

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DE CONCRETOS  
REFRATÁRIOS**

Breno Parente Bezerra

São Carlos-SP  
2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SECAGEM DE CONCRETOS**  
**REFRATÁRIOS**

Breno Parente Bezerra

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula da Luz

Agência Financiadora: CAPES (Processo 88882.332703/2019-01)

São Carlos-SP

2020



## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Maria e Francisco José.*

## VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri  
(2018).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Breno Parente Bezerra, realizada em 11/08/2020.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Profa. Dra. Vânia Regina Salvini (FATEC)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.





## AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo amor, apoio, dedicação, confiança, incentivos, conselhos, paciência, pelas alegrias compartilhadas e por sempre estar presente nos momentos mais difíceis.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Pandolfelli e Profa. Dra. Ana Paula da Luz, pela grandiosa e dedicada orientação, compartilhamento de conhecimentos e experiências, apoio, conselhos, incentivos, paciência e confiança no meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM/UFSCar, especialmente à equipe da secretaria, pelos serviços prestados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos sob processo de número 88882.332703/2019-01.

Ao Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais – GEMM, na pessoa do Prof. Dr. Pandolfelli, por todo o suporte e infraestrutura.

Aos professores do PPGCEM que fizeram parte do meu percurso durante as disciplinas do mestrado, sou grato por compartilharem conhecimentos e experiências.

Às empresas Almatris (Brasil), Elkem (Noruega) e Imerys Aluminates (França) por fornecerem parte das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Agnelli, por fornecer os polímeros biodegradáveis empregados em parte da metodologia deste estudo e pela disponibilidade em ajudar.

Aos amigos, colegas e funcionários do GEMM, pela convivência e conhecimento compartilhado.

Aos amigos e colegas, agradeço pela amizade, parceria, momentos de alegria e apoio nas horas difíceis.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

O processo de secagem de concretos refratários contendo ligantes hidráulicos normalmente é efetuado utilizando programas de aquecimento conservadores e longos, a fim de preservar a microestrutura dos revestimentos densos e evitar danos ou explosão dos mesmos, devido a pressurização de vapor de água gerado acima de 110°C. Portanto, alternativas para evitar a pressurização e/ou reduzir o risco de danos aos refratários, permitindo otimizar esta etapa de aquecimento, podem vir a resultar em significativa economia de energia e menores paradas no processo produtivo industrial. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar aditivos que atuam modificando a permeabilidade da microestrutura dos concretos e prevenindo a explosão destes materiais durante aquecimento rápido. Foram selecionados novos aditivos comerciais (Emsil-Dry - ED e RefPac Mipore 20 – MP), alternativos (lactato de alumínio – LA e lactato de cálcio – LC) e fibras poliméricas com baixo ponto de fusão (PP - polipropileno, PLA – ácido poliláctico, EVA – copolímero etileno acetado de vinila e PCL - policaprolactona). As formulações de refratários aluminosos (com e sem aditivos) ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (AB) aqui avaliadas foram elaboradas segundo o modelo de empacotamento de Andreasen e, posteriormente, diversos ensaios experimentais (fluidez, resistência mecânica, porosidade aparente, permeamtria, resistência à explosão, etc.) foram realizados para inferir as propriedades e o desempenho de tais composições. Os resultados evidenciaram que MP, LA e LC modificaram as sequências de hidratação dos ligantes e que o desempenho das fibras poliméricas é melhorado por efeitos oxidativos e transformações morfológicas durante o aquecimento. Com exceção das fibras PLA, os demais aditivos selecionados (ED, MP, LA, LC, PP, PLA, EVA ou PCL) foram efetivos em ajustar a microestrutura dos concretos ligados com CAC. Já as composições contendo AB apresentaram maior resistência à explosão quando aditivadas com MP, fibras PP ou blendas de LA+CAC ou LC+CAC.

**Palavras-chave:** Secagem; Aditivos de secagem; Permeabilidade; Ligantes hidráulicos; Concretos refratários.



## ABSTRACT

### OPTIMIZATION OF THE DRYING PROCESS OF REFRACTORY CASTABLES

The drying step of hydraulic-bonded refractory castables is usually carried using conservative and long heating schedules, in order to preserve the microstructure of dense ceramic linings and inhibit explosive spalling risks, due the steam pressurization resulting from the intense water vapor release observed 110°C. Therefore, alternatives to minimize pressurization and/or to enhance the refractories' explosion resistance may lead to significant energy savings and lower downtime of industrial processes. In this context, this work aimed to evaluate additives that are able to modify the castables' permeability and prevent their explosion when exposed to fast drying schedules. Commercial additives (Emsil-Dry - ED and RefPac Mipore 20 - MP), alternatives ones (aluminum lactate - LA and calcium lactate - LC) and low melting point polymeric fibers (PP – polypropylene, PLA – polylactic acid, EVA – copolymer ethylene vinyl acetate, and PCL - polycaprolactone) were selected as drying agents. High-alumina castable formulations (with and without additives) containing calcium aluminate cement (CAC) or hydratable alumina (AB) have been designed according to the Andreasen packing model and, subsequently, extensive experimental tests (flowability, cold flexural strength, apparent porosity, permeability measurements, explosion resistance tests, etc.) were carried out to infer the properties and performance of such materials. The obtained results showed that MP, LA or LC additives change the hydration sequences of the used binders (CAC or AB) and that the performance of the polymeric fibers was improved by oxidative effects and their morphological transformations during heating. Except PLA-fibers, the other selected additives (ED, MP, LA, LC, PP, PCL, or EVA) were effective in adjusting the microstructure of CAC-bonded castables. On the other hand, AB-bonded refractory compositions exhibited high explosion resistance by adding MP, PP-fibers, or blends of LA+CAC or LC+CAC.

**Keywords:** Drying behavior; Drying additives; Permeability; Hydraulic binders; Refractory castables.



## PUBLICAÇÕES

- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P.; PANDOLDELLI, V.C. Novel drying additives and their evaluation for self-flowing refractory castables. **Ceramics International**, v. 46, n. 3, p. 3209-3217, 2020.
- LUZ, A. P.; BEZERRA, B.P.; MOREIRA, M. H.; PANDOLFELLI, V. C. **Design of hydratable alumina-bonded castables with optimized drying behavior**. UNITECR 2019. **Anais...** Yokohama: 2019.
- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. **Otimização da permeabilidade de concretos refratários densos com o uso de aditivos orgânicos**. 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...** Bonito-MS: 2019.
- BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. **Design de concretos refratários densos com elevada resistência à explosão**. 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...** Bonito-MS: 2019.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Cerâmicas refratárias.....	5
2.3 Ligantes hidráulicos para concretos refratários .....	10
2.3.1 Cimento de aluminato de cálcio (CAC) .....	10
2.3.2 Alumina hidratável (AB).....	14
2.4 Considerações sobre a secagem de concretos refratários .....	16
2.4.2 Aditivos de secagem utilizados em concretos refratários.....	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1 Seleção de matérias-primas .....	35
3.2 Desenvolvimento de fibras poliméricas para atuar como aditivo de secagem em concretos refratários .....	36
3.2.1 Seleção e caracterização dos polímeros .....	36
3.2.2 Processamento das fibras poliméricas .....	37
3.3 Composições avaliadas .....	38
3.4 Processamento dos concretos refratários.....	41
3.5 Ensaio de fluidez.....	43
3.6 Ensaio de cura por ultrassom .....	43
3.7 Permeametria a ar a temperatura ambiente .....	44
3.8 Resistência mecânica à flexão .....	48
3.9 Porosidade aparente.....	48

3.10	Ensaio de secagem e explosão.....	49
3.11	Caracterizações .....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1	Calibração da permeamtria a ar a temperatura ambiente .....	53
4.2	Avaliação da efetividade dos aditivos de secagem comerciais .....	54
4.3	Avaliação de ácidos orgânicos tipo lactato como aditivos de secagem ...	65
4.4	Desenvolvimento de fibras poliméricas de baixo ponto de fusão visando o seu uso como aditivos de secagem para concretos refratários .....	79
4.4.1	Manufatura e caracterização das fibras poliméricas .....	80
4.4.2	Impacto da adição das fibras poliméricas na fluidez dos concretos refratários .....	83
4.4.3	Avaliação da efetividade das fibras poliméricas no ajuste do comportamento de secagem dos concretos ligados com CAC .....	84
5	CONCLUSÕES .....	101
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	103
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	105

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Classificação das propriedades dos materiais refratários (adaptado de [34]) .....	6
Tabela 2.2 - Classificação dos refratários quanto à forma (adaptado de [37]) ...	7
Tabela 2.3 - Classificação dos refratários quanto à natureza química e mineralógica dos seus constituintes (adaptado de [37]) .....	7
Tabela 2.4 - Características da reatividade das fases anidras do CAC (a 20°C) [44] .....	11
Tabela 2.5 - Esquema de hidratação da fase anidra CA [50] .....	13
Tabela 2.6 - Faixa de temperatura de decomposição das diversas fases hidratadas resultantes da reação entre cimento de aluminato de cálcio e água [44]) .....	13
Tabela 2.7 - Prós e contras relativos ao uso de CAC em concretos refratários [48] .....	14
Tabela 2.8 - Composição da alumina hidratável [48] .....	14
Tabela 2.9 - Faixa de temperatura de decomposição das diversas fases hidratadas resultantes da reação entre alumina hidratável e água [8,18] .....	15
Tabela 2.10 - Prós e contras relativos ao uso da alumina hidratável em concretos refratários [48] .....	16
Tabela 2.11 - Equações úteis para caracterizar o escoamento de fluidos compressíveis através de um meio poroso [15,75] .....	23
Tabela 2.12 - Propriedades do RefPac MiPore 20 [26] .....	30
Tabela 3.1 - Composição dos concretos refratários de referência avaliados ...	39
Tabela 3.2 - Composições dos concretos refratários autoescoantes contendo aditivos comerciais .....	40
Tabela 3.3 - Composição dos concretos refratários autoescoantes aditivados com lactato de alumínio (LA) .....	40
Tabela 3.4 - Composição dos concretos refratários vibrados contendo aditivos alternativos .....	41
Tabela 3.5 - Suspensões preparadas com ligantes hidráulicos e aditivos alternativos .....	50

Tabela 4.1 - Comparação entre a permeabilidade das amostras-padrão estimadas pelas técnicas de permeamtria disponíveis no GEMM-UFSCar. ..	53
Tabela 4.2 - Influência da adição de sais orgânicos (LA ou LC) no pH de suspensões contendo ligantes hidráulicos (CAC ou AB).....	66
Tabela 4.3 - Características gerais das fibras poliméricas avaliadas .....	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [46] .....	11
Figura 2.2 - a) Estágios de secagem de concretos refratários; b) taxa de aquecimento da superfície e centro das amostras e c) evolução da pressão de vapor de água em função da temperatura (Equação de Antoine) e a faixa correspondente de resistência mecânica à verde para concretos refratários (medida por compressão diametral) [21].....	17
Figura 2.3 - Estágios de secagem em concretos refratários: a) e b) período de taxa de secagem constante (PTSC) e c) e d) período de taxa de secagem decrescente (PTSD) [21].....	18
Figura 2.4 - Pressurização da microestrutura e riscos de explosão de concretos refratários durante a ebulição da água [21].....	21
Figura 2.5 - Mecanismo de aumento de permeabilidade de concretos refratários com a adição de fibras poliméricas (adaptado de [21]).....	25
Figura 2.6 - Mecanismo de aumento permeabilidade de concretos refratários com fibras vegetais [80]. .....	27
Figura 2.7 - Mecanismo de ação do pó de alumínio como agente de secagem em concretos refratários [70].....	28
Figura 2.8 - Termogravimetria de concretos refratários aluminosos com ou sem aditivos de secagem (adaptado de [72]) .....	30
Figura 2.9 - Micrografias (MEV) de amostras curadas (20°C/24h) da matriz de concreto refratário aluminoso ligado com CAC: (a) sem aditivo e (b) contendo MP [26].....	31
Figura 2.10 - Resistência mecânica de amostras curadas de concreto refratário contendo magnésia com e sem LA (adaptado de [92]).....	32
Figura 3.1 - Representação esquemática da técnica utilizada para a manufatura das fibras poliméricas. ....	38
Figura 3.2 - Reômetro utilizado para o processamento dos concretos refratários.....	42
Figura 3.3 - Equipamento de medidas ultrassônicas utilizado para o ensaio de cura dos concretos refratários.....	44

Figura 3.4 - Representação esquemática do aparato utilizado nas medidas de permeabilidade (adaptado de [21]).	45
Figura 3.5 - Representação esquemática do dispositivo utilizado na permeamtria de ar via bolhómetro.	46
Figura 3.6 - Curva típica utilizada para o cálculo de $k_1$ e $k_2$ com o ajuste polinomial à Equação de Forchheimer para fluidos compressíveis [21].	47
Figura 3.7 - Representação esquemática do equipamento termogravimétrico utilizado nos testes de secagem e explosão [21].	49
Figura 4.1 - Fluidez-livre e teor de água requerido na preparação das composições de concretos refratários autoescoantes avaliados (ligados com CAC ou AB) contendo aditivos comerciais de secagem. *fluidez-vibrada	55
Figura 4.2 - Comportamento de cura dos concretos de alta-alumina desenvolvidos (com ou sem aditivos de secagem) ligados com (a) cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou (b) alumina hidratável (AB). ED = fibras poliméricas Emsil-Dry e MP = RefPac Mipore 20. As amostras foram mantidas a 22°C por 24h.	56
Figura 4.3 - Difratogramas de raios X dos concretos refratários desenvolvidos contendo MP, ligados com a) CAC ou b) AB. As amostras avaliadas foram curadas a 30°C/24h e posteriormente secas a 110°C/24h. C1 = CA; C = CA <sub>2</sub> ; A = corundum.	58
Figura 4.4 - Resistência a flexão a frio (a,b) e porosidade aparente (c,d) dos concretos refratários avaliados obtidos após cura (30°C/24h), secagem (110°C/24h) e calcinação (200-400°C/5h).	59
Figura 4.5 - Constantes de permeabilidade Darciana – $k_1$ (a e b) e não-Darciana – $k_2$ (c e d) das amostras de concreto refratário obtidas após secagem (110°C/24h) e tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (200-400°C/5h). • = $k_1 < 0.9 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ e ♦ = $k_2 < 4.7 \times 10^{-18} \text{ m}$ para a composição 5AB.	61
Figura 4.6 - Perfis de secagem dos concretos refratários autoescoantes avaliados: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C.	62

Figura 4.7 - Perfis de TG (%) e DSC (mW/mg) das fibras poliméricas Emsil-Dry aquecidas até 600°C em atmosfera oxidante (ar sintético, 50 ml/min) e com taxa de aquecimento de 5°C/min. ....	64
Figura 4.8 - Difractogramas de raios X obtidos para amostras de suspensões dos ligantes hidráulicos avaliados (CAC ou AB) na presença de sais orgânicos tipo lactato (LA ou LC). CA = CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; C2 = CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ; C3 = C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> ; G = gibsita [Al(OH) <sub>3</sub> ]; B = baierita; B1 = boehmita.....	67
Figura 4.9 - Perfis de TG (a, b), DTG (c, d) e DSC (e, f) de amostras curadas a 30°C/24h obtidas a partir de suspensões de CAC ou AB contendo compostos tipo lactato (LA ou LC). ....	69
Figura 4.10 - Características de fluidez-livre (a) ou vibrada (b) e o teor de água necessários para processar os concretos refratários desenvolvidos com CAC ou AB (com e sem sais orgânicos – LA ou LC – com aditivos de secagem). ..	70
Figura 4.11 - Comportamento de cura, obtido via medidas ultrassônicas a 22°C durante 24h, para concretos refratários autoescoantes (a) ou vibrados (b) ligados com CAC ou AB.....	71
Figura 4.12 - Resistência a flexão a frio (a,c) e porosidade aparente (b, d) dos concretos refratários avaliados ligados com CAC ou AB.....	72
Figura 4.13 - Constantes de permeabilidade, via permeamtria de ar a temperatura ambiente, dos concretos refratários autoescoantes avaliados ligados com CAC (a, b) ou AB (c, d). ♣ = 2,67 ± 0,66 (10 <sup>-17</sup> ); ♦ = 3,30 ± 0,53 (10 <sup>-17</sup> ); ♥ = 8,09 ± 1,34 (10 <sup>-17</sup> ); ♠ = 8,45 ± 1,07 (10 <sup>-17</sup> ); ⊕ = 20,8 ± 0,16 (10 <sup>-16</sup> ); ⊗ = 1,28 ± 0,05 (10 <sup>-12</sup> ); * < 8,98 ± 1,18 (10 <sup>-18</sup> ); • < Δ = 4,70 ± 0,33 (10 <sup>-18</sup> ); ▽ = 1,93 ± 0,12 (10 <sup>-17</sup> ). ....	74
Figura 4.14 - Constantes de permeabilidade, via permeamtria de ar a temperatura ambiente, dos concretos refratários vibrados avaliados ligados com CAC (a, c) ou AB (b, d). ★ < * = 5,64 ± 1,10 (10 <sup>-18</sup> ); • < ♦ = 2,03 ± 0,57 (10 <sup>-17</sup> ); ♠ = 2,15 ± 0,55 (10 <sup>-16</sup> ); ♣ = 2,39 ± 0,46 (10 <sup>-16</sup> ). ....	75
Figura 4.15 - Perfis de secagem dos concretos refratários autoescoantes contendo LA avaliados: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C. ....	77

Figura 4.16 - Perfis de secagem dos concretos refratários vibrados contendo LA ou LC avaliados: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C. ....	78
Figura 4.17 - Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica das fibras poliméricas avaliadas (a) PP - polipropileno; (b) ED - polietileno; (c) EVA – copolímero etileno acetato de vinila; (d) PCL - policaprolactona; e (e) PLA – ácido polilático. ....	81
Figura 4.18 - Perfis de perda de massa (a) e DSC (b) das fibras poliméricas avaliadas. Experimentos realizados em atmosfera oxidante (ar sintético, fluxo de ar = 50ml/min) e aquecimento de 30-600°C a 5°C/min. T <sub>D10%</sub> e T <sub>D90%</sub> são as temperaturas correspondentes a 10% e 90% de perda massa. ....	82
Figura 4.19 - Influência da incorporação de fibras poliméricas no comportamento autoescoante dos concretos refratários preparados com diferentes ligantes hidráulicos. ....	83
Figura 4.20 - Impacto das fibras poliméricas selecionadas nas constantes de permeabilidade (a) k <sub>1</sub> e (b) k <sub>2</sub> dos concretos refratários ligados com CAC avaliados após secagem (110°C/24h) e calcinação (250-450 °C/5h). ♠ = 2,67±0,66 (10 <sup>-17</sup> ); ♦ = 2,98±0,36 (10 <sup>-17</sup> ); ● < 1,53±0,06 (10 <sup>-13</sup> ); ♣ = 5,08±0,24 (10 <sup>-16</sup> ); e * > 2,15±0,17 (10 <sup>-13</sup> ). ....	85
Figura 4.21 - Impacto das fibras poliméricas avaliadas no comportamento fluidodinâmico dos concretos refratários ligados com CAC. ....	86
Figura 4.22 - Perfis de secagem dos concretos refratários ligados com CAC avaliados contendo fibras poliméricas: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C. ....	90
Figura 4.23 - Evolução da pressão de vapor de água com a temperatura e o risco de explosão dos concretos refratários ligados com CAC avaliados, considerando a resistência triaxial das amostras calculada a partir do módulo de ruptura a frio (flexão 3-pontos). ....	91
Figura 4.24 - Impacto das fibras poliméricas selecionadas nas constantes de permeabilidade (a) k <sub>1</sub> e (b) k <sub>2</sub> dos concretos refratários ligados com AB	



avaliados após secagem (110°C/24h) e calcinação (250-450 °C/5h). ♣ < 2,87±0,32 (10<sup>-17</sup>); α < 6,57±0,10 (10<sup>-15</sup>); β > 6,79±0,10 (10<sup>-15</sup>); ♠ < 5,27±1,38 (10<sup>-17</sup>); ♦ = 4,78±0,10 (10<sup>-18</sup>); • < 6,42±0,56 (10<sup>-12</sup>); e \* > 6,15±0,51 (10<sup>-12</sup>). ... 92

Figura 4.25 - Impacto das fibras poliméricas avaliadas no comportamento fluidodinâmico dos concretos refratários ligados com AB. .... 93

Figura 4.26 - Perfis de secagem dos concretos refratários ligados com AB avaliados contendo fibras poliméricas: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C. .... 95

Figura 4.27 - Evolução da pressão de vapor de água com a temperatura e o risco de explosão dos concretos refratários ligados com AB avaliados, considerando a resistência triaxial das amostras calculada a partir do módulo de ruptura a frio (flexão 3-pontos). .... 96

Figura 4.28 - Fotomicrografias, obtidas por meio de um estereomicroscópio, das fibras poliméricas após 110°C/24h e 250°C/5h. .... 98



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ASTM</b>	American Standard Technical Measuring
<b>AB</b>	alumina hidratável
<b>CAC</b>	cimento de aluminato de cálcio
<b>CPTF</b>	percentual acumulado de partículas menores que D
<b>D</b>	diâmetro da partícula
<b>D<sub>L</sub></b>	diâmetro da maior partícula do sistema
<b>ED</b>	fibras poliméricas Emsil-Dry
<b>EVA</b>	copolímero etileno acetato de vinila
<b>F<sub>o</sub></b>	número de Forchheimer
<b>k<sub>1</sub></b>	permeabilidade Darciana ou viscosa (m <sup>2</sup> )
<b>k<sub>2</sub></b>	permeabilidade não-Darciana ou inercial (m)
<b>L</b>	espessura do meio poroso (m)
<b>LA</b>	lactato de alumínio
<b>LC</b>	lactato de cálcio
<b>MP</b>	RefPac MiPore 20
<b>q</b>	módulo de distribuição
<b>PCL</b>	policaprolactona
<b>P<sub>i</sub></b>	massa imersa (g)
<b>P<sub>i</sub></b>	pressão de entrada (Pa)
<b>PLA</b>	ácido poliláctico
<b>P<sub>máx</sub></b>	carga de ruptura (N)
<b>P<sub>o</sub></b>	pressão de saída (Pa)
<b>PP</b>	polipropileno
<b>v<sub>s</sub></b>	velocidade de escoamento do fluido (m/s)

<b>P<sub>s</sub></b>	massa seca (g)
<b>P<sub>u</sub></b>	massa úmida (g)
<b>Re</b>	número de Reynolds
<b>T<sub>m</sub></b>	temperatura de fusão das fibras poliméricas
<b>σ<sub>R</sub></b>	módulo de ruptura (MPa)
<b>μ</b>	viscosidade do fluido (Pa.s)
<b>ρ</b>	densidade do fluido (kg/m <sup>3</sup> )

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

Os materiais cerâmicos refratários exibem um conjunto de propriedades importantes, as quais permitem que estes suportem condições severas em elevadas temperaturas (acima de 538°C) e possam ser empregados em aplicações que promova o desenvolvimento tecnológico e social, tais como nas indústrias metalúrgicas (aço, ferro fundido, cobre, alumínio, etc), petroquímicas, produção do cimento e do vidro [1–5].

