodiram mesmo quando curados a 50 °C. Isso pode ser atribuído a permeabilidade extremamente baixa apresentada por esse sistema devido à formação de gel. Por outro lado, concretos preparados com ácido cítrico não explodiram independente da temperatura de cura.

CONCLUSÕES

As propriedades (permeabilidade e porosidade), bem como o desempenho na secagem dos concretos avaliados (Al_2O_3 e Al_2O_3 -MgO) sofreram influência do tipo de aditivo usado para a dispersão da matriz.

O inchamento das moléculas gigantes formadas pelo poliacrilato de sódio, entrecruzado com pequenas cadeias de

átomos de enxofre, propiciou a produção de concretos com alta porosidade e conseqüentemente elevada permeabilidade. Embora isso apresente uma vantagem para o processo de secagem dos concretos, certamente reduz a resistência mecânica e a resistência à corrosão dos mesmos.

Por outro lado, a formação de gel nos concretos Al_2O_3 -MgO dispersos com hexametafosfato de sódio foi responsável pela reduzida permeabilidade e maior tendência à explosão dos concretos contendo este dispersante.

Entre os aditivos avaliados, o ácido cítrico mostra-se o mais promissor, uma vez que não influencia significativamente as propriedades avaliadas. Além disso, apresenta um melhor desempenho na secagem, uma vez que não apresenta tendência à explosão comparado aos outros sistemas estudados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Alcoa Alumínio S.A. e à Magnesita S.A. pelo fornecimento das matérias-primas e à FAPESP pelo apoio financeiro recebido.

REFERÊNCIAS

- [1] A. R. Studart, W. Zhong, V. C. Pandolfelli, “Rheological design of zero-cement self-flow castables”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **78**, 5 (1999) 65-72.
 - [2] K. Watanabe, M. Ishikawa, M. Wakamatsu, “Rheology of castable refractories”, *Taikabutsu Overseas* **9**, 1 (1989) 41-53.
 - [3] J. Cesarano III, I. A. Aksay, A. Bleier, “Stability of aqueous α - Al_2O_3 suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte”, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 4 (1988) 250-255.
 - [4] P. Hidber, T. Graule, L. Gauckler, “Citric acid - A dispersant for aqueous alumina suspensions”, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 7 (1996) 1857-1867.
 - [5] I. R. Oliveira, P. Sepúlveda, V. C. Pandolfelli, “Heterodefloculação no sistema Al_2O_3 -SiC”, *Cerâmica* **44**, 290 (1998) 238-243.
 - [6] R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, A. E. Paiva, J. Gallo, “Novel rheometer for refractory castables”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **79**, 1 (2000) 54-58.
 - [7] R. G. Pileggi, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli, “How mixing affects the rheology of refractory castables”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **80**, 6 (2001) 27-31; **8**, 7 (2001) 38-42.
 - [8] M. D. M. Innocentini, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, “How PSD affects permeability of castables”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **80**, 5 (2001) 31-36.
 - [9] M. D. M. Innocentini, F. Cardoso, M. M. Akiyoshi, V. C. Pandolfelli, “Drying stages during the heat-up of high-alumina, ultra-low cement refractory castables”, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 7 (2003) 1146-1148.
 - [10] Martínez et al., “Algunas aplicaciones curiosas de los polímeros superabsorbentes”, *Química e Industria* (1998) 26-31.
 - [11] J. E. Lyon, T. U. Fox, J. W. Lyons, “Phosphate bonding of magnesia refractories”, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **45**, 12 (1966) 1078-1081.
- (Rec. 04/06/03, Ac. 15/07/03)