Nos últimos 30 anos, a tecnologia de refratários tem avançado significativamente com o progressivo aprimoramento de formulações, as quais tem-se tornado cada vez mais complexas. Destaca-se a evolução de uma variedade de propriedades que conferem um melhor desempenho a estes tipos de produtos cerâmicos nos diversos tipos de aplicações, bem como flexibilidade de projeto e baixo custo de mão-de-obra relativos a novos métodos de instalação [6,7].

A força motriz para este contínuo desenvolvimento provém da necessidade de atender o que é requerido nos diversos segmentos industriais, em particular ao setor produtivo do aço e do ferro, os quais representam 70% do mercado consumidor destes materiais [8–10].

Segundo Tomsu & Palco [11], a perspectiva de crescimento para refratários monolíticos, especialmente para concretos, é elevada, visto que no Japão, considerado um guia de tendência global, tais materiais representaram 69,3% da produção total de refratários em 2018 [12].

Dentre os refratários monolíticos (ou não-conformados), os concretos são os materiais mais estudados e comercialmente utilizados, podendo estes serem de diferentes tipos a depender da sua composição, densidade (denso ou isolante), tipo de ligante (hidráulico, químico, coloidal), comportamento reológico (autoescoante, vibrável, bombeável etc) e técnicas de instalação (vibração, fluência livre, projeção, bombeamento, etc) [8].

O uso de ligantes hidráulicos (p.e., cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável) em composições refratárias decorre da atuação dos mesmos em desenvolver adequada resistência mecânica à verde e controlar a

trabalhabilidade destes materiais [13,14]. Por outro lado, com o decorrer das reações hidráulicas, durante o período de cura dos concretos, as fases geradas preenchem os poros das microestruturas, reduzindo o nível de permeabilidade destas.

A permeabilidade é um fator importante durante o processamento de concretos refratários, visto que a remoção da água (utilizada na mistura e para hidratação do ligante) deve ser conduzida de forma cuidadosa quando o número de canais permeáveis é limitado, de modo a evitar a pressurização da estrutura pelo vapor de água formado durante a etapa de secagem [15–19].

Diferentemente dos processos convencionais de secagem de materiais cerâmicos, nos quais a água é liberada isotermicamente apenas por evaporação, a retirada de água da estrutura de um concreto refratário é conduzida majoritariamente sob aquecimento contínuo e compreende três estágios que ocorrem entre a temperatura ambiente e 600°C: evaporação (até 110°C), ebulição (110-300°C) e decomposição (acima de 300°C) [8,20,21]. À medida que a temperatura se aproxima de 100°C, a tendência ao fluxo de vapor de água à superfície do material aumenta.

Considerando concretos densos refratários contendo ligantes hidráulicos, a liberação da água livre e estrutural na forma de vapor até à superfície da peça pode ser dificultada devido ao baixo nível de permeabilidade da microestrutura resultante, levando o material a uma pressurização que aumenta exponencialmente com a temperatura [8,20,22]. Quando a pressão de vapor gerada supera o limite de resistência mecânica do concreto, estes materiais estarão sujeitos a falhas estruturais, tais como trincas e explosões [15,18–20,23,24].

Por esta razão, os programas de secagem tradicionais empregam taxas de aquecimento bastante conservadoras, tornando o processo oneroso pelo maior consumo de energia e pelo tempo ocioso dos equipamentos de produção [25].

Diante desta problemática, a indústria de refratários tem dedicado esforços na busca de concretos resistentes à explosão quando utilizada uma

elevada taxa de secagem [23,24,26–29], sendo efetuados estudos experimentais e na área de simulação computacional visando este fim [30–32].

## **1.2 Motivação**

Frente aos fenômenos observados e aos efeitos deletérios associados, o primeiro aquecimento dos revestimentos cerâmicos densos é realizado utilizando-se programas de secagem que demandam bastante tempo de operação, gerando gastos energéticos adicionais ao processo industrial.

Considerando a importância destas cerâmicas como materiais de engenharia e a elevada demanda industrial por monolíticos de alto desempenho, decorre a motivação para se investigar métodos que permitam desenvolver concretos com baixa susceptibilidade à explosão durante o primeiro aquecimento e capazes de suportar programas de secagem mais agressivos.

Sendo a baixa permeabilidade apontada como a principal causa da ocorrência destes efeitos deletérios, o emprego de metodologias de engenharia de microestrutura, por meio da utilização de aditivos de secagem, busca otimizar o nível de permeabilidade destes materiais (gerando interconexões permeáveis) e tornar o processo de secagem dos concretos refratários menos crítico, mais rápido (refratários hábeis para suportar aquecimento inicial com elevada taxa de secagem e minimizando a ociosidade dos equipamentos utilizados), seguro e econômico (reduzindo os gastos extras com energia).

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo geral**

Otimizar o processo de secagem de concretos refratários densos aluminosos, contendo ligantes hidráulicos (cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável), mediante o ajuste do nível de permeabilidade do material via engenharia de microestrutura, por meio do uso de aditivos comerciais (fibras Emsil-Dry, RefPac MiPore 20), alternativos (lactato de alumínio, lactato de cálcio) e produzidos (fibras poliméricas com baixo ponto de fusão).

### 1.3.2 Objetivos específicos

Com o intuito de compreender os mecanismos de atuação dos aditivos selecionados e os efeitos dos mesmos nas propriedades dos concretos refratários a serem desenvolvidos, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos para este trabalho:

- Efetuar estudo comparativo entre os métodos de permeamtria disponíveis (via sensor de vazão ou via bolhômetro), visando estabelecer medidas de referência para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos nos ensaios e avaliar qual destes métodos é o mais adequado para a análise dos concretos estudados;
- Desenvolver fibras a partir de polímeros com baixo ponto de fusão (< 150°C) visando o uso destas como aditivos de secagem;
- Analisar a efetividade dos aditivos de secagem (selecionados e desenvolvidos) e entender seus mecanismos de atuação em composições de concretos aluminosos contendo cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável;
- Avaliar o impacto dos aditivos de secagem no comportamento reológico, de cura e propriedades mecânicas dos concretos avaliados;
- Apontar vantagens e desvantagens dos agentes de secagem utilizados.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Cerâmicas refratárias

A tecnologia cerâmica é uma das mais antigas do mundo e está associada ao desenvolvimento da sociedade humana há mais de 24 mil anos, mas, ao mesmo tempo, é muito atual e relevante devido ao seu caráter dinâmico [33], resultado da habilidade do homem em imaginar, criar, aperfeiçoar e inovar produtos cerâmicos com uma gama de propriedades e aplicações inovadoras.

A importância do desenvolvimento de tais tecnologias pode ser analisada sob a perspectiva da sua contribuição para o desenvolvimento de uma sociedade avançada. A obtenção de muitos produtos industriais depende direta ou indiretamente de processos de manufatura conduzidos a elevadas temperaturas, o que ressalta a relevância dos materiais que permitem a operação em tais condições [34–36].

Materiais cerâmicos para elevadas temperaturas são empregados em vários setores, tais como em indústrias de base, destacando-se as metalúrgicas (aço, ferro fundido, cobre, alumínio, etc), petroquímicas, do cimento e do vidro. Adicionalmente, estes produtos cerâmicos são também ainda importantes para a indústria nuclear, fabricação de células combustíveis, materiais para conversão de energia térmica para elétrica e dispositivos eletrônicos, dentre outras aplicações [2].

As cerâmicas refratárias exibem um conjunto de propriedades tecnológicas que permite o seu uso em condições adversas a elevadas temperaturas [3–5]. Desta forma, a ASTM C-71 [3] define os refratários como materiais não-metálicos que possuem propriedades físicas e químicas que os tornam aplicáveis para estruturas, ou como componentes de sistemas, que são expostos a ambientes com temperatura acima de 538°C. Tais materiais, além de resistentes ao calor, devem suportar os diferentes níveis de tensões mecânicas, térmicas e de deformação aos quais serão submetidos, exibir resistência à corrosão/erosão de sólidos, gases e líquidos em vários níveis de temperatura [8,34]. As principais propriedades dos refratários podem ser classificadas segundo a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Classificação das propriedades dos materiais refratários (adaptado de [34])

<b>Físicas</b>	<b>Térmicas</b>	<b>Químicas</b>
Densidade	Resistência ao choque térmico	Resistência à corrosão
Porosidade	Condutividade térmica	
Resistência mecânica	Difusividade térmica	
Abrasão/Erosão		

A grande diversidade de matérias-primas naturais e sintéticas permite que estas sejam combinadas para desenvolver diferentes cerâmicas refratárias, e seus compósitos, com propriedades de interesse para aplicações industriais específicas.

Com o surgimento de diversos processos para distintas e específicas aplicações, tem-se estimulado o desenvolvimento de novos tipos de refratários, o que permite agrupá-los em numerosas classificações mediante alguns parâmetros.

A ABNT NBR 10237 [37] classifica os refratários fundamentando-se em alguns critérios relevantes sob os pontos de vista de fabricação, identificação, comercialização e aplicação. Dentre as diversas classes, pode-se destacar duas de grande importância, as quais são apresentadas e descritas a seguir:

- quanto à forma: diz respeito à forma física do produto final para instalação, podendo ser conformados ou não conformados (monolíticos). Os refratários conformados são produzidos via prensagem de particulados para que estes adquiram uma geometria predefinida; já os monolíticos são fornecidos na forma granular e tomam forma no local de aplicação, durante a instalação [36,38]. Sob este aspecto, os materiais são classificados conforme a Tabela 2.2.
- quanto à natureza química e mineralógica dos constituintes: está relacionado à composição química e mineralógica da matéria-prima predominante na mistura que os constitui, podendo ser ácido, básico, neutro ou especial [37]. Os refratários ácidos são susceptíveis ao ataque químico por escórias básicas e fluidos básicos em elevadas temperaturas (a

recíproca é verdadeira), enquanto que os refratários neutros são quimicamente inertes, resistindo a este tipo de ataque, em elevadas temperaturas, quando em contato com escórias e fluidos tanto ácidos quanto básicos [5]. A classe dos especiais agrupa os materiais refratários que não atendem satisfatoriamente as demais. Sob este aspecto, os refratários são classificados de acordo com a Tabela 2.3.

Tabela 2.2 - Classificação dos refratários quanto à forma (adaptado de [37])

<b>Grupo</b>	<b>Classe</b>	
Conformados	Formatos padronizados	Arco, cunha, paralelos, radiais
	Formatos especiais	
Monolíticos	Argamassas, concretos densos e isolantes, massas de socar, massas plásticas, massas de projeção, massas granuladas secas	

Tabela 2.3 - Classificação dos refratários quanto à natureza química e mineralógica dos seus constituintes (adaptado de [37])

<b>Grupo</b>	<b>Classe</b>
Ácidos	Silicosos, silicoaluminosos
Básicos	Magnesianos, magnesiano-cromíticos, cromomagnesianos, dolomíticos e magnésia-carbono
Neutros	Aluminosos, de alumina-carbeto-carbono, aluminosos cromíticos, cromíticos, contendo carbono e gráfiticos
Especiais	Carbeto de silício, cordierita e mulita

Os refratários monolíticos proporcionam a produção de cerâmicas com propriedades otimizadas e versatilidade na aplicação por meio de diversas técnicas, tais como: vibração, projeção, escoamento livre, bombeamento, entre outras. Estes materiais formam, virtualmente, estruturas livres de juntas, adequadas para o uso em ambientes corrosivos, e vem substituindo continuamente os tradicionais tijolos refratários em muitas aplicações, podendo

ser utilizados também para reparo e manutenção de revestimentos refratários em serviço [8,11].

Nesta classe de materiais, os concretos refratários são os representantes que vêm se destacando significativamente nos últimos anos, os quais se baseiam em formulações complexas e avançadas que conferem propriedades de interesse a uma variedade de aplicações industriais (metalurgia de ferrosos e não-ferrosos, indústria do cimento, petroquímicas, etc).

Segundo Tomsu & Palco [11], a perspectiva de crescimento para refratários monolíticos, especialmente para concretos, é elevada, visto que no Japão, considerado um guia de tendência global, tais materiais representaram 69,3% da produção total de refratários em 2018 [12].

## **2.2 Concretos Refratários**

Os concretos são os materiais mais estudados e usados comercialmente dentre os diferentes tipos de refratários monolíticos, podendo apresentar-se em diferentes classes a depender da composição, densidade (denso ou isolante), tipo de ligante (hidráulico, químico, coloidal) e a sua quantidade, fluidez e técnicas de instalação (vibração, fluidez livre, projeção, etc) [1,8,11].

Dentre as classes mais importantes, destacam-se os bombeáveis, transportados por tubulações; os autoescoantes, aplicados sem cisalhamento externo; e os vibráveis. As principais diferenças são relativas à mudança de distribuição de tamanhos de partículas, a qual pode ser apontada como principal responsável pela grande variedade de propriedades, tais como permeabilidade, módulo de ruptura a quente, resistência à fluência e comportamento de secagem [7].

Esses materiais compreendem um sistema particulado seco previamente misturado contendo um ou mais tipos de agregados ( $d > 100 \mu\text{m}$ ), componentes finos que compõem a matriz ( $d < 100 \mu\text{m}$ ), agentes ligantes e aditivos, no qual as matérias-primas são selecionadas e fracionadas adequadamente de acordo com as propriedades físicas, químicas e mineralógicas requeridas para cada tipo de concreto refratário [6,8,11,39].

Na formulação de concretos refratários, o empacotamento das partículas é baseado em sistemas de polidispersão com distribuição de tamanhos de partícula contínuo, no qual várias matérias-primas com diferentes faixas de tamanho de partícula são selecionadas e combinadas adequadamente e ajustadas a modelos teóricos (Andreasen ou Alfred) com o intuito de obter um produto de elevada densidade [8,39,40]. Destaca-se que também deve ser dada atenção à morfologia, porosidade e densidade dos materiais selecionados; assim como à fricção entre as partículas; sua química de superfície e os aditivos utilizados para aprimorar a etapa de processamento dos concretos refratários [8,39,40].

O comportamento reológico é altamente dependente da dispersão dos componentes da matriz e define, junto com a distribuição de tamanhos de partículas, o método de instalação mais adequado para esses materiais.

Diversos tipos de aditivos podem ser utilizados (geralmente, de maneira combinada) na formulação dos concretos refratários para algumas finalidades, tais como: modificar o comportamento reológico e as características de fluidez da mistura; controlar o comportamento de cura (acelerando ou retardando o enrijecimento), reduzir a quantidade de água requerida no processamento, estabilizar ou controlar o pH da pasta de cimento, entre outras [6].

Nos últimos anos, novos tipos de agentes ligantes para as diferentes categorias de concretos refratários foram desenvolvidos e utilizados, entretanto, em composições aluminosas e sílico-aluminosas, os cimentos de aluminato de cálcio ainda são predominantemente empregados [6].

A ASTM C401 [41] classifica os concretos refratários aluminosos em função do teor de CaO (proveniente do cimento de aluminato de cálcio) em: convencional ( $\text{CaO} > 2,5\%$ ), baixo teor de cimento ( $1 < \text{CaO} < 2,5\%$ ), ultra-baixo teor de cimento ( $0,2 < \text{CaO} < 1\%$ ) e sem cimento ( $\text{CaO} < 0,2\%$ ).

No entanto, com o desenvolvimento de formulações cada vez mais avançadas e complexas, os concretos refratários atuais têm constituído um grande grupo de materiais, podendo estes serem classificados a partir de uma combinação de características, tais como: composição química e/ou

mineralógica, densidade, teor de cimento e característica de fluidez e métodos de instalação [6,42].

### **2.3 Ligantes hidráulicos para concretos refratários**

Ligantes hidráulicos são, em sua maioria, óxidos capazes de se re-hidratar promovendo a coesão das partículas do concreto refratário conformado, desenvolvendo, além disso, a resistência mecânica a verde e influenciando nas propriedades reológicas desses materiais (controlando sua trabalhabilidade) [13,14]. Nesta categoria, podem ser incluídos, principalmente, os cimentos de aluminato de cálcio e as aluminas hidratáveis.

Para compreender o papel dos ligantes hidráulicos na tecnologia de concretos refratários avançados, é necessário ter conhecimento sobre os mecanismos de reação que regem o seu processo de hidratação, uma vez que são estas reações e as suas cinéticas que definirão quais fases irão constituir a microestrutura resultante.

#### **2.3.1 Cimento de aluminato de cálcio (CAC)**

Muito embora o contínuo avanço no desenvolvimento de concretos de alto desempenho apresente alternativas ao uso de cimento refratário na formulação, o cimento de aluminato de cálcio ainda é o ligante hidráulico mais utilizado na maioria das aplicações industriais, devido à sua habilidade de promover elevada resistência mecânica à verde, enrijecimento rápido (com tempo de cura na faixa de 6-24 horas) e resistência química a uma variedade de ambientes agressivos [14,43–45].

A Figura 2.1 apresenta o diagrama de fase CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual representa o sistema binário do cimento de aluminato de cálcio. Há cinco fases intermediárias entre o óxido de cálcio e a alumina: C<sub>3</sub>A, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA, CA<sub>2</sub> e CA<sub>6</sub>, sendo C = CaO e A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46]. Os cimentos refratários comerciais são constituídos principalmente pelas seguintes fases anidras: CA (40-70%), CA<sub>2</sub> (<25%) e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (<3%) [47].

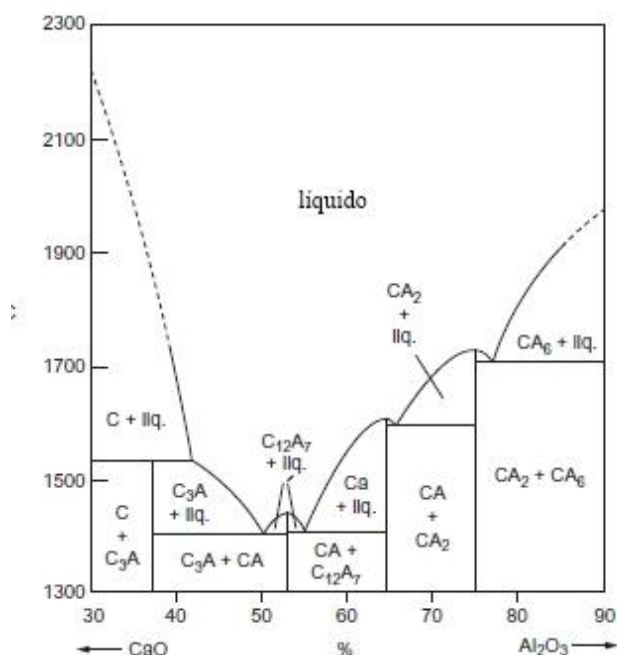


Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46]

Estas fases anidras apresentam distinta reatividade hidráulica, podem gerar diferentes produtos de hidratação e respectivas refratariedades [44,48]. Adicionalmente, dependendo da proporção de cada fase na mistura cimentícia e da temperatura de cura aplicada, o tempo de pega pode variar significativamente [44,45]. A Tabela 2.4 exibe uma comparação entre as características de reatividades das fases anidras que compõem os cimentos de aluminato de cálcio comerciais.

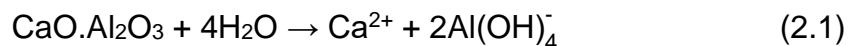
Tabela 2.4 - Características da reatividade das fases anidras do CAC (a 20°C) [44]

Fase anidra	Taxa de hidratação
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Rápida
CA	Lenta
CA <sub>2</sub>	Muito lenta

C: CaO, A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O processo de hidratação das partículas de cimento em água envolve três períodos distintos: dissolução de íons, nucleação e precipitação de fases hidratadas [13,14,45,49].

Uma vez que as partículas de cimento interagem com a água, as fases anidras de aluminato de cálcio começam a se dissociar liberando íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e tetra hidróxido aluminato  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  no meio líquido (Equação 2.1), até que a concentração desses íons na solução aquosa alcance um certo nível de saturação [47,48].



Os íons  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  formados deverão se dissociar em íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{OH}^-$ , conforme a reação (Equação 2.2), até se atingir o equilíbrio químico dado pela constante básica  $K_b$  [47]:



A hidratação do cimento prossegue com a precipitação de hidratos de aluminato de cálcio, por meio de mecanismos de nucleação e crescimento, reduzindo o limite de solubilidade dos íons em solução, favorecendo a dissociação das fases anidras e resultando num processo contínuo de dissolução-precipitação que ocorre até que a maioria ou toda fase anidra tenha reagido [13,44,47].

Desde que seja beneficiada a nucleação heterogênea na superfície das partículas de cimento, as fases hidratadas precipitadas tenderão a formar fortes ligações entre as partículas vizinhas, promovendo a obtenção de uma estrutura rígida matriz/agregados e conferindo elevada resistência mecânica à verde aos concretos refratários [13,14,44,45,47].

Os tipos de fases hidratadas precipitadas e suas frações dependem da composição mineralógica do cimento, da razão água/cimento e principalmente das condições de cura dos refratários cerâmicos, tais como tempo e temperatura [44]. A Tabela 2.5 exhibe algumas características de hidratação das fases anidra mono-aluminato de cálcio (CA).



Tabela 2.5 - Esquema de hidratação da fase anidra CA [50]

Temperatura	Reação de hidratação
< 10°C	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
10-27 °C	$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$ $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$
> 27°C	$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$
F(T,t)	$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$ $3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$

C: CaO, A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H: H<sub>2</sub>O, F(T,t): transformações de fases (conversão dos hidratados) em função de temperatura e tempo

Durante a etapa de secagem dos concretos refratários, os produtos hidratados presentes na microestrutura do material se decompõem sob a ação da temperatura. A Tabela 2.6 apresenta a faixa de temperatura de decomposição das diversas fases hidratadas resultantes da reação entre cimento de aluminato de cálcio e água.

Tabela 2.6 - Faixa de temperatura de decomposição das diversas fases hidratadas resultantes da reação entre cimento de aluminato de cálcio e água [44])

Fase hidratada	Temperatura de decomposição (°C)
CAH <sub>10</sub>	120
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	170-195
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	240-370
AH <sub>3</sub>	210-300
Alumina gel	100

A Tabela 2.7 indica alguns pontos relativos às vantagens e desvantagens da utilização do cimento de aluminato de cálcio em concretos refratários.

Tabela 2.7 - Prós e contras relativos ao uso de CAC em concretos refratários [48]

Prós	Contras
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Flexibilidade de formulação;</li> <li>▪ Versatilidade a todos os métodos de instalação e facilidade de uso;</li> <li>▪ Robustez e confiabilidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Presença de CaO pode ser prejudicial em certas aplicações e limita o desempenho termo-mecânico, dependendo do tipo concreto refratário;</li> <li>▪ Taxas de secagem baixas em alguns tipos de concreto;</li> <li>▪ Envelhecimento em sistemas com baixo teor de cimento.</li> </ul>

### 2.3.2 Alumina hidratável (AB)

Um outro tipo de ligante utilizado é a alumina hidratável, a qual pode ser composta por uma variedade de fases de transição da alumina, principalmente a alumina-rho ( $\rho$ ) (Tabela 2.8) [13,14].

Tabela 2.8 - Composição da alumina hidratável [48]

$Al_2O_3$	> 90%
$Na_2O$	0,4 - 0,6 %
perda ao fogo	6 - 9 %

O uso de alumina hidratável (AB) como ligante em concretos refratários é uma alternativa comum quando se deseja solucionar os impactos inerentes à formação de fases de baixa refratariedade, decorrentes da presença de CaO no cimento de aluminato de cálcio (CAC), em composições aluminosas contendo sílica [18,51,52].

Por outro lado, a alumina hidratável também apresenta algumas desvantagens, visto à baixa permeabilidade da microestrutura resultante, após a geração de fases cristalinas e amorfas hidratadas que preenchem os vazios

da microestrutura.

A alumina hidratável, normalmente, apresenta uma elevada área superficial (na faixa de 100 a 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [53]), baixa cristalinidade e a sua capacidade ligante deriva da sua fácil hidratação quando em contato com a água à temperatura ambiente, de acordo com a Equação 2.3 [8,13,14,54]:



O primeiro estágio da reação de hidratação da AB, durante a etapa de mistura dos concretos refratários, é caracterizado pela formação de um filme espesso de um gel, composto por boehmita ou pseudo-boehmita, na superfície das partículas desse ligante [14].

Com o decorrer da reação, durante o período de cura dos concretos refratários, parte deste gel cristaliza-se em boehmita [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.(1-2)H<sub>2</sub>O] e baierita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O) e a fração remanescente preenche os poros da microestrutura [14,54], reduzindo o nível de permeabilidade destes materiais e, conseqüentemente, intensificando a suscetibilidade à explosão dos mesmos durante a etapa de secagem [14,18,19,53,55].

Além disso, é importante considerar dois outros fatores sobre o uso da alumina hidratável: a necessidade de maior tempo de mistura e o risco da adição de uma quantidade de água superior ao recomendado para garantir as propriedades de fluidez [14,18,19,53,55].

Na presença de calor, durante a etapa de secagem dos concretos refratários, ocorre a desidratação\decomposição dos géis e cristais resultantes da reação entre alumina hidratável e água. A Tabela 2.9 exhibe a faixa de temperatura relativa a estas transformações.

Tabela 2.9 - Faixa de temperatura de decomposição das diversas fases hidratadas resultantes da reação entre alumina hidratável e água [8,18]

Fase hidratada	Temperatura de decomposição (°C)
Pseudo-boehmita	100-180
Baierita	300
Boehmita	450-550

A Tabela 2.10 destaca também alguns pontos que indicam vantagens e desvantagens da utilização da alumina hidratável em concretos refratários.

Tabela 2.10 - Prós e contras relativos ao uso da alumina hidratável em concretos refratários [48]

Prós	Contras
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Elevadas propriedades termo-mecânicas acima de 1400°C;</li> <li>▪ Alta resistência à fluência e módulo de ruptura a quente para composições aluminosas com e sem sílica;</li> <li>▪ Pureza química e ausência de CaO;</li> <li>▪ Resistência à corrosão.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Características de cura e enrijecimento (quando usado sozinho) com baixa resistência a verde;</li> <li>▪ Requer extremo cuidado na etapa de secagem;</li> <li>▪ Baixas propriedades mecânicas abaixo de 1000°C.</li> </ul>

## 2.4 Considerações sobre a secagem de concretos refratários

Por definição, a secagem compreende um tratamento térmico caracterizado pela remoção de substâncias líquidas de um meio ou material, pela aplicação de uma força motriz, proveniente de gradientes de pressão, de concentração ou térmicos, envolvendo a transferência simultânea de massa, energia e momento [20,21,56,57].

Apesar de ser um conceito generalizado e aplicável a diferentes sistemas, processos e operações industriais que envolvem a remoção de líquidos de determinado meio ou material, as considerações teóricas delineadas serão direcionadas para a secagem de concretos refratários, a qual é foco deste trabalho.

Diferentemente dos processos convencionais, nos quais a água é liberada isotermicamente apenas por evaporação, a retirada de água da estrutura de um concreto refratário envolve vários estágios principais, sendo eles: a evaporação (até 110°C), ebulição (110-300°C) e decomposição (acima de 300°C) [20,22], como representado na Figura 2.2.

Os dois primeiros processos compreendem a vaporização, termo utilizado para designar a conversão da água livre e a quimicamente ligada ao estado gasoso pela ação da temperatura [21]. O último processo é relativo à decomposição térmica das diversas fases hidratadas resultantes da reação entre o ligante hidráulico e a água.

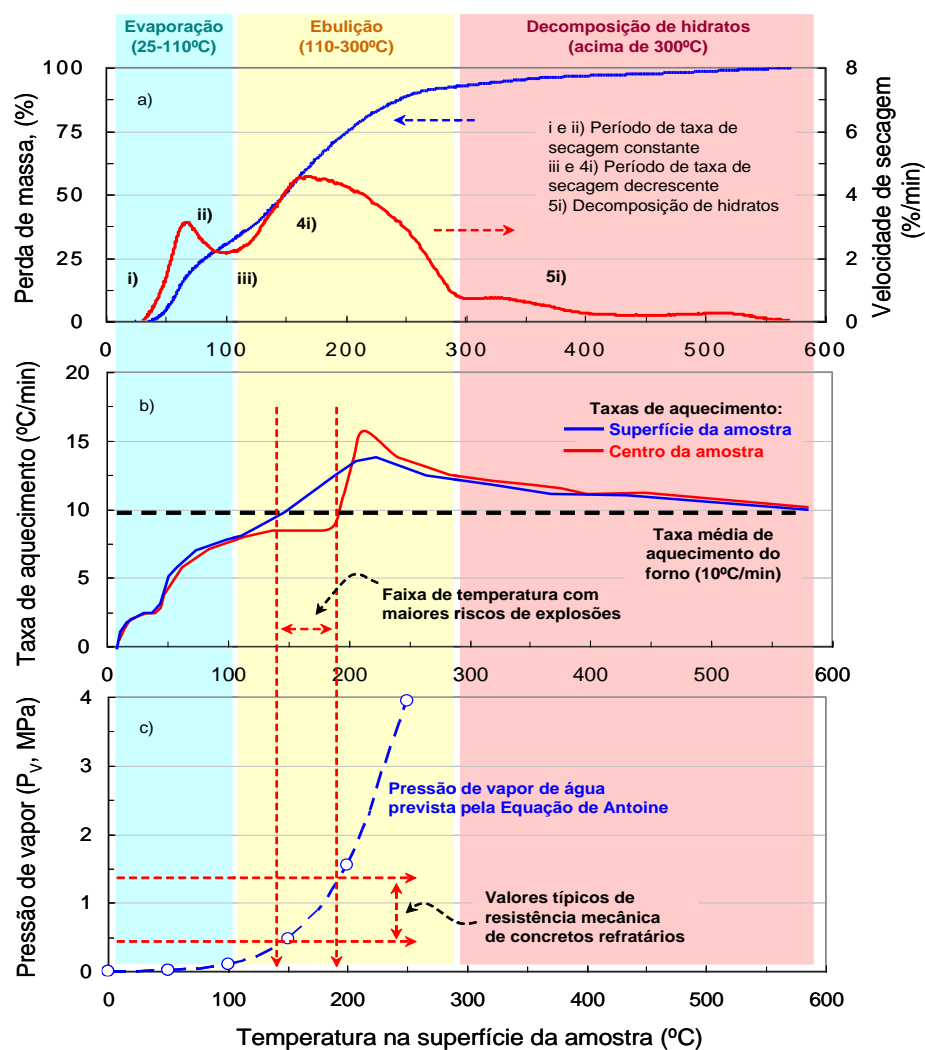


Figura 2.2 - a) Estágios de secagem de concretos refratários; b) taxa de aquecimento da superfície e centro das amostras e c) evolução da pressão de vapor de água em função da temperatura (Equação de Antoine) e a faixa correspondente de resistência mecânica à verde para concretos refratários (medida por compressão diametral) [21].

A intensidade e a duração de cada fenômeno dependem de alguns fatores, tais como o programa de aquecimento aplicado e as características do produto (permeabilidade, condutividade térmica, teor de ligante hidráulico, etc.), as quais tornam o processo de secagem ainda mais complexo [8,16,18,58]. A teoria destes fenômenos já é bem estabelecida na literatura [56] e é importante para o desenvolvimento de metodologias que visam a otimização da tecnologia de secagem de muitos produtos, como os concretos refratários.

Para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de secagem, alguns aspectos teóricos relevantes sobre a secagem são apresentados nas Figuras 2.2-a e 2.3.

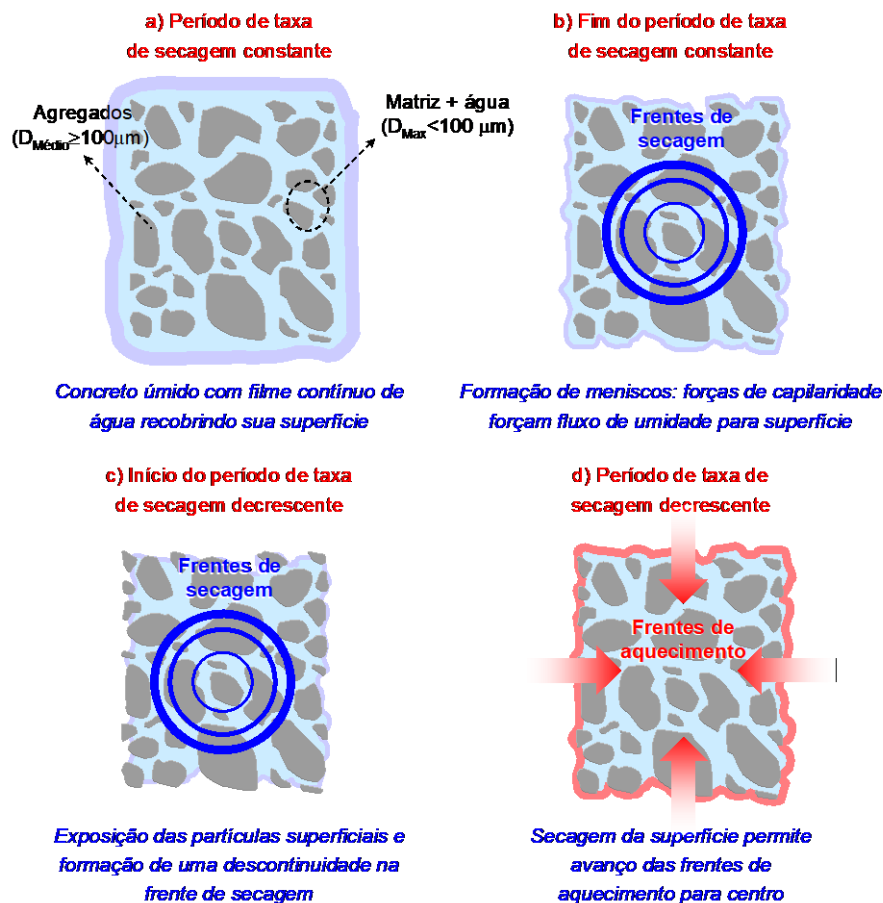


Figura 2.3 - Estágios de secagem em concretos refratários: a) e b) período de taxa de secagem constante (PTSC) e c) e d) período de taxa de secagem decrescente (PTSD) [21].

Estabelece-se que antes de ser submetido ao primeiro aquecimento, uma camada de filme contínuo de água recobre a superfície do material úmido e é a partir da remoção deste filme que se inicia o processo de secagem. Neste primeiro momento, observa-se o processo de evaporação, o qual ocorre de maneira adiabática (Figura 2.3-a) [20,21].

Uma vez removido o filme superficial, são geradas interfaces sólido/ar. Na tentativa de manter a coesão do filme (reduzindo o surgimento de novas interfaces), meniscos são formados em função da tensão superficial da água, gerando forças de capilaridade que forçam o fluxo de umidade do interior da estrutura para a superfície (Figura 2.3-b) [21]. Esse fenômeno representa o período de taxa de secagem constante (PTSC), no qual a taxa de evaporação por unidade de área da superfície é independente do tempo, em virtude do equilíbrio entre a quantidade de água que é removida da superfície e aquela que migra do interior da estrutura do concreto [20,21,56,59].

No entanto, como a secagem de concretos refratários é conduzida sob aquecimento contínuo até temperaturas acima do ponto de ebulição da água, à medida que a temperatura se aproxima de 100°C, a tendência ao fluxo de vapor de água à superfície do material aumenta [21]. Como consequência, a taxa de evaporação passa a diminuir e há formação de uma descontinuidade na frente de secagem (uma vez que a velocidade de secagem na superfície supera a de migração da água do interior da estrutura cerâmica) e a transferência de água passa a ser governada pela difusão do vapor através dos poros da estrutura do concreto (Figuras 2.2-a e 2.3-c) [16,21]. Este comportamento corresponde ao período de taxa de secagem decrescente (PTSD) [56,59].

Durante a vaporização da água, a taxa de aquecimento da superfície do material é significativamente menor que a taxa média de aquecimento do forno (Figura 2.2-b). Isto se deve à maior capacidade calorífica da água, sendo, portanto, a temperatura na superfície menor que a do ambiente [21]. Entretanto, no PTSD, mais calor pode ser absorvido pelas partículas devido à menor quantidade de água existente entre elas [21,57].

Quando a temperatura da superfície atinge 100-110 °C, a taxa de aquecimento se mantém aproximadamente constante até que toda a superfície seque, permitindo que uma nova frente de secagem avance para as camadas úmidas no interior da estrutura cerâmica (Figura 2.3-d), dando início à etapa de ebulição [21,56].

A ebulição refere-se ao processo de mudança de fase que ocorre quando a pressão de vapor da água atinge a pressão externa do ar, sendo os fenômenos de transporte de massa, do interior da estrutura à superfície do concreto, regidos pela pressurização do vapor [20,21,56,59].

Dependendo da taxa de aquecimento empregada, da velocidade de formação do vapor, da capacidade da estrutura do concreto em facilitar o transporte desse vapor até à sua superfície e da resistência mecânica do material, o estágio de ebulição pode finalizar na faixa de temperatura de 250-300°C [21], como observado na Figura 2.2.

No caso de concretos densos refratários contendo ligantes hidráulicos, a liberação da água (fisicamente retida nos poros capilares e quimicamente ligada como hidratos) na forma de vapor até à superfície da peça pode ser dificultada devido ao baixo nível de permeabilidade da microestrutura resultante, levando o material a uma pressurização [17,18,21,22,24].

Essa pressurização impõe um estado de tração triaxial, superando os níveis de tensão necessários para tornar o material susceptível à fratura frágil. Tal condição favorece a ocorrência de explosões severamente violentas da peça, devido à elevada sensibilidade das cerâmicas aos esforços trativos e à ausência de mecanismos de deformação na faixa de temperatura em que a secagem ocorre [21].

A Lei de Antoine (Figura 2.2-c, Equação 2.4) descreve a relação de dependência entre temperatura e pressão de vapor para um sistema líquido/vapor confinado em um ambiente fechado ou, em uma condição aproximada, considerando o caso de concretos densos refratários, em que o transporte do fluido até à superfície do material é dificultado:



$$P_v = \exp\left(A - \frac{B}{T+C}\right) \quad (2.4)$$

onde,  $P_v$  é a pressão de vapor da água,  $T$  é a temperatura (K) e  $A$ ,  $B$  e  $C$  são constantes empíricas adimensionais ( $A = 23,334$ ;  $B = 3841,22$ ;  $C = -45$ ) [20,22].

Mais detalhes sobre a pressurização da estrutura de concretos refratários durante a ebulição da água e riscos de explosão são apresentados na Figura 2.4.

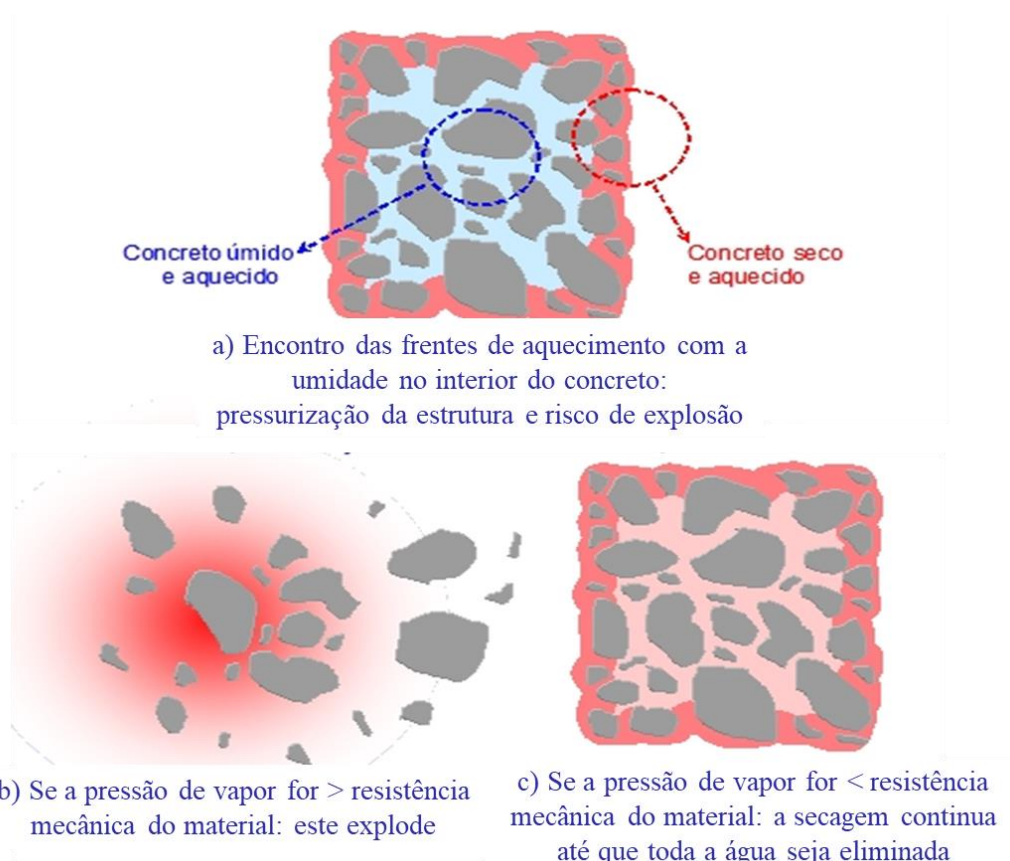


Figura 2.4 - Pressurização da microestrutura e riscos de explosão de concretos refratários durante a ebulição da água [21].

Com a finalidade de mitigar estes efeitos deletérios na resistência mecânica do material, a etapa de secagem tem sido executada seguindo programações com baixas taxas de aquecimento, acarretando em um maior

tempo de parada dos equipamentos, maior gasto energético e em um processo economicamente dispendioso [8,30,60–62].

#### **2.4.1 Comportamento de secagem e fluidodinâmico em concretos refratários**

A susceptibilidade à explosão dos concretos refratários durante o processo de secagem tem sido reportada na literatura [7,24,26,63–79] como causada pelo baixo nível de permeabilidade da microestrutura densa destes materiais, a qual pode dificultar o comportamento fluidodinâmico do vapor de água do interior do corpo cerâmico até à superfície do mesmo. Desta forma, a permeabilidade torna-se um parâmetro-chave para esta aplicação de engenharia, sendo importante abordar os seus conceitos, a fim de melhor compreender e caracterizar o comportamento destes materiais ao longo do seu aquecimento inicial.

A permeabilidade é uma medida macroscópica que estima a facilidade que um fluido escoar através dos vazios de um material poroso quando um gradiente de pressão é aplicado [75]. Logo, a permeabilidade não é nem uma propriedade do meio fluido nem do meio poroso, mas reflete a efetividade das interações dinâmicas entre as moléculas do fluido e entre o fluido e o meio poroso [75,80].

Darcy, em 1856, foi um dos primeiros estudiosos a equacionar empiricamente os fenômenos envolvidos no transporte de um fluido sob um gradiente de pressão, sendo a Lei de Darcy (Tabela 2.11) aplicada em diversos estudos sobre permeabilidade de concretos refratários [15,81–83].

A simplicidade da Lei de Darcy traz consigo algumas limitações, uma vez que considera escoamentos com baixa velocidade do fluido, considerando unicamente os efeitos viscosos (do atrito) sobre o gradiente de pressão imposto [15,21,75].

No início do século XX, Reynolds e Forchheimer observaram uma relação parabólica entre a velocidade do fluido e o gradiente de pressão, definindo uma relação mais apropriada para descrever tal propriedade por considerar, também, os efeitos cinéticos do escoamento [15,75].

A Tabela 2.11 apresenta as equações que representam as relações supracitadas para fluidos compressíveis.

Tabela 2.11 - Equações úteis para caracterizar o escoamento de fluidos compressíveis através de um meio poroso [15,75]

Lei de Darcy	$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_i L} = \frac{\mu}{k_1} v_s$
Número de Reynolds	$Re = \frac{\rho v'_s d_{\text{poro}}}{\mu}$
Equação de Forchheimer	$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_o L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2$
<p><math>P_i</math>: pressão do fluido na entrada do meio poroso (Pa)</p> <p><math>P_o</math>: pressão do fluido na saída do meio poroso (Pa)</p> <p><math>v_s</math>: velocidade de escoamento do fluido (m/s)</p> <p><math>L</math>: espessura do meio poroso (m)</p> <p><math>\mu</math>: viscosidade do fluido (Pa.s)</p>	<p><math>\rho</math>: densidade do fluido (kg/m<sup>3</sup>)</p> <p><math>k_1</math>: constante de permeabilidade Darciana ou viscosa (m<sup>2</sup>)</p> <p><math>k_2</math>: constante de permeabilidade não-Darciana ou inercial (m)</p> <p>Re: número de Reynolds</p> <p><math>v'_s</math>: velocidade pontual no interior de um poro de diâmetro <math>d_{\text{poro}}</math></p>

A constante de permeabilidade Darciana ( $k_1$ ) é uma propriedade apenas da estrutura porosa [15]. Na equação de Forchheimer, o termo  $\mu v_s/k_1$  é relativo às perdas irreversíveis de energia pelas interações fluido/fluido e fluido/sólido [21]. Desta forma, quanto maior forem a viscosidade do fluido e área de contato fluido/meio poroso, mais intensos serão os efeitos viscosos.

Já o termo  $\rho v_s^2/k_2$  está associado aos efeitos inerciais destas interações, as quais são causadas pela tortuosidade do meio e pelo escoamento turbulento do fluido [15,21,75]. A turbulência é quantificada pelo número de Reynolds. Quando  $Re > 2100$ , o escoamento torna-se caótico e maior será a energia cinética do fluido e, conseqüentemente, maior será a perda de pressão que o fluido experimenta [15,21]. Já a tortuosidade, representa as características dos canais permeáveis do meio no qual o fluido esco. Quanto mais tortuoso, maior

será a perda de energia. A constante de permeabilidade não-Darciana,  $k_2$ , quantifica a contribuição do meio poroso para a ocorrência de efeitos inerciais/cinéticos sobre um gradiente de pressão [15].

Baseado nestes fundamentos, o grupo de pesquisa no qual este trabalho foi realizado (GEMM) desenvolveu um método experimental que permite quantificar tais efeitos. Detalhes sobre esta técnica e o equipamento utilizado são reportados na literatura [84] e descritos na seção Materiais e Métodos.

Considerando o impacto da permeabilidade na secagem dos concretos densos refratários, algumas alternativas têm sido estudadas e empregadas para controlar o nível de permeabilidade destes materiais e tornar este processo menos crítico, mais rápido, seguro e econômico.

Dentre elas, a rota mais utilizada baseia-se em metodologias de engenharia de microestrutura por meio da utilização de aditivos de secagem capazes de otimizar o nível de permeabilidade destes materiais, tais como fibras poliméricas com baixo ponto de fusão e degradação [7,23,63–67,76–79,85,86], fibras vegetais [73,80,86], pó de alumínio [68–70], compostos ativos comerciais (RefPac MiPore 20) [24,26,71,72,87], alternativos (p.e., lactato de alumínio) [28,74,87], etc.

## **2.4.2 Aditivos de secagem utilizados em concretos refratários**

### **2.4.2.1 Fibras poliméricas**

O uso de fibras poliméricas, em especial as de polipropileno (PP), como aditivos de secagem em concretos refratários é uma das rotas mais antigas na otimização da operação de primeiro aquecimento destes materiais [27,65,81], sendo também uma das alternativas mais estudadas e reportadas na literatura [7,23,63–67,76–79,85,86].

O mecanismo de atuação destes aditivos afeta significativamente a permeabilidade de concretos refratários densos, o qual compreende um método de engenharia de microestrutura [21,27,85,86].

Neste caso, a geração de conexões entre as regiões de elevada (falhas de empacotamento nas interfaces matriz/agregados) e baixa permeabilidade (porosidade fechada) na microestrutura dos concretos e entre os próprios

canais formados após à fusão e degradação térmica das fibras poliméricas [76–78].

Durante o enrijecimento do concreto, na etapa de cura, as fibras adicionadas têm o seu volume preservado na estrutura do refratário. Desta forma, no aquecimento inicial, tais fibras tornam-se susceptíveis a reações térmicas de fusão e degradação, gerando canais permeáveis [21,78,85]. É importante, a princípio, que o polímero utilizado apresente baixa temperatura de fusão (inferior a 200°C), de modo a garantir que o vapor de água pressurizado possa ser facilmente liberado antes que a etapa de secagem dos concretos atinja estágios mais críticos.

A Figura 2.5 esquematiza os estágios que compreendem o mecanismo de atuação das fibras poliméricas como aditivos de secagem em concretos refratários.

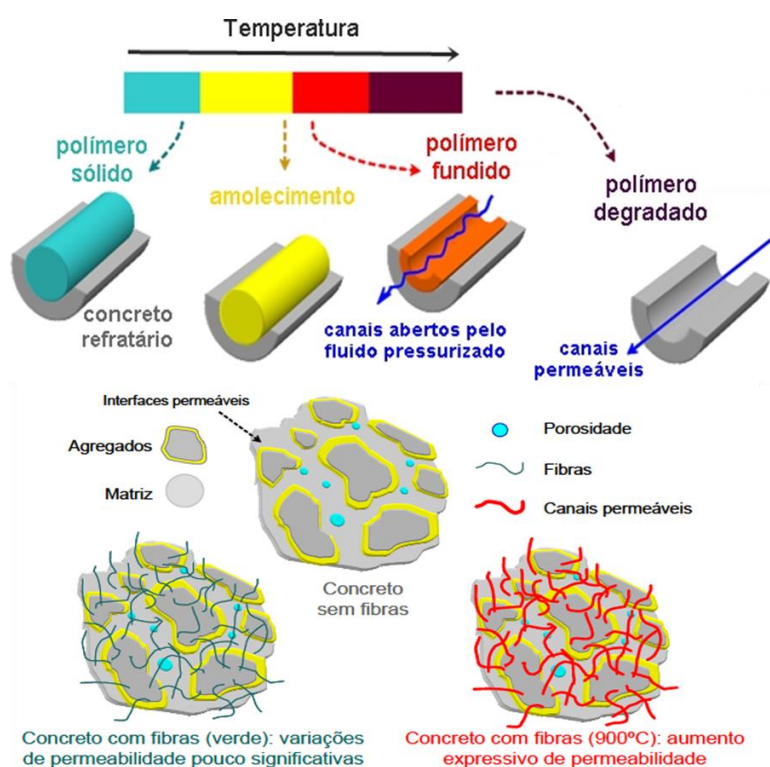


Figura 2.5 - Mecanismo de aumento de permeabilidade de concretos refratários com a adição de fibras poliméricas (adaptado de [21]).

Adicionalmente ao comportamento térmico ótimo das fibras poliméricas, para que esse mecanismo ocorra como desejado, outros fatores importantes

devem ser considerados: o teor e as dimensões das fibras adicionadas às formulações [21,63,76,78].

É reportado na literatura que teores volumétricos próximos de 0,5% [21,76], comprimentos entre 3-6 mm [21,93] e diâmetros na faixa de 8-25  $\mu\text{m}$  [21,63] compreendem condições adequadas para gerar um aumento de permeabilidade ótimo em concretos refratários. Esses aspectos são altamente dependentes da distribuição do tamanho de partícula e devem preservar (não ocasionar mudanças indesejadas) as características reológicas dos concretos [64,78,79].

#### **2.4.2.2 Fibras vegetais**

Estudos reportados na literatura [80,85,86] indicaram a viabilidade do uso de fibras vegetais como aditivos de secagem em concretos refratários, apresentando bom desempenho na geração de canais permeáveis na microestrutura destes materiais.

A Figura 2.6 apresenta uma representação esquemática do mecanismo de atuação das fibras vegetais na geração de canais permeáveis na microestrutura de concretos refratários, o qual já é descrito com maiores detalhes na literatura [16,85,88].

Isaac e colaboradores. [80] compararam o desempenho de concretos refratários aditivados tanto com fibras sintéticas (fibras de polipropileno) quanto com fibras vegetais. Para a composição contendo fibras de polipropileno, o aumento de permeabilidade ocorreu após a fusão ( $\sim 165^{\circ}\text{C}$ ) e degradação das fibras ( $> 220^{\circ}\text{C}$ ), enquanto que naquele contendo fibras vegetais, tal efeito se deu em duas etapas: a primeira ocorreu em baixas temperaturas ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ), devido a contração diametral das fibras durante a secagem; e a segunda, em altas temperaturas, durante a degradação das fibras ( $217\text{-}408^{\circ}\text{C}$ ).

Essa diferença na temperatura de início de aumento de permeabilidade permite que os concretos com fibras vegetais apresentem taxas de secagem superiores e um tempo necessário para secagem menor que aquele sem fibras e/ou com fibras de polipropileno. A associação deste fato ao seu baixo custo e grande disponibilidade, torna as fibras vegetais uma alternativa interessante às

fibras sintéticas usualmente empregadas [80]. No entanto, os elevados teores de resíduos, resultantes da decomposição das fibras naturais, nos concretos podem atuar favorecendo a precipitação de fases de baixa refratariedade. Este efeito indesejável limita o uso dos refratários em diversas aplicações.

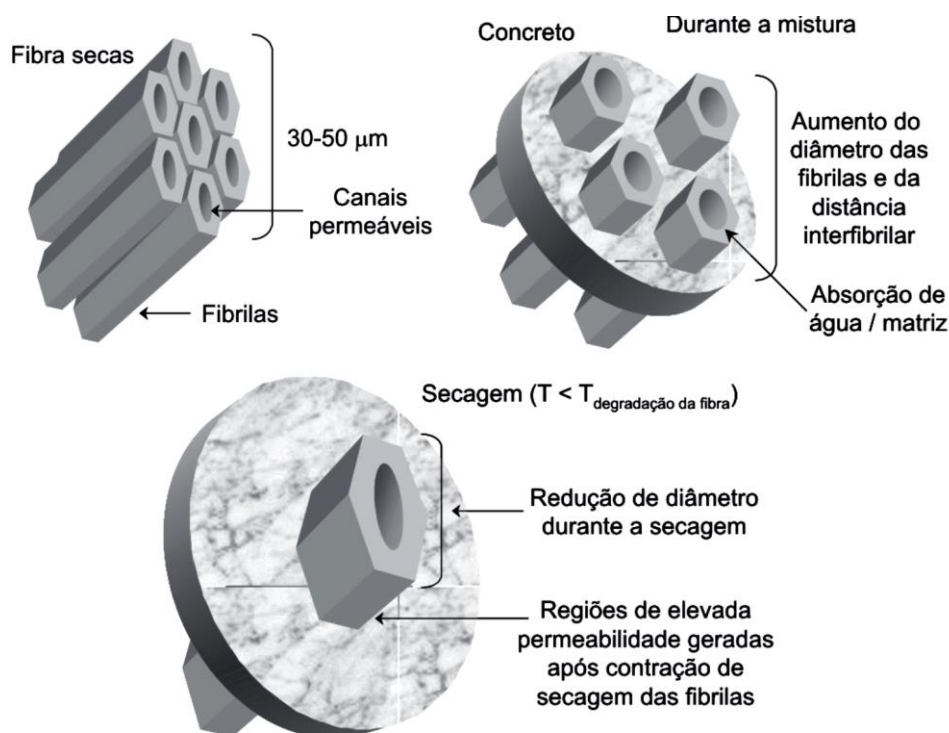


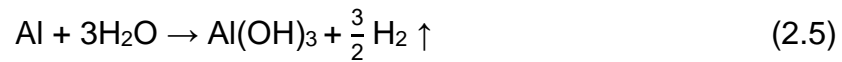
Figura 2.6 - Mecanismo de aumento permeabilidade de concretos refratários com fibras vegetais [80].

#### 2.4.2.3 Pó de alumínio

O pó de alumínio é também frequentemente usado em concretos refratários para minimizar a tendência à explosão durante a etapa de secagem destes materiais. Para tais fins, é esperado que este aditivo aumente a permeabilidade dos concretos por meio da geração de gás  $H_2$  como produto da reação deste aditivo metálico com a água, formando porosidade aberta no interior da microestrutura do material [25].

O pó de alumínio é facilmente misturado a seco com as outras matérias-primas da composição refratária e, durante a etapa de cura, após alguns

minutos, dá-se o início da reação do Al com a água do concreto segundo a Equação 2.5 [25,68–70].



O mecanismo de atuação do pó de alumínio compreende dois importantes efeitos, como observado na Figura 2.7. O primeiro estágio é caracterizado pela liberação de uma quantidade significativa de gás hidrogênio (1,36L de H<sub>2</sub> por grama de Al), cuja evolução ocorre simultaneamente ao enrijecimento do concreto durante a etapa de cura, na qual a formação de pequenas bolhas de hidrogênio, que tendem a migrar para a superfície do material, gera pequenos canais permeáveis interligando a porosidade fechada da matriz [68–70].

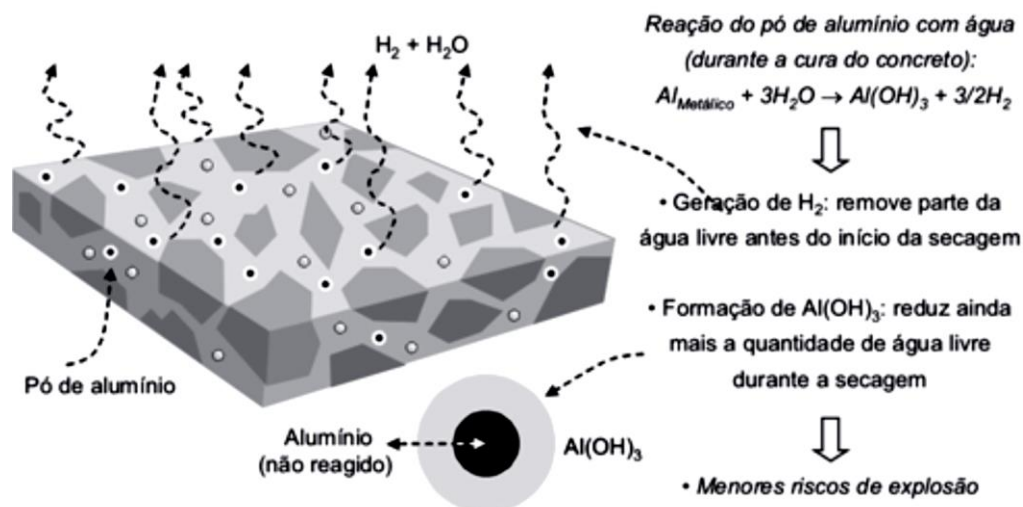


Figura 2.7 - Mecanismo de ação do pó de alumínio como agente de secagem em concretos refratários [70].

À medida que o gás evolui, uma quantidade significativa de vapor de água é transportada junto a ele, acelerando o processo de secagem antes mesmo de finalizada a etapa de cura do material [68–70].

O segundo efeito envolve um elevado consumo de água que acompanha a formação de hidróxido de alumínio [Al(OH)<sub>3</sub>]. Em razão disso, uma parte



significativa da água livre (e ainda não retirada com a evolução do H<sub>2</sub>) com os ligantes deixa de ser removida durante os estágios de evaporação (25-110°C) e ebulição (110-300°C) e é deslocada para o estágio de decomposição (acima de 300°C) [68–70].

A combinação desses dois fenômenos implica na elevada redução da quantidade de água a ser removida nos estágios iniciais do primeiro aquecimento dos concretos refratários, promovendo a mitigação dos efeitos da pressurização e, conseqüentemente, tornando o material mais resistente à explosão.

Para que este mecanismo ocorra, é de grande importância que a evolução do gás H<sub>2</sub> e o enrijecimento do concreto ocorram simultaneamente, pois do contrário: a) a evolução prematura de gás poderia remover uma quantidade excessiva de água, impedindo a hidratação do ligante; b) a evolução tardia do gás não formaria os canais permeáveis, pressurizando a estrutura [70].

Ponderando a natureza altamente explosiva do gás H<sub>2</sub>, é importante que a cura dos concretos refratários e os estágios iniciais de sua secagem sejam conduzidos em ambiente ventilado para evitar acúmulo de gás [70].

#### **2.4.2.4 RefPac MiPore 20**

O RefPac MiPore 20 (MP) é um agente de secagem, para concretos refratários ligados com cimento de aluminato de cálcio, desenvolvido e comercializado pela Imerys Aluminates (França).

Este aditivo é um material particulado com diâmetro médio entre 10-20  $\mu\text{m}$ , constituído por substâncias orgânicas ativas e principalmente por fases minerais contendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e MgO [26].

Quando o MP é utilizado, nenhuma adição de defloculante à mistura é necessária [26]. Além disso, é reportado na literatura [71,72] que a adição de 2,5%-p de MP em substituição ao teor de CAC é a dosagem que confere uma melhor combinação de fluidez, resistência mecânica à verde e elevada permeabilidade (em torno de 100-150°C) dos concretos. A Tabela 12 apresenta as principais propriedades deste composto.

Tabela 2.12 - Propriedades do RefPac MiPore 20 [26].

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39 – 43%
CaO	12 – 15%
MgO	16 – 20%
perda ao fogo	24 – 30%
pH (solução 5%)	5,5 – 6,5
diâmetro médio da partícula	10 – 20 $\mu\text{m}$

O RefPac MiPore 20 revelou-se um aditivo com uma grande vantagem diferencial em relação aos agentes normalmente utilizados, pois ele atua gerando uma microestrutura mais permeável que favorece uma maior liberação de água entre 100 e 150°C [24,26,71,72]. Este efeito pode ser observado a partir do perfil termogravimétrico apresentado na Figura 8, na qual também é evidenciado as vantagens deste aditivo em relação às fibras poliméricas normalmente empregadas.

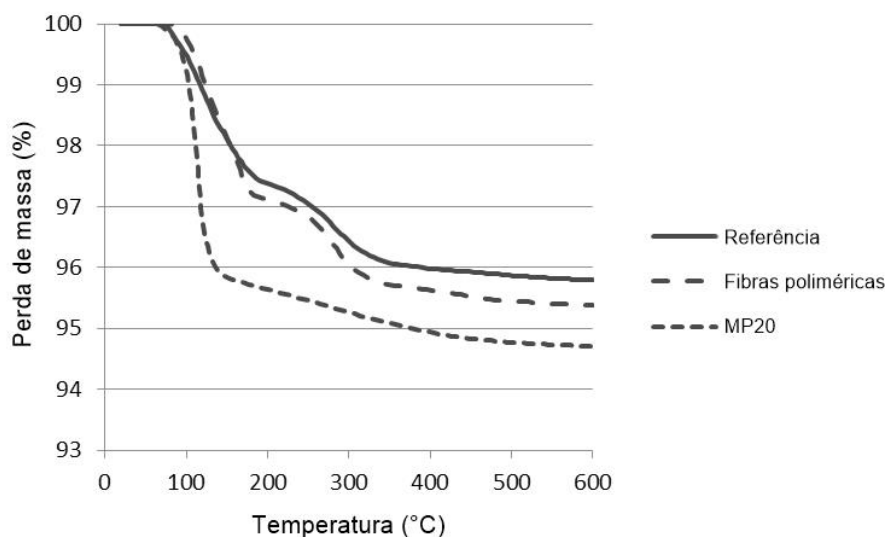


Figura 2.8 - Termogravimetria de concretos refratários aluminosos com ou sem aditivos de secagem (adaptado de [72])

Tal comportamento deve-se à modificação dos mecanismos de hidratação dos ligantes hidráulicos, dando origem a uma fase gel (em vez dos usuais hidratos cristalinos), a qual se forma na microestrutura e,

posteriormente, esta se decompõe em temperaturas relativamente baixas (<150°C), garantindo uma etapa de secagem mais rápida e segura [24,26,71,72].

Wöhrmeyer e colaboradores [26] reportaram as diferenças microestruturais entre as matrizes curadas (20°C/24h) de concreto refratário aluminoso ligado com cimento de aluminato de cálcio com e sem a adição de RefPac MiPore 20. Na Figura 2.9-a, é possível identificar os hidratos cristalinos de aluminato de cálcio ( $C_2AH_8$ ), enquanto que o MP adicionado à mesma composição impediu a precipitação de tais fases (Figura 2.9-b), formando um gel hidratado de aluminato de cálcio, cujo trincamento foi responsável pela formação de caminhos permeáveis.

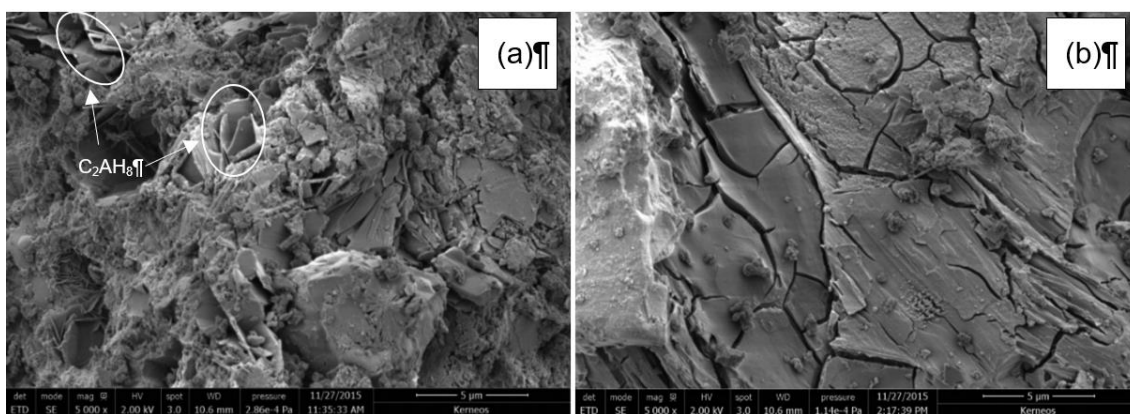


Figura 2.9 - Micrografias (MEV) de amostras curadas (20°C/24h) da matriz de concreto refratário aluminoso ligado com CAC: (a) sem aditivo e (b) contendo MP [26].

Muito embora a aplicação deste aditivo de secagem seja destinada a sistemas contendo o cimento de aluminato de cálcio, na literatura há um estudo [24] que avalia o seu desempenho no primeiro aquecimento de concretos refratários de alta alumina ligados com alumina hidratável, o que torna interessante avaliar a versatilidade deste composto em composições que não contêm CAC.

### 2.4.2.5 Lactato de alumínio

Na literatura, o uso do lactato de alumínio como agente anti-explosão e de aumento de permeabilidade é reportado para concretos refratários contendo magnésia [28,74,89–92]. Os mecanismos de atuação deste aditivo ainda não são completamente conhecidos, mas eles baseiam-se na habilidade deste agente em suprimir a formação do hidratação do óxido de magnésio na superfície das partículas de MgO e favorecer a formação de fases hidratadas alternativas [ $Mg_6Al_2(OH)_{16}.4.5H_2O$  /  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$ ] [28,74].

A adição deste composto em composições refratárias contendo magnésia pode resultar no aumento da resistência mecânica a verde (Figura 2.10) e permeabilidade, além da redução da susceptibilidade à explosão dos concretos. Adicionalmente, tal aditivo pode também acelerar o tempo de enrijecimento dos revestimentos cerâmicos devido à interação dos íons  $Al^{3+}$  e lactato em meio aquoso com os componentes dos refratários [92].

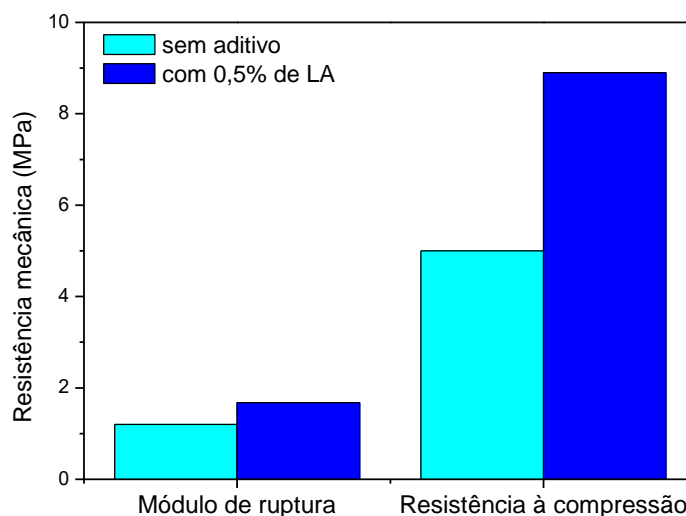


Figura 2.10 - Resistência mecânica de amostras curadas de concreto refratário contendo magnésia com e sem LA (adaptado de [92]).

O lactato de alumínio também não é citado na literatura em estudos envolvendo refratários aluminosos ligados com cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável. Logo, torna-se interessante avaliar os efeitos deste aditivo nestas composições de concreto e avaliar o desempenho dos

revestimentos cerâmicos durante o seu primeiro aquecimento, bem como investigar os mecanismos de atuação do mesmo e suas potenciais vantagens.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Seleção de matérias-primas

O elenco de matérias-primas escolhidas consiste de um conjunto de matriz fina ( $D < 100 \mu\text{m}$ ) e agregados ( $D \geq 100 \mu\text{m}$ ) de alumina. As composições de estudo incluem, portanto, alumina tabular (AT,  $D \leq 6 \text{ mm}$ , Almatis, Alemanha), calcinada (CL370, Almatis, Alemanha) e reativa (A1000SG, Almatis, Alemanha). Os ligantes hidráulicos utilizados foram o cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Imerys Aluminates, França) e a alumina hidratável (Alphabond 300, Almatis, Alemanha). Os aditivos de secagem selecionados foram divididos em três grupos: a) comerciais; b) alternativos; e c) desenvolvidos.

Os aditivos comerciais avaliados foram as fibras poliméricas Emsil-Dry (ED, fibras de polietileno com comprimento menor que 6 mm, Elkem, Noruega) e o composto ativo RefPac MiPore 20 (MP, Imerys Aluminates, França).

As fibras Emsil-Dry [93] apresentam ponto de fusão ( $100\text{-}120^\circ\text{C}$ ) inferior ao das fibras de polipropileno ( $\sim 165^\circ\text{C}$ ) normalmente utilizadas, o que sugere um mecanismo de atuação potencialmente mais eficaz e vantajoso.

Em relação ao RefPac Mipore 20, estudos prévios [71,72] reportaram que 2,5% (em peso) deste aditivo, em substituição ao teor de CAC, é a dosagem que confere uma melhor combinação de fluidez, resistência mecânica a verde e elevada permeabilidade (em torno de  $100\text{-}150^\circ\text{C}$ ) aos concretos. Por esta razão, neste trabalho, optou-se por substituir 2,5%-peso do ligante escolhido (CAC ou AB) por MP. Outro ponto a ser discutido em relação ao MP, é que este aditivo foi desenvolvido para ser utilizado em composições de concretos refratários contendo cimento de aluminato de cálcio, tornando-se interessante investigá-lo quando da utilização de alumina hidratável.

Os aditivos alternativos compreendem o uso de sais orgânicos, tais como o lactato de alumínio [LA, sal de alumínio do ácido 2-hidroxi-propanoico,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3$ , 294,18 g/mol, Quimibras Indústrias Químicas S.A., Brasil] e o lactato de cálcio [LC, sal de cálcio do ácido 2-hidroxi-propanoico,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$ , Synth, Brasil].

O lactato de alumínio tem sido utilizado para otimizar a secagem de concretos refratários contendo MgO e são adicionados teores (%-peso) compreendidos entre 0,3-0,5%, nos quais se basearam a adição deste sal orgânico às composições estudadas neste trabalho. O uso do lactato de cálcio não é abordado na literatura como aditivo de secagem, mas será avaliado de maneira equivalente.

Os aditivos desenvolvidos correspondem às microfibras manufaturadas a partir de polímeros comerciais de baixo ponto de fusão. A metodologia empregada nesta etapa é descrita na seção seguinte.

Adicionalmente, distintos teores (em peso) de água destilada foram adicionados para promover a hidratação dos ligantes e a homogeneização da mistura, sendo ainda incorporado 0,2%-peso de dispersante polimérico (polietilenoglicol, Castament FS60, BASF, Alemanha), exceto para as formulações contendo RefPac MiPore 20, uma vez que este produto já possui agentes dispersantes em sua composição [71].

## **3.2 Desenvolvimento de fibras poliméricas para atuar como aditivo de secagem em concretos refratários**

### **3.2.1 Seleção e caracterização dos polímeros**

No vasto espectro de tipos de materiais poliméricos, os candidatos adequados são aqueles que combinam boas características de fiação e propriedades térmicas adequadas a esta aplicação. Os polímeros selecionados compreenderam bastões de cola quente a base de EVA (copolímero etileno acetato de vinila, Tramontina) e os polímeros biodegradáveis PCL (policaprolactona, Perstorp Capa™ 6500, peso molecular = 50000,  $T_m \sim 58-60^\circ\text{C}$ ) e PLA (ácido poliláctico, NatureWorks® Ingeo™ 2003D,  $1,24 \text{ g/cm}^3$ ,  $T_m = 210^\circ\text{C}$ ). Para verificar a efetividade dos novos aditivos, estes foram comparados com o desempenho de fibras de polipropileno (não-comerciais) e Emsil-Dry (fibras de polietileno, Elkem,  $T_m \sim 100-120^\circ\text{C}$ ).

Com o intuito de correlacionar o comportamento térmico dos polímeros frente aos fenômenos que ocorrem durante o primeiro aquecimento dos



concretos refratários, estes materiais foram caracterizados por calorimetria diferencial exploratória (*differential scanning calorimetry*, DSC) e análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*, TGA), identificando-se os pontos de fusão e as faixas de temperatura de decomposição correspondentes.

Essas técnicas de caracterização foram realizadas simultaneamente em um equipamento Netzsch STA 449F3 sob taxa de aquecimento de 5°C/min até 600°C, utilizando-se atmosfera de ar sintético para garantir a condição de um ambiente mais representativo ao qual as fibras poliméricas serão submetidas durante o processo de secagem dos concretos refratários.

### 3.2.2 Processamento das fibras poliméricas

A manufatura das fibras foi realizada por meio de uma técnica artesanal que adapta o uso de uma pistola para adesivos termoplásticos para aplicações *hotmelt* (Hikari, HPC-280, 280W,  $T_{\text{máx}} = 190^{\circ}\text{C}$ ) alinhada a um sistema puxador que estira o polímero fundido e recolhe os filamentos. Não foi utilizado nenhum aditivo de processamento (p.e., antioxidantes, estabilizantes, auxiliares de fluxo, etc.).

Uma representação esquemática desta técnica é apresentada na Figura 3.1. A pistola foi alimentada com o polímero sólido, sendo este fundido pelo calor gerado por resistências elétricas e o mesmo foi forçado a fluir através do orifício cilíndrico do dispositivo. O material fundido na saída da matriz foi direcionado e vinculado ao carretel, onde realizou-se o estiramento do polímero para a formação dos filamentos.

Os polímeros biodegradáveis (PCL e PLA) foram utilizados na forma de *pellets* e o EVA na forma de bastão (comercializados como cola quente). Utilizou-se um carretel com 12 cm de diâmetro e velocidade de rotação entre 5-10 rpm, com o intuito de garantir as dimensões (diâmetro entre 15-25  $\mu\text{m}$ ) que proporcionam um mecanismo mais efetivo de atuação das fibras como aditivos de secagem. Posteriormente à fiação, os filamentos foram cortados manualmente em segmentos com comprimentos compreendidos na faixa de 3 a 6 mm.

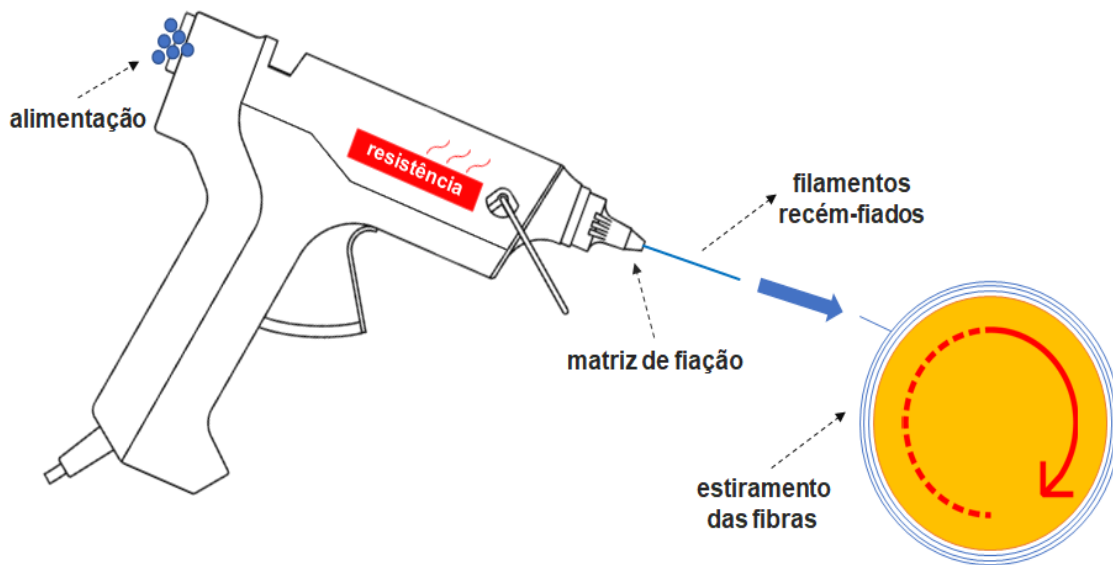


Figura 3.1 - Representação esquemática da técnica utilizada para a manufatura das fibras poliméricas.

As dimensões das microfibras foram mensuradas por análise de imagem obtida por meio de um estereomicroscópio binocular Stemi 2000-C equipado com uma câmera AxioCam ERc 5S (Zeiss, Alemanha) e utilizando os *softwares* Zen (versão 2.3 Lite, Zeiss, Alemanha) e Digimizer® (versão 5.1.2, MedCalc Software, Bélgica).

Uma vez que estes polímeros variam quanto à densidade, tal propriedade das microfibras foi determinada por meio de um picnômetro de hélio (AccuPyc 1330, Micromeritics, USA) para considerar a adição das fibras às composições em termos de volume.

### 3.3 Composições avaliadas

Concretos refratários de alta alumina foram formulados com o auxílio do *software* PS Designer [94] (GEMM-UFSCar). As suas distribuições granulométricas se basearam no modelo de empacotamento de partículas de Andreasen ( $D_{\max} = 4,75 \mu\text{m}$ ), conforme descrito pela Equação 3.1 [39,40], considerando o módulo de distribuição  $q$  igual a 0,21 ou 0,26, com o propósito de se obter composições densas autoescoantes ou vibradas, respectivamente.

$$\frac{\text{CPTF}}{100} = \left(\frac{D}{D_L}\right)^q \quad (3.1)$$

onde, CPFT (*Cumulative Percentage Finer Than*) é o percentual acumulado de partículas menores que D; q é o coeficiente de distribuição; D é o tamanho da partícula; e  $D_L$  é o tamanho da maior partícula do sistema.

Duas composições foram estabelecidas como referências, diferindo no tipo de ligante hidráulico utilizado: cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável (AB). Tais formulações são importantes para contrastar as diferenças e semelhanças nas propriedades estudadas devido aos efeitos dos aditivos de secagem empregados. As composições de referência e aditivadas estão apresentadas nas Tabelas 3.1 a 3.4.

Tabela 3.1 - Composição dos concretos refratários de referência avaliados

Matérias-primas	Composições-padrão (%-peso)				
	autoescoantes		vibrados		
	5CAC	5AB	6CAC	6AB	
Alumina tabular	3-6 mm	18	18	25	25
	1-3 mm	10	11	12	12
	0,5-1 mm	11	13	15	15
	0,2-0,6 mm	9	9	10	10
	0-0,2 mm	16	16	15	15
	< 45 $\mu\text{m}$	10	10	6	6
Alumina calcinada (CL370)	11	8	4	4	
Alumina reativa (A1000SG)	10	10	7	7	
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	5	-	6	-	
Alumina hidratável (Alphabond 300)	-	5	-	6	
Dispersante (FS60)	0,2	0,2	0,2	0,2	

Tabela 3.2 - Composições dos concretos refratários autoescoantes contendo aditivos comerciais

Matérias-primas		Composições (%-peso)			
		5CAC-ED	2.5CAC-MP	5AB-ED	2.5AB-MP
AT (D < 6 mm)		74	74	77	77
CL370		11	11	8	8
A1000SG		10	10	10	10
Secar 71		5	2,5	-	-
Alphabond 300				5	2,5
Aditivos comerciais	Fibras Emsil-Dry (ED)	0,1	-	0,1	-
	RefPac MiPore 20 (MP)	-	2,5	-	2,5
FS60		0,2	-	0,2	-

Tabela 3.3 - Composição dos concretos refratários autoescoantes aditivados com lactato de alumínio (LA)

Matérias-primas		Composições (%-peso)					
		5CAC-0.3LA	5CAC-0.6LA	5AB-0.3LA	5AB-0.6LA	5AB-0.3LA-CAC	5AB-0.6LA-CAC
AT (D < 6 mm)		74	74	77	77	77	77
CL370		11	11	8	8	8	8
A1000SG		10	10	10	10	10	10
Secar 71		5	5	-	-	0,5	0,5
Alphabond 300		-	-	5	5	5	5
Aditivos alternativos	LA	0,3	0,6	0,3	0,3	0,6	0,6
	LC	-	-	-	-	-	-
FS60		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabela 3.4 - Composição dos concretos refratários vibrados contendo aditivos alternativos

Matérias-primas	Composições (%-peso)			
	6CAC-LA	6CAC-LC	6AB-LA	6AB-LC
AT (D < 6 mm)	83	83	83	83
CL370	4	4	4	4
A1000SG	7	7	7	7
Secar 71	6	6	0,5	0,5
Alphabond 300	-	-	6	6
Aditivos alternativos	LA	0,25	-	0,5
	LC	-	0,25	-
FS60	0,2	0,2	0,2	0,2

As fibras poliméricas desenvolvidas (EVA, PCL e PLA) e selecionadas (PP e ED) foram adicionadas às composições autoescoantes (Tabela 3.1) em 0,37%-volume, com o intuito de estabelecer, aproximadamente, o mesmo número de canais formados nas microestruturas e correspondentes ajustes no nível de permeabilidade.

### 3.4 Processamento dos concretos refratários

As composições, com e sem aditivos de secagem, foram processadas em um reômetro tipo planetário (Figura 3.2) desenvolvido para concretos refratários [95], o qual é conectado a um computador que, via um software, exibe o comportamento reológico do material sendo processado em função do torque. O aumento na magnitude do torque implica na maior dificuldade de mistura.

A etapa de processamento compreende três estágios: mistura a seco, ponto de virada e homogeneização final. No primeiro, matriz, agregados e aditivos foram misturados utilizando-se uma velocidade de rotação de 25 rpm, com o intuito de se obter uma mistura seca e homogênea.



Figura 3.2 - Reômetro utilizado para o processamento dos concretos refratários.

O segundo estágio foi caracterizado pela adição de água para facilitar a mistura e promover a hidratação dos ligantes hidráulicos. A velocidade de rotação utilizada foi de 45 rpm e o processo de mistura prosseguiu até a massa atingir o ponto de virada.

Em seguida, a homogeneização final da mistura ocorre com a aplicação de 55 rpm por cerca de 10 a 15 segundos. Após esta etapa, o concreto refratário processado foi utilizado para os devidos fins: ensaio de fluidez, ensaio de cura por ultrassom e moldagem dos corpos-de-prova.

Após a moldagem dos corpos-de-prova, estes foram etiquetados e curados em estufa a 30°C por um período de 24 horas. As amostras contendo CAC foram acondicionadas em sacos plásticos, contendo um béquer com água, para que fosse favorecido a obtenção de um ambiente úmido, condição necessária para a hidratação deste ligante, como discutido na Seção 0.

Posteriormente, as amostras foram secas a 110°C/24h em uma estufa e alguns corpos-de-prova para os ensaios de permeabilidade e resistência mecânica à flexão foram calcinados (após cura e secagem) nas temperaturas de 200, 250, 300, 400 ou 450°C, segundo uma taxa de aquecimento de 1°C/min e patamar de 5h na temperatura requerida.

### 3.5 Ensaio de fluidez

O comportamento reológico dos monolíticos refratários é altamente dependente da dispersão dos componentes da matriz, da curva de empacotamento escolhida e define o método de instalação mais adequado para esses materiais.

Desta forma, deseja-se determinou-se o teor de água necessário para processar e obter uma mistura de concreto refratário com valores de fluidez-livre próximos a 90% ou fluidez-vibrada de 150%.

A mistura de concreto foi vertida em um molde cônico (diâmetro = 100 mm) e deixada escoar em uma superfície plana de acordo com as recomendações da norma ASTM 1446-11 (*Standard test method for measuring consistency of self-flowing castable refractories*) ou ASTM 1445-13 (*Standard test method for measuring consistency of castable refractory using a flow table*).

A fluidez representa o valor de aumento percentual do diâmetro inicial da amostra e é calculado com o auxílio da Equação 3.2, onde  $D_f$  e  $D_i$  são, respectivamente, o diâmetro final e inicial da amostra.

$$\text{fluidez (\%)} = \frac{D_f - D_i}{D_i} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.6 Ensaio de cura por ultrassom

A cinética de cura dos concretos foi monitorada por meio de um método ultrassônico. Esta técnica baseia-se na velocidade de propagação de ondas de ultrassom através das amostras frescas até o completo enrijecimento do corpo cerâmico. Para isto, utilizou-se o equipamento UltraTest (Ultrasonic Measuring Test System IP-8, Alemanha, Figura 3.3), sendo as medidas efetuadas a temperatura ambiente durante 24h.

A mistura de concreto fresco foi vertida em moldes cilíndricos ( $d = 50$  mm), onde acoplou-se dois transdutores (um transmissor e um receptor) a cada um destes, sendo os dispositivos acoplados e controlados por um computador. A velocidade de propagação da onda ultrassônica (m/s) foi medida, amplificada e convertida por um *software*.

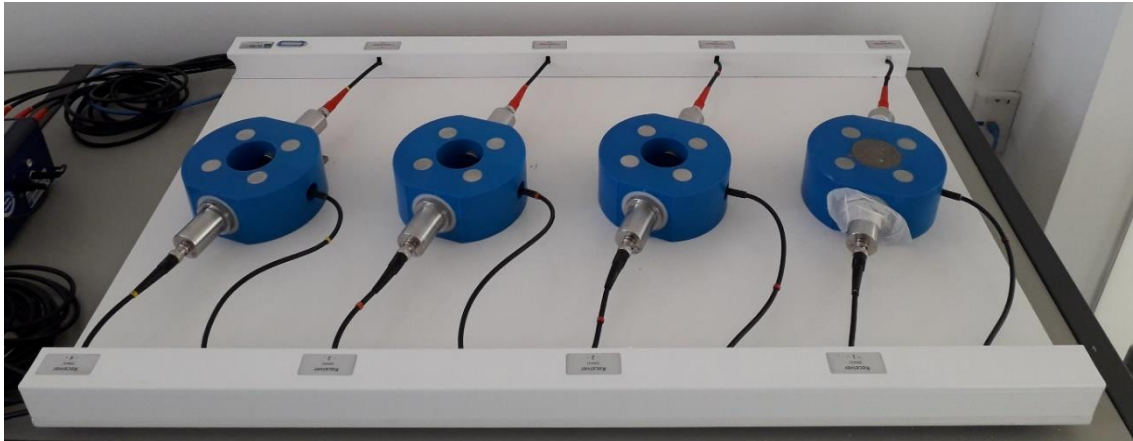


Figura 3.3 - Equipamento de medidas ultrassônicas utilizado para o ensaio de cura dos concretos refratários.

Esta técnica permitiu verificar o impacto dos agentes de secagem selecionados no comportamento de cura dos concretos refratários desenvolvidos. Os resultados experimentais obtidos foram os perfis de velocidade de propagação (m/s) em função do tempo (h).

### 3.7 Permeamtria a ar a temperatura ambiente

Esta técnica permitiu compreender, avaliar e estimar o efeito dos aditivos de secagem utilizados na alteração e controle do nível de permeabilidade microestrutural dos concretos refratários desenvolvidos, de modo que estes materiais se tornem menos susceptíveis à explosão e com desempenho equivalente ou superior às amostras de referência.

O experimento consiste em forçar o escoamento de ar através de uma amostra mediante a aplicação de um gradiente de pressão como força motriz. A partir dos dados coletados neste ensaio, foram determinadas as contribuições dos efeitos viscosos (permeabilidade Darciana,  $k_1$ ) e inerciais (permeabilidade não-Darciana,  $k_2$ ) associadas às interações entre fluido/fluido e fluido/meio poroso.

Os resultados deste experimento são um indicativo da susceptibilidade à explosão dos concretos refratários quando utilizado programas de secagem conduzidos a taxas de aquecimento mais agressivas, permitindo avaliar o impacto dos aditivos selecionados nesta propriedade.



A permeametria a ar foi realizada a temperatura ambiente, em amostras obtidas após secagem a 110°C/24h e calcinadas em 200, 250, 300, 400 ou 450 °C/5h, com o auxílio de um permeâmetro [74], como representado na Figura 3.4.

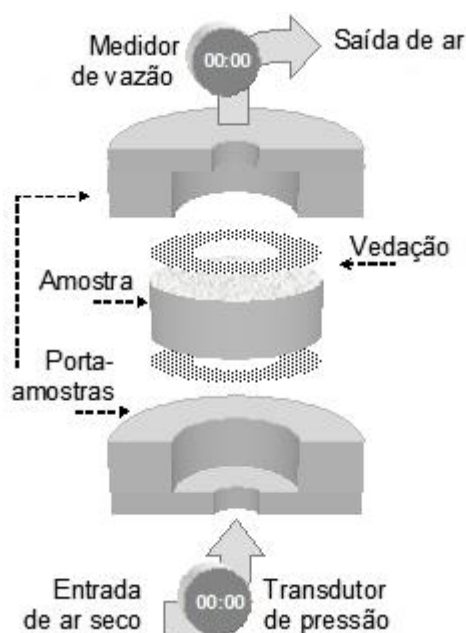


Figura 3.4 - Representação esquemática do aparato utilizado nas medidas de permeabilidade (adaptado de [21]).

Este aparato é constituído por um porta-amostra metálico com anéis de vedação e possui transdutores de pressão em interface com um *software*, o qual também permite monitorar as variações de vazão quando o permeâmetro é acoplado a sensores com detecção máxima de 1000 ml/min ou 24000 ml/min.

O método consiste em coletar vinte pares de pressão e vazão correspondentes. Esses dados foram analisados, tratados e utilizados para calcular a magnitude das constantes de permeabilidade das amostras. Este método apresenta limitações para ensaiar amostras muito densas, devido à baixa sensibilidade do sensor em detectar medidas de vazão com variações tão baixas.

Nestes casos, faz-se necessário o uso de um bolhómetro (Figura 3.5). Este método alternativo é caracterizado pela interface do permeâmetro ao novo dispositivo, o qual dispõe de uma série de tubos graduados de diferentes

volumes. Cada tubo possui um compartimento no qual é adicionado uma solução aquosa com 2,5%-peso de sabão, necessário para a formação de bolhas pela ação do ar que percola a amostra.

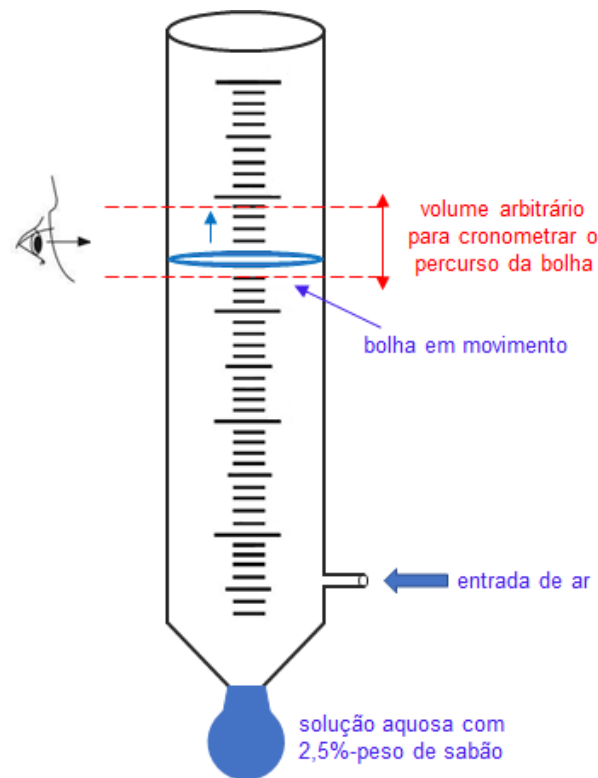


Figura 3.5 - Representação esquemática do dispositivo utilizado na permeamtria de ar via bolhómetro.

A pressão do ar que percola a amostra forma uma bolha de sabão, na região inferior do dispositivo, e a conduz ao longo das paredes internas do tubo. Sendo assim, cronometrou-se o tempo no qual uma bolha uniforme e estável percorre um determinado volume. O ensaio prosseguiu semelhantemente ao método anterior.

A magnitude das constantes de permeabilidade Darciana ( $k_1$ ) e não-Darciana ( $k_2$ ) foi calculada a partir de resultados de vinte pares de dados da pressão e vazão correspondentes, mediante ajuste polinomial à curva  $(P_i^2 - P_o^2)/(2P_oL)$  em função da velocidade do fluido percolante ( $v_s$ ) (Figura 3.6), conforme a equação de Forchheimer descrita para fluidos compressíveis (Equação 3.3) [96–98]:

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_oL} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (3.3)$$

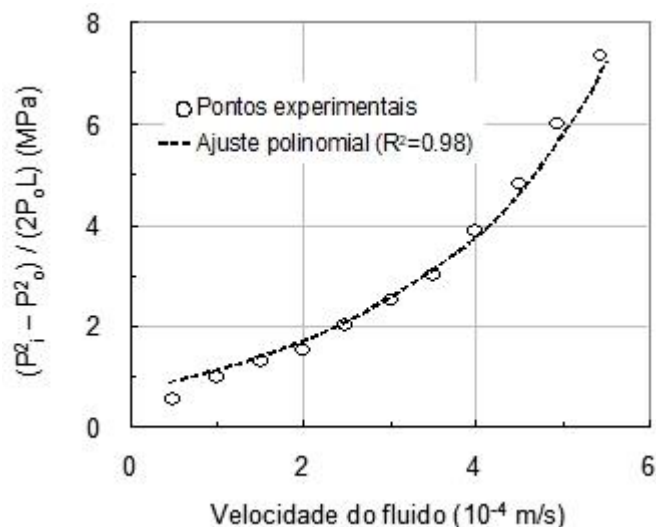


Figura 3.6 - Curva típica utilizada para o cálculo de  $k_1$  e  $k_2$  com o ajuste polinomial à Equação de Forchheimer para fluidos compressíveis [21].

Frente à disponibilidade de dois métodos de permeamtria, foi necessário efetuar um estudo de calibração do permeâmetro, visando identificar diferenças, semelhanças e o grau de confiabilidade dos métodos, além de apontar qual deles era o mais indicado para a análise dos concretos estudados neste trabalho. Para isso, amostras-padrão foram avaliadas em ambos os procedimentos a fim de determinar medidas de permeabilidade de referência para experimentos futuros.

Após esta etapa, para cada composição, foram moldadas três amostras em forma de disco (diâmetro útil = 38,2 mm e espessura = 22 mm) por temperatura de avaliação e efetuado três ensaios por amostra. Previamente ao ensaio, os discos foram impermeabilizados com adesivo silicone, deixando exposto apenas a área útil nas superfícies inferior e superior, para condicionar um escoamento do ar em regime estacionário durante o experimento.

### 3.8 Resistência mecânica à flexão

A determinação da resistência à flexão a frio dos concretos refratários desenvolvidos foi efetuada por meio do ensaio de flexão em três pontos, em conformidade com a norma ASTM C133-97 (*Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories*).

Para cada composição estudada, moldaram-se cinco amostras prismáticas (150 x 25 x 25 mm<sup>3</sup>) por temperatura de avaliação: resistência mecânica à verde (após cura a 30°C/24h), secagem (110°C/24h) e calcinação (200-450 °C/5h).

O experimento foi realizado em uma máquina universal de ensaios (MTS 810, Materials Testing Systems) e o módulo de ruptura ( $\sigma_R$ ) calculado segundo a Equação 3.4:

$$\sigma_R \text{ (MPa)} = \frac{3}{2} \left( \frac{P_{\text{máx}} \cdot L}{b \cdot h^2} \right) \quad (3.4)$$

onde,  $P_{\text{máx}}$  é a carga de ruptura (N); L, a distância entre os apoios (127 mm); b e h são a largura e a espessura do corpo-de-prova, respectivamente, em milímetros.

### 3.9 Porosidade aparente

Os corpos-de-prova rompidos no ensaio de flexão (3-pts) foram utilizados para a determinação da porosidade aparente correspondente. Este experimento foi conduzido baseando-se no princípio de Arquimedes e em conformidade com a norma ASTM C830-00 (*Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure*), utilizando querosene ( $\rho = 0,789 \text{ g/cm}^3$ ) como líquido de imersão, para evitar prováveis alterações nas fases hidratadas dos ligantes.

Inicialmente, coletou-se a massa seca ( $P_s$ ) das amostras, as quais foram, posteriormente, imersas em querosene e submetidas ao vácuo durante

1h30min. Em sequência, determinou-se as massas imersa ( $P_i$ ) e úmida ( $P_u$ ) das respectivas amostras.

Então, a partir da Equação 3.5, foi calculado a porosidade aparente percentual (PA).

$$PA (\%) = \left( \frac{P_u - P_i}{P_u - P_s} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

### 3.10 Ensaio de secagem e explosão

O método consiste na avaliação termogravimétrica da secagem dos concretos sob condições de aquecimento contínuo, sendo realizado com o auxílio de um aparato (Figura 3.7) que registra contínua e instantaneamente informações sobre a perda de água durante o aquecimento, os perfis de temperatura envolvidos e determinação precisa do momento da explosão [21]. Amostras cilíndricas (50 mm x 50 mm) curadas a 30°C/24h foram ensaiadas até 600°C segundo diferentes taxas de aquecimento (2, 5 ou 20°C/min).

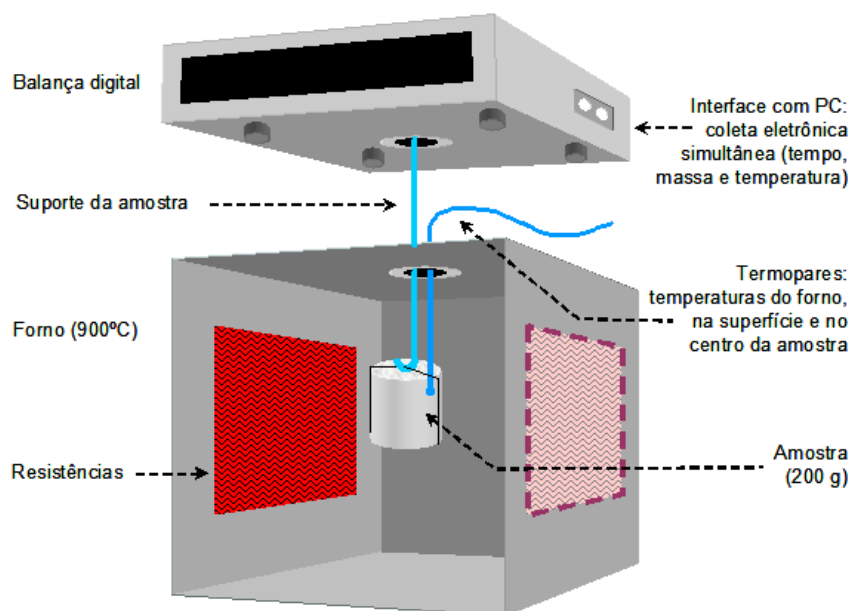


Figura 3.7 - Representação esquemática do equipamento termogravimétrico utilizado nos testes de secagem e explosão [21].

Foram requeridos dois corpos-de-prova por composição para cada condição de ensaio: um para o registro de perda de massa ao longo do aquecimento e outro para registrar a evolução da temperatura no centro da amostra durante o ensaio. Os resultados foram apresentados por meio de curvas termogravimétricas e suas correspondentes derivadas.

Comparando-se as composições aditivadas às de referência, foi possível qualificar quais aditivos atuaram conferindo maior resistência à explosão às amostras e correlacionar estes resultados com os obtidos nas demais análises para identificar e explicar os mecanismos de atuação destes agentes, bem como apontar as suas vantagens e desvantagens inerentes.

### 3.11 Caracterizações

Suspensões foram preparadas com o auxílio de um misturador de bancada, por aproximadamente, a partir das composições exibidas na Tabela 3.5. O pH das mesmas foi medido e, posteriormente, amostras cilíndricas foram moldadas e curadas a 30°C/24h.

Tabela 3.5 - Suspensões preparadas com ligantes hidráulicos e aditivos alternativos

Composições	Matérias-primas (%-peso)				
	Secar 71	Alphabond 300	Lactato de alumínio	Lactato de cálcio	Água destilada
CAC	100	-	-	-	31
CAC-LA	96	-	3,98	-	30
CAC-LC	96	-	-	3,98	30
AB	-	100	-	-	56
AB-LA	-	92,32	7,68	-	52
AB-LA-CAC	7,13	86,74	7,13	-	53
AB-LC	-	92,32	-	7,68	52
AB-LC-CAC	7,13	86,74	-	7,13	50

As composições (Tabela 3.5) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), com o intuito de avaliar as interações entre os ligantes e os sais orgânicos (LA ou LC) associadas às transformações de fases envolvidas.

Adicionalmente, foram realizadas análises térmicas (TGA e DSC) para a obtenção de resultados complementares pertinentes às eventuais modificações cristalinas.

Por meio de um moinho de alta energia, obteve-se um material pulverizado que foi caracterizado por meio de um difratômetro de raios X Bruker (D8 Focus, radiação  $\text{CuK}\alpha$  [ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ], utilizando filtro de níquel, 40 mA, 40 mV e passo =  $0,02^\circ$ ) e as análises térmicas TGA e DSC foram realizadas simultaneamente em um equipamento Netzsch STA 449F3 sob taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $600^\circ\text{C}$  (atmosfera de ar sintético,  $50 \text{ ml}/\text{min}$ ).





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Calibração da permeamtria a ar a temperatura ambiente

Frente à disponibilidade de duas rotas para a execução deste experimento (via sensor de vazão ou bolhômetro) e com o intuito de garantir a confiabilidade dos resultados nos experimentos de permeamtria, amostras-padrão (cujas constantes de permeabilidade –  $k_1$  e  $k_2$  – são pré-estabelecidas e conhecidas) foram utilizadas para verificar a calibração dos dispositivos. Neste sentido, antes da avaliação dos refratários desenvolvidos neste trabalho, tais amostras-padrão foram analisadas nos dois equipamentos disponíveis e os dados coletados foram comparados com os valores de  $k_1$  e  $k_2$  pré-definidos.

Como indicado Tabela 4.1, constatou-se que os valores de  $k_1$  obtidos foram aproximadamente equivalentes em ambas as condições avaliadas. Já as medidas de  $k_2$  oscilaram, uma vez que esta propriedade é inerente às forças cinéticas envolvidas no fluxo e torna-se difícil induzir exatamente os mesmos efeitos. No entanto, em geral, os dados coletados mantiveram-se na mesma ordem de magnitude, como no caso dos padrões HW e SIAL 01.

Tabela 4.1 - Comparação entre a permeabilidade das amostras-padrão estimadas pelas técnicas de permeamtria disponíveis no GEMM-UFSCar.

<b>Padrões</b>	<b>Constantes de permeabilidade</b>	<b>Medida-padrão</b>	<b>Via sensor de vazão</b>	<b>Via bolhômetro</b>
<b>HW</b>	$k_1$ (m <sup>2</sup> )	$2,10 \times 10^{-13}$	$1,48 \times 10^{-13}$	$1,75 \times 10^{-13}$
	$k_2$ (m)	$9,28 \times 10^{-9}$	$6,98 \times 10^{-9}$	$9,23 \times 10^{-9}$
<b>SIAL 01</b>	$k_1$ (m <sup>2</sup> )	$5,13 \times 10^{-13}$	$5,72 \times 10^{-13}$	$6,18 \times 10^{-13}$
	$k_2$ (m)	$2,64 \times 10^{-8}$	$2,02 \times 10^{-8}$	$5,50 \times 10^{-8}$
<b>SIAL 02</b>	$k_1$ (m <sup>2</sup> )	$5,32 \times 10^{-13}$	$6,25 \times 10^{-13}$	$6,15 \times 10^{-13}$
	$k_2$ (m)	$1,07 \times 10^{-7}$	$2,23 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-7}$

Os resultados obtidos demonstraram que ambos os métodos de permeamtria de ar a temperatura ambiente estão aptos para estimar o nível de permeabilidade de refratários densos e porosos. Adicionalmente, evidenciou-se que HW e SIAL 01 são os candidatos mais indicados para amostras-padrão, devendo-se considerar as suas medidas obtidas como as de calibração e referência para experimentos futuros.

Ressalta-se que as rotas disponíveis e utilizadas apresentam algumas limitações. Por exemplo, a permeamtria via sensor de vazão não é adequada para a análise de materiais densos com níveis de permeabilidade muito baixos (valores de  $k_1$  da ordem de  $10^{-18}$  m), visto que os sensores disponíveis não são hábeis para detectar variações de fluxo abaixo de 1 ml/min.

Por outro lado, os bolhômetros utilizados diferem-se quanto à capacidade volumétrica. A escolha de qual tubo utilizar depende do nível de permeabilidade da amostra a ser ensaiada e/ou da pressão de saída do ar, uma vez que quanto maior for a pressão, maior será a velocidade de escoamento da bolha. Desta forma, tanto o tipo de tubo quanto o volume (pré-fixado para a coleta do tempo de percurso da bolha) podem variar para um mesmo ensaio à medida que o grau de dificuldade de medição aumenta em função da evolução da pressão de saída do ar. Por estas razões, o uso deste método não é o mais apropriado para avaliar refratários muito permeáveis.

Devido à maior praticidade de se realizar a permeamtria via sensor de vazão, por ser um método mais rápido e semiautomatizado, optou-se por utilizar este procedimento para estimar os valores das constantes  $k_1$  e  $k_2$  dos concretos refratários aqui avaliados. No entanto, nos casos em que as amostras resultaram em corpos com níveis de permeabilidade não mensuráveis, por esta rota, os experimentos foram executados via bolhómetro.

#### **4.2 Avaliação da efetividade dos aditivos de secagem comerciais**

Com o objetivo de se avaliar a influência dos aditivos de secagem comerciais nas propriedades dos concretos refratários autoescoantes formulados (Tabelas 2.1 e 2.2), diversos ensaios experimentais foram efetuados e seus resultados serão apresentados a seguir.

A Figura 4.1 exibe os valores de teor de água e fluidez-livre dos concretos autoescoantes (com e sem aditivos de secagem comerciais) avaliados neste trabalho. Foi requerido adição de água destilada entre 4,5-4,6 %-peso e 5,1-5,2 %-peso para preparar as composições ligadas com CAC e AB, respectivamente, com o intuito de obter índices de fluidez-livre em torno de 90% (com exceção de 2.5CAC-MP e 2.5AB-MP). A incorporação de fibras ED a 5CAC ou 5AB preservaram as características reológicas destes concretos, o que aponta a vantagem deste agente em não reduzir a trabalhabilidade dos sistemas.

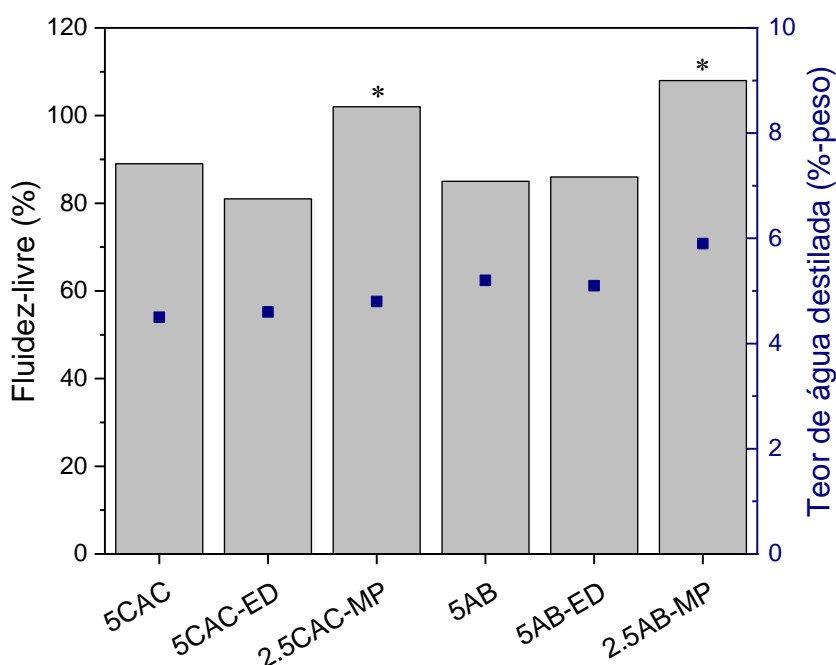


Figura 4.1 - Fluidez-livre e teor de água requerido na preparação das composições de concretos refratários autoescoantes avaliados (ligados com CAC ou AB) contendo aditivos comerciais de secagem. \*fluidez-vibrada

Por outro lado, a adição de MP requereu maiores quantidades de água na etapa de mistura e modificou as propriedades reológicas das amostras de referência. Adicionalmente, 2.5CAC-MP (4,8%-peso de água) e 2.5AB-MP (5,9%-peso de água) apresentaram níveis de fluidez acima de 90% apenas mediante a aplicação de vibração. Considerando que o MP contém  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  [28] e outros componentes [26], é provável que alguns destes

constituintes também tenham reagido com a água e consumido parte da quantidade de líquido disponível. Tal comportamento altera a classificação destes monolíticos de autoescoantes para vibrados, afetando diretamente a técnica de instalação dos mesmos.

O comportamento de cura e tempo de enrijecimento dos concretos foram analisados a partir do monitoramento da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas nas amostras recém-preparadas, pelo período de tempo de 24h e em temperatura ambiente de aproximadamente 22°C. Como mostrado na Figura 4.2-a, a composição de referência contendo 5%-p de cimento de aluminato de cálcio (5CAC) apresentou aumento pronunciado da velocidade medida entre 5 e 13 horas, enquanto que naquela ligada com 5%-p de alumina hidratável (5AB, Figura 4.2-b) o processo de enrijecimento iniciou-se após 3 horas, mas desenvolvendo valores de velocidade mais baixos no período de tempo avaliado.

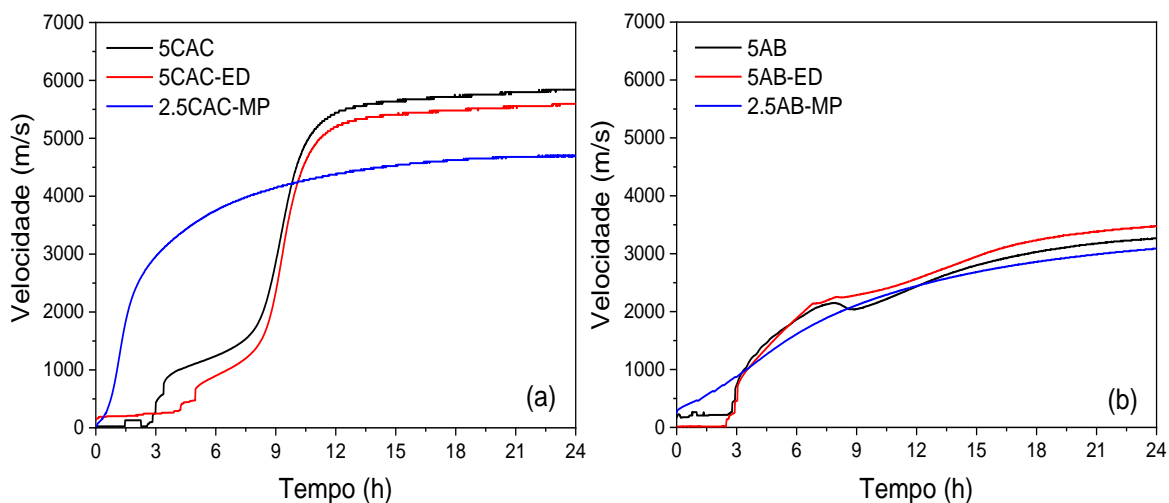


Figura 4.2 - Comportamento de cura dos concretos de alta-alumina desenvolvidos (com ou sem aditivos de secagem) ligados com (a) cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou (b) alumina hidratável (AB). ED = fibras poliméricas Emsil-Dry e MP = RefPac Mipore 20. As amostras foram mantidas a 22°C por 24h.

Estes perfis obtidos estão relacionados aos diferentes processos de hidratação dos ligantes hidráulicos testados. Por exemplo, a hidratação do CAC

está associada à formação de compostos hidratados (tais como  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$ ,  $C_3AH_6$  e/ou  $AH_3$ , onde  $C = CaO$ ,  $A = Al_2O_3$  e  $H = H_2O$ ) e a precipitação destes na microestrutura do refratário depende das condições de tempo e temperatura de cura, bem como do teor de água utilizado no processamento do nível de umidade disponível no ambiente de cura [26]. Com o intuito de favorecer a precipitação de hidratos mais estáveis ( $C_3AH_6$  e  $AH_3$  cristalinos), é sugerido a aplicação de temperatura de cura acima de  $35^\circ C$ , a qual deverá resultar em refratários com elevada resistência mecânica a verde [44]. Como os ensaios de ultrassom foram realizados a  $22^\circ C$ , outros compostos hidratados metaestáveis (tais como  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  e  $AH_3$ -gel) provavelmente foram gerados nas composições formuladas, e a precipitação destas fases foi responsável pelo comportamento de cura e enrijecimento dos concretos ligados com CAC (Figura 4.2-a).

Por outro lado, a hidratação da alumina hidratável baseia-se na geração de fases hidratadas na forma de gel que, ao longo da reação, cristalizam-se e resultam principalmente na formação de  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  e  $Al_2O_3 \cdot (1-2)H_2O$ . Tais transformações geralmente promovem microestruturas densas com nível de permeabilidade limitada e resistência mecânica a verde inferior àquelas derivadas do processo de hidratação do CAC [54]. Como confirmado na Figura 4.2-b, de fato os concretos ligados com alumina hidratável apresentaram resultados de velocidade ultrassônica mais baixos do que os das composições contendo CAC, o que pode estar relacionado ao desenvolvimento de amostras com menores níveis de módulo elástico.

Como esperado, a incorporação de fibras poliméricas ED (fibras comerciais de polietileno) às composições formuladas não induziu mudanças significativas no comportamento de cura dos concretos, como mostrado na Figura 4.2. Entretanto, a presença do aditivo MP (produto constituído por substâncias orgânicas ativas e principalmente por fases minerais contendo  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  e  $MgO$  [26]) modificou a sequência de hidratação dos ligantes, inibiu a precipitação das usuais produtos hidratados (Figura 4.3) e formou uma fase gelatinosa na microestrutura [24,26,71,72]. Este mecanismo foi confirmado pelos difratogramas de raios X das amostras 2.5CAC-MP e 2.5AB-MP (Figura

4.3) secas a 110°C/24h (após cura a 30°C/24h), nos quais não foram identificadas nenhuma fase hidratada. Como consequência deste efeito, o MP afetou o tempo de enrijecimento dos concretos, acelerando a solidificação dos mesmos (Figura 4.2).

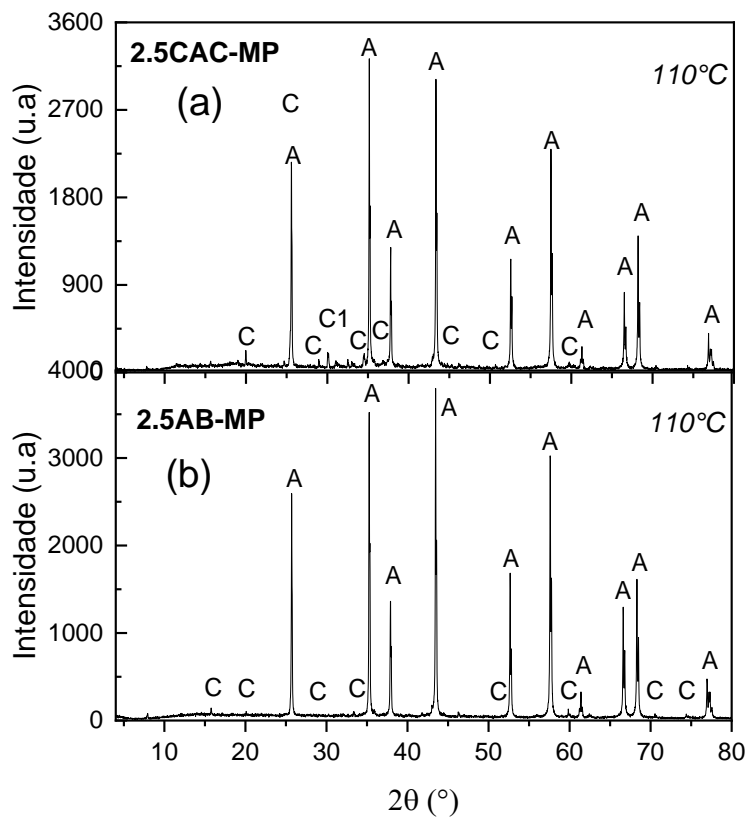


Figura 4.3 - Difratomogramas de raios X dos concretos refratários desenvolvidos contendo MP, ligados com a) CAC ou b) AB. As amostras avaliadas foram curadas a 30°C/24h e posteriormente secas a 110°C/24h. C1 = CA; C = CA<sub>2</sub>; A = corundum.

Uma microestrutura densa está associada a uma elevada resistência mecânica e baixo nível de permeabilidade, e ambos os aspectos possuem papéis importantes no comportamento de secagem dos revestimentos cerâmicos. Por exemplo, as amostras de refratários ligados com alumina hidratável exibem resistência à flexão inferior àquelas com CAC (Figura 4.4), o que indica que tais materiais são mais propensos a falhar ou explodir, uma vez que eles serão capazes de suportar menores níveis de pressão de vapor

durante o aquecimento. Além disso, um maior teor de água foi adicionado no processamento das composições contendo AB (Tabelas 3.1 e 3.2), aumentando o risco de pressurização dos refratários à medida que esse líquido é liberado de áreas mais internas para a superfície da cerâmica, após a sua transformação em fase vapor.

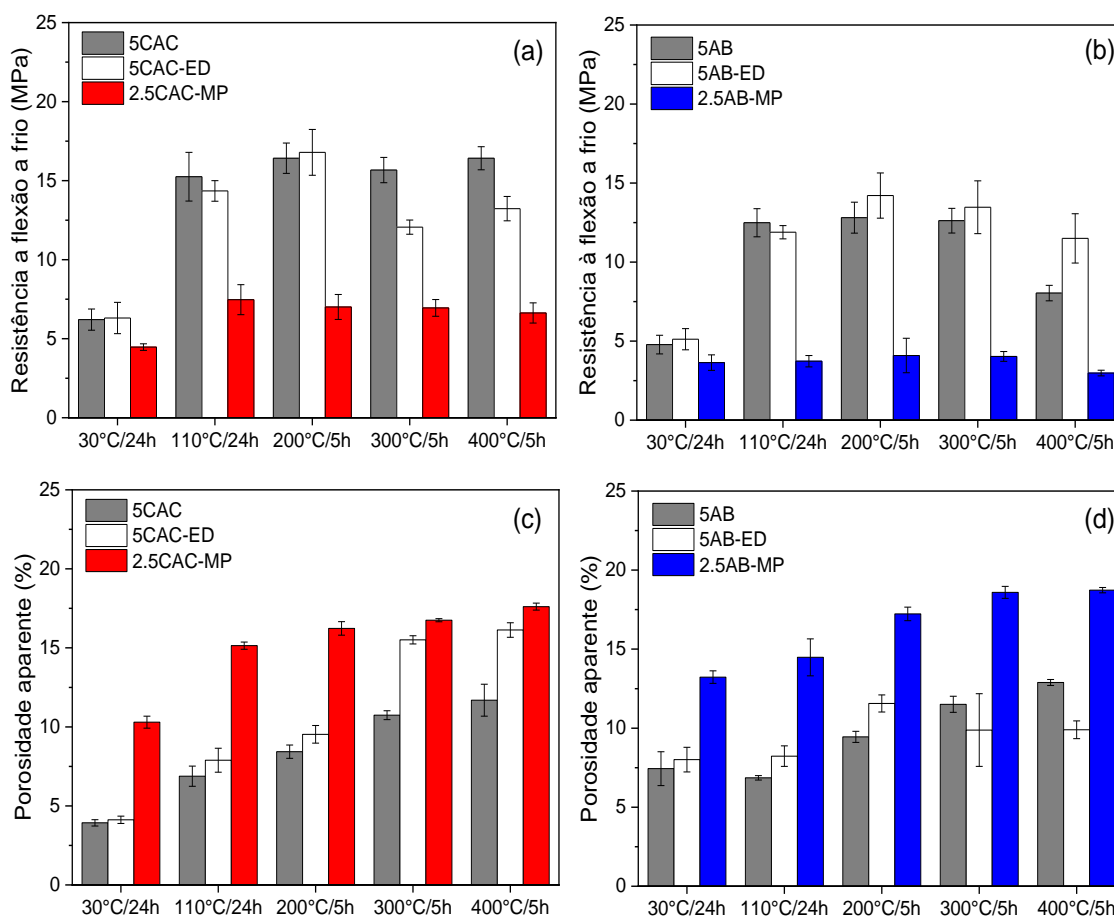


Figura 4.4 - Resistência a flexão a frio (a,b) e porosidade aparente (c,d) dos concretos refratários avaliados obtidos após cura (30°C/24h), secagem (110°C/24h) e calcinação (200-400°C/5h).

A resistência mecânica dos concretos estudados aumentou quando as amostras foram secas a 110°C/24h ou calcinadas em diferentes temperaturas na faixa de 200-400°C (Figura 4.4), provavelmente devido à formação de fases hidratadas interconectadas na microestrutura em temperaturas mais elevadas, favorecendo a ligação entre as partículas da matriz e os agregados adjacentes

da composição [14,52]. Embora a liberação de água livre e a decomposição de compostos hidratados tenham induzido aumento da porosidade das amostras, as transformações microestruturais promoveram maiores valores de resistência à flexão a frio nos refratários desenvolvidos.

Os resultados apontam que as composições 5AB são mais porosas e menos resistentes que as 5CAC nas condições avaliadas (Figura 4.4). A ocorrência deste fato tem sido discutida na literatura como um fenômeno associado com a textura e resistência mecânica intrínseca das fases derivadas da hidratação da alumina hidratável [18,99].

Considerando os refratários aditivados, a adição de fibras a 5CAC-ED e 5AB-ED não afetou significativamente a resistência mecânica das amostras (Figura 4.4) nas condições avaliadas. Entretanto, o composto ativo MP ocasionou a redução do módulo de ruptura dos concretos em todas as condições avaliadas, quando comparado aos materiais de referência. Tal comportamento tem sido reportado em estudos prévios [24,26,71,72], e foi relacionado à interação desse aditivo com os ligantes, o qual modifica a sequência de hidratação, formando produtos de reação gelatinosos e inibindo a precipitação das usuais fases hidratadas na microestrutura resultante.

Apesar deste efeito colateral, MP foi muito efetivo em aumentar o nível de permeabilidade das composições 2.5CAC-MP e 2.5AB-MP, favorecendo o desenvolvimento de elevados valores de  $k_1$  e  $k_2$  (constantes de permeabilidade) nas amostras secas a 110°C/24h ou calcinadas até 400°C/5h (Figura 4.5).

Por outro lado, os refratários de referência (5CAC ou 5AB) apresentaram permeabilidade muito baixa em todas as condições avaliadas, as quais impediram as medidas de  $k_1$  e  $k_2$  para as amostras 5AB, após secagem a 110°C/24h e calcinação a 200°C/5h, quando utilizado o equipamento de permeamtria escolhido [84] ou até mesmo via bolhometro. Por esta razão, em tais casos (110°C e 200°C) foi considerado que os valores das constantes de permeabilidade para 5AB foram tão baixos que aqueles obtidos para a mesma composição quando calcinada a 300°C/5h ( $k_1 = 8,98 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  e  $k_2 = 4,70 \times 10^{-18} \text{ m}$ ).



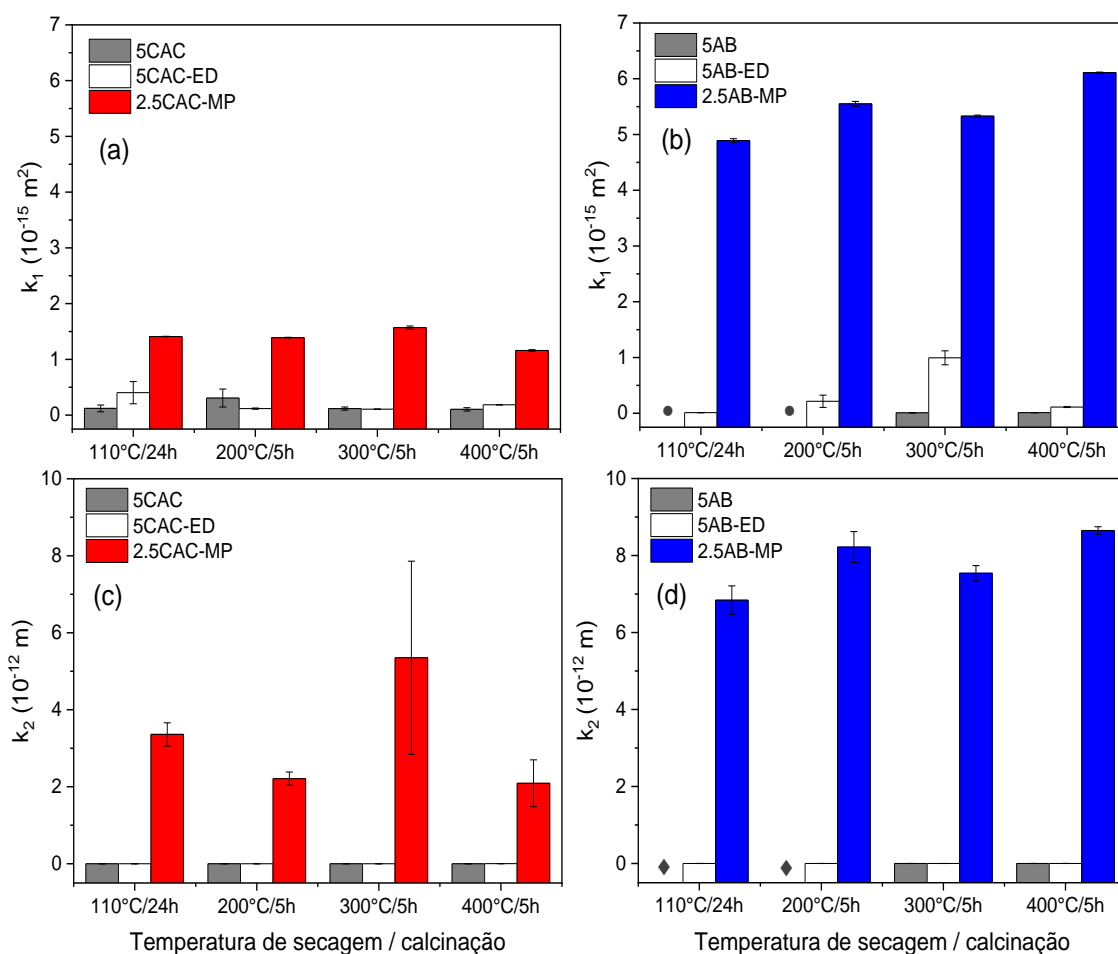


Figura 4.5 - Constantes de permeabilidade Darciana –  $k_1$  (a e b) e não-Darciana –  $k_2$  (c e d) das amostras de concreto refratário obtidas após secagem (110°C/24h) e tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (200-400°C/5h). • =  $k_1 < 0.9 \times 10^{-17} \text{ m}^2$  e ♦ =  $k_2 < 4.7 \times 10^{-18} \text{ m}$  para a composição 5AB.

Uma vez que as fibras ED se decompõem entre 250-530°C, a incorporação destes aditivos às composições 5CAC-ED e 5AB-ED, em geral, apenas promoveram um ligeiro aumento nas constantes de permeabilidade nas condições avaliadas (110-400°C), mantendo os valores das medidas na mesma ordem de magnitude dos materiais de referência (5CAC e 5AB, Figura 4.5).

Sabendo-se que a resistência mecânica a verde e a permeabilidade são importantes parâmetros que desempenham uma função no comportamento de secagem de refratários densos, a etapa seguinte consistiu na avaliação do

desempenho de secagem e resistência à explosão de amostras curadas (30°C/24h) durante o primeiro tratamento térmico (Figura 4.6).

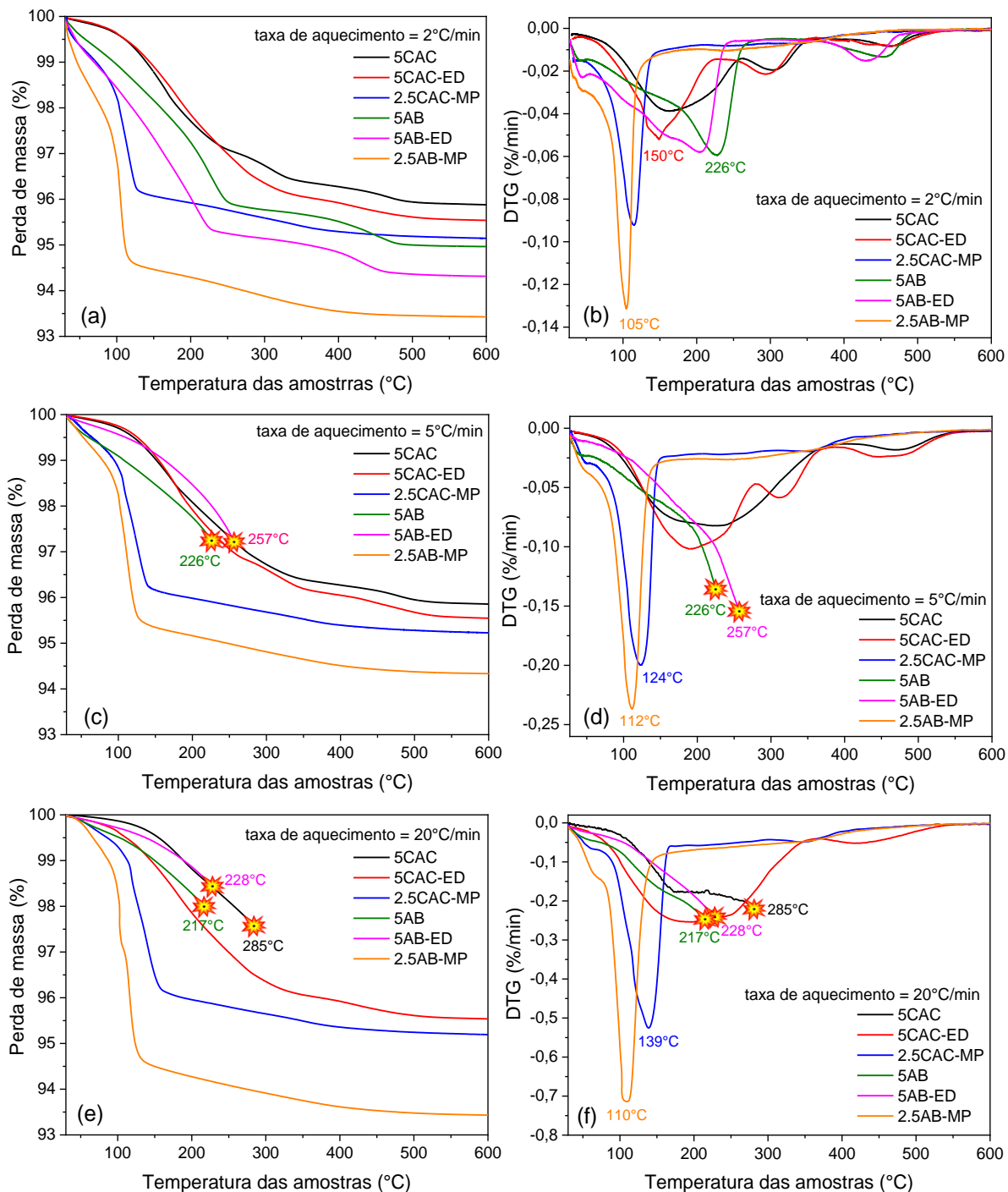


Figura 4.6 - Perfis de secagem dos concretos refratários autoescoantes avaliados: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C.

De acordo com as Figuras 4.6-a e 4.6-b, nenhuma explosão foi observada durante o aquecimento dos concretos segundo uma taxa de 2°C/min e os principais eventos de perda de massa ocorreram particularmente entre 30-120°C para as composições 2.5CAC-MP e 2.5AB-MP, enquanto que os materiais sem aditivos e aqueles contendo fibras apresentaram perfis mais complexos, com perdas de massa observadas entre 30-250°C, 250-350°C e 350-500°C (Figura 4.6-b).

Como as amostras avaliadas foram testadas apenas antes da cura, a elevada perda de massa identificada no início dos testes termogravimétricos (30-120°C) devem estar associados com a eliminação de água-livre e desidratação de fases gelatinosas. Por outro lado, a decomposição de fibras poliméricas e hidratos cristalinos ( $C_2AH_8$ ,  $C_3AH_6$ ,  $AH_3$ ) foram detectadas acima de 250°C. Devido ao maior teor de água demandado durante a preparação dos refratários ligados com AB, tais amostras exibiram maiores perda de massa em relação àqueles contendo CAC.

Quando empregado maiores taxas de aquecimento (5 e 20°C/min) durante os experimentos termogravimétricos, os concretos 5CAC, 5AB e 5AB-ED apresentaram explosão entre 200-300°C (Figura 4.6), como uma consequência da permeabilidade limitada e elevada pressão de vapor gerado no interior das microestruturas. A incorporação de fibras ED às composições ligadas com CAC não induziram mudanças significativas na resistência a flexão a frio (Figura 4.4-a) e nas constantes de permeabilidade (Figuras 4.5-a e 4.5-c) destes materiais quando comparados a 5CAC. No entanto, o efeito derivado das fibras nesse sistema foi suficiente para inibir a explosão das amostras quando aplicado taxa de aquecimento mais agressiva (20°C/min).

O mesmo desempenho não foi alcançado pela composição 5AB-ED, o que pode ser explicado pela inferior resistência mecânica e níveis de permeabilidade destas amostras (Figuras 4.4, 4.5 e 4.6), devido às características ligantes particulares da alumina hidratável. Como a explosão de 5AB-ED ocorreu a 257°C e a decomposição térmica das fibras ED deve somente ocorrer acima de 350°C (Figura 4.7), o aditivo selecionado não foi hábil para atuar potencialmente durante os testes termogravimétricos conduzidos a

taxas de aquecimento mais agressivas, resultando em uma microestrutura com número de canais permeáveis limitados para que o vapor de água pudesse migrar do interior do corpo à superfície, favorecendo a pressurização das amostras.

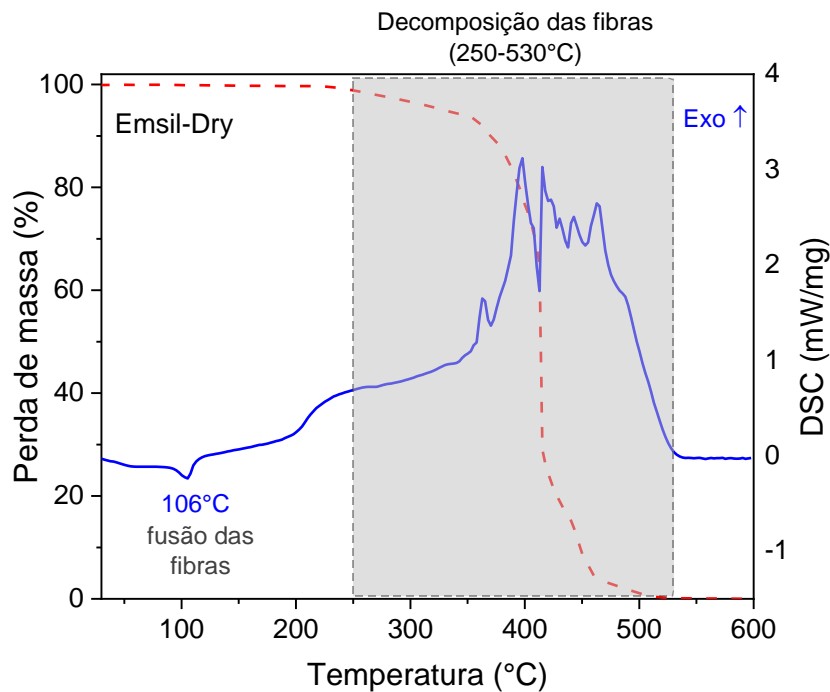


Figura 4.7 - Perfis de TG (%) e DSC (mW/mg) das fibras poliméricas Emsil-Dry aquecidas até 600°C em atmosfera oxidante (ar sintético, 50 ml/min) e com taxa de aquecimento de 5°C/min.

O efeito da adição de MP às composições 2.5CAC-MP e 2.5AB-MP foi caracterizado por significativa perda de massa na faixa de temperatura 100-150°C (Figura 4.6), o que pode estar relacionado à eliminação de água-livre e decomposição de fases gelatinosas derivadas da interação de MP com os ligantes. Essas transformações foram responsáveis pelo aumento da permeabilidade das amostras (Figura 4.5) e promoveram condições de secagem melhores e mais seguras aos concretos contendo este aditivo. Apesar da influência insatisfatória na redução da resistência a flexão a frio das amostras 2.5CAC-MP e 2.5AB-MP curadas (Figura 4.4), a sua função em otimizar o número de caminhos permeáveis na microestrutura já no início do

estágio de ebulição do processo de aquecimento (110°C, Figura 4.6) é de grande relevância para evitar a pressurização dos concretos refratários.

### **4.3 Avaliação de ácidos orgânicos tipo lactato como aditivos de secagem**

A partir dos resultados apresentados na seção anterior, verificou-se que os aditivos disponíveis comercialmente podem não ser completamente efetivos em otimizar a secagem de concretos refratários contendo ligantes hidráulicos. Por exemplo, o MP comprometeu a resistência mecânica dos corpos cerâmicos e as fibras Emsil-Dry não foram versáteis e eficazes em todos os sistemas estudados.

Com o intuito de propor novas soluções em tecnologias de secagem, avaliou-se o potencial da aplicação de lactato de alumínio (LA) ou lactato de cálcio (LC) como aditivos alternativos para o ajuste do comportamento de secagem de concretos refratários autoescoantes ou vibrados contendo AB ou CAC.

#### **4.3.1 Interação entre ácidos orgânicos e ligantes hidráulicos**

Foram avaliadas suspensões (Tabela 3.5) contendo os ligantes hidráulicos utilizados (CAC ou AB) ou misturas destes com os aditivos selecionados (LA ou LC). Verificou-se que as suspensões-padrão (sem aditivos) apresentaram caráter alcalino (Tabela 4.2), com valores de pH, iguais a 11,53 e 10,11 para aquelas contendo CAC e AB, respectivamente. No entanto, a alcalinidade de ambos os sistemas se tornou ligeiramente menor após a adição dos sais orgânicos, como mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Influência da adição de sais orgânicos (LA ou LC) no pH de suspensões contendo ligantes hidráulicos (CAC ou AB).

<b>Composição</b>	<b>pH</b>	<b>Composição</b>	<b>pH</b>
CAC	11,53	AB	10,11
CAC-LA	9,90	AB-LA	8,32
CAC-LC	10,97	AB-LC	8,67
		AB-LA-CAC	8,60
		AB-LC-CAC	8,95

A redução nas medidas de pH podem ser resultantes da dissociação de tais ácidos no meio aquoso e/ou de prováveis reações destes sais com os ligantes, o que pode ser um indicativo de que as sequências do processo de hidratação dos ligantes tenham sido modificadas, uma vez que tal propriedade (assim como temperatura e tempo, por exemplo) é um dos fatores-chave no mecanismo de hidratação dos ligantes e altera a proporção de hidratos cristalinos e amorfos formados na microestrutura resultante [100–102]. A possível alteração da sequência de hidratação do CAC e AB na presença dos lactatos selecionados foi evidenciada a partir do monitoramento do comportamento das suspensões durante o processamento e preparação das amostras. Por exemplo, as misturas AB-LA e AB-LC não enrijeceram após cura a 30°C por 24 horas. Por esta razão, cerca de 7,1%-p de cimento de aluminato de cálcio foi adicionado a estas composições para ajustar esse efeito colateral.

As análises obtidas por DRX das amostras curadas a 30°C/24h confirmam que de fato a interação entre os ácidos orgânicos com os ligantes modificou o processo de hidratação destes materiais, sendo obtidos produtos de reação diferentes das fases hidratadas tradicionais esperadas (Figura 4.8). Após a adição de LA ou LC aos sistemas, não foi detectado nenhum pico de intensidade relativo às fases hidratadas identificadas nos difratogramas das amostras contendo apenas CAC ( $C_3AH_6$  e  $AH_3$ ) ou AB (baierita e boehmita).

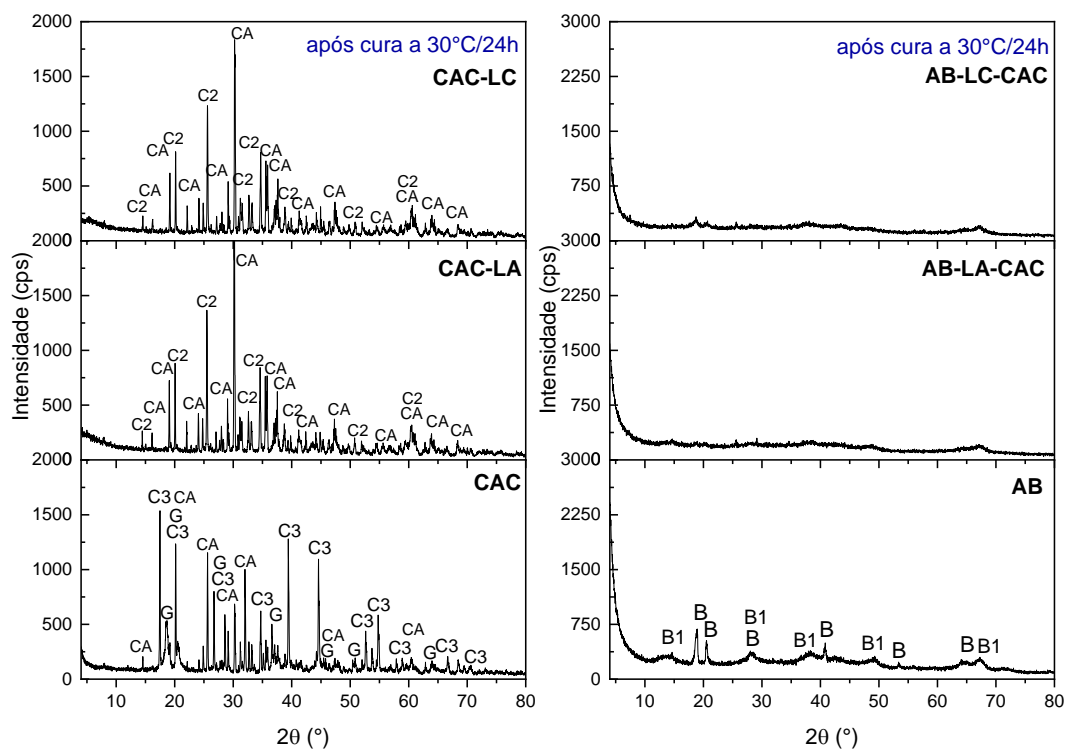


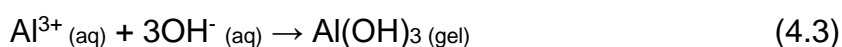
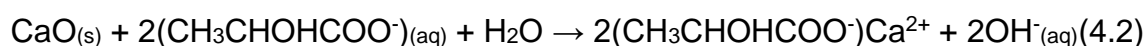
Figura 4.8 - Difratoformas de raios X obtidos para amostras de suspensões dos ligantes hidráulicos avaliados (CAC ou AB) na presença de sais orgânicos tipo lactato (LA ou LC). CA =  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ; C2 =  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ; C3 =  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ; G = gibsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ; B = baierita; B1 = boehmita.

Para melhor compreender este comportamento, é preciso considerar as reações químicas envolvidas nestas interações entre ligantes e aditivos. Os lactatos de cálcio e alumínio podem atuar como agentes quelantes. Em meio aquoso, a dissolução destes sais orgânicos ocorre segundo a Equação 4.1 [(onde  $M = \text{Al}$  ( $n = 3$ ) ou  $M = \text{Ca}$  ( $n = 2$ ) para os lactatos de alumínio e de cálcio, respectivamente)]. Na presença dos produtos da dissociação aquosa dos ligantes hidráulicos, os íons lactato atuam capturando espécies metálicas na solução, formando compostos complexos (quelatos).



O primeiro estágio da reação de hidratação do CAC baseia-se na dissolução de aluminatos de cálcio, aumentando a concentração de íons  $\text{OH}^-$

(derivados da dissociação de  $\text{Al(OH)}_4^-$ ) e eleva o pH das suspensões, liberando  $\text{Ca}^{2+}$  ao meio [14,44,101]. Desta forma, pôde-se observar que após a adição de CAC às suspensões de AB aditivadas, o pH aumentou em 0,35 (Tabela 4.2). Na presença dos produtos de dissociação dos lactatos, a interação entre as espécies (Equação 4.2) deverá favorecer principalmente a precipitação de  $\text{Al(OH)}_3$  (Equação 4.3).



Devido a habilidade intrínseca da alumina hidratável de se re-hidratar a temperatura ambiente, à medida que a superfície das partículas interage com a água, este ligante re-hidrata e dissolve saturando o meio aquoso com uma elevada concentração de íons  $\text{Al(OH)}_4^-$  [54,99]. Por sua vez, estes íons podem ainda interagir com as espécies  $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ , favorecendo a formação de fases  $\text{Al(OH)}_3$  gelatinosas.

Portanto, a ação dos lactatos utilizados consistiu principalmente na inibição da formação dos hidratos cristalinos derivados da reação de CAC e AB com água. Os compostos hidratados amorfos formados tendem a apresentar menor estabilidade térmica, sendo este um ponto positivo para o processo de secagem, visto que a água tenderá a ser eliminada da microestrutura dos refratários no início do aquecimento e em temperaturas menores.

Resultados complementares foram obtidos por TG e DSC (Figura 4.9). As amostras curadas contendo apenas CAC atingiram cerca de 80% de perda de massa até 600°C (Figura 4.9-a), com taxa máxima de decomposição em 270°C e 287°C (Figura 4.9-c), temperaturas identificadas no picos endotérmicos do DSC (Figura 4.9-e), que correspondem à decomposição de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  e  $\text{AH}_3$ . Observou-se também um pico endotérmico a 195°C, relativo à desidratação de  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Na presença de lactatos (LA ou LC), apenas um evento térmico foi observado a 83°C (Figura 4.9-c), também verificado por DSC como um pico endotérmico em torno de 87°C (Figura 4.9-e), os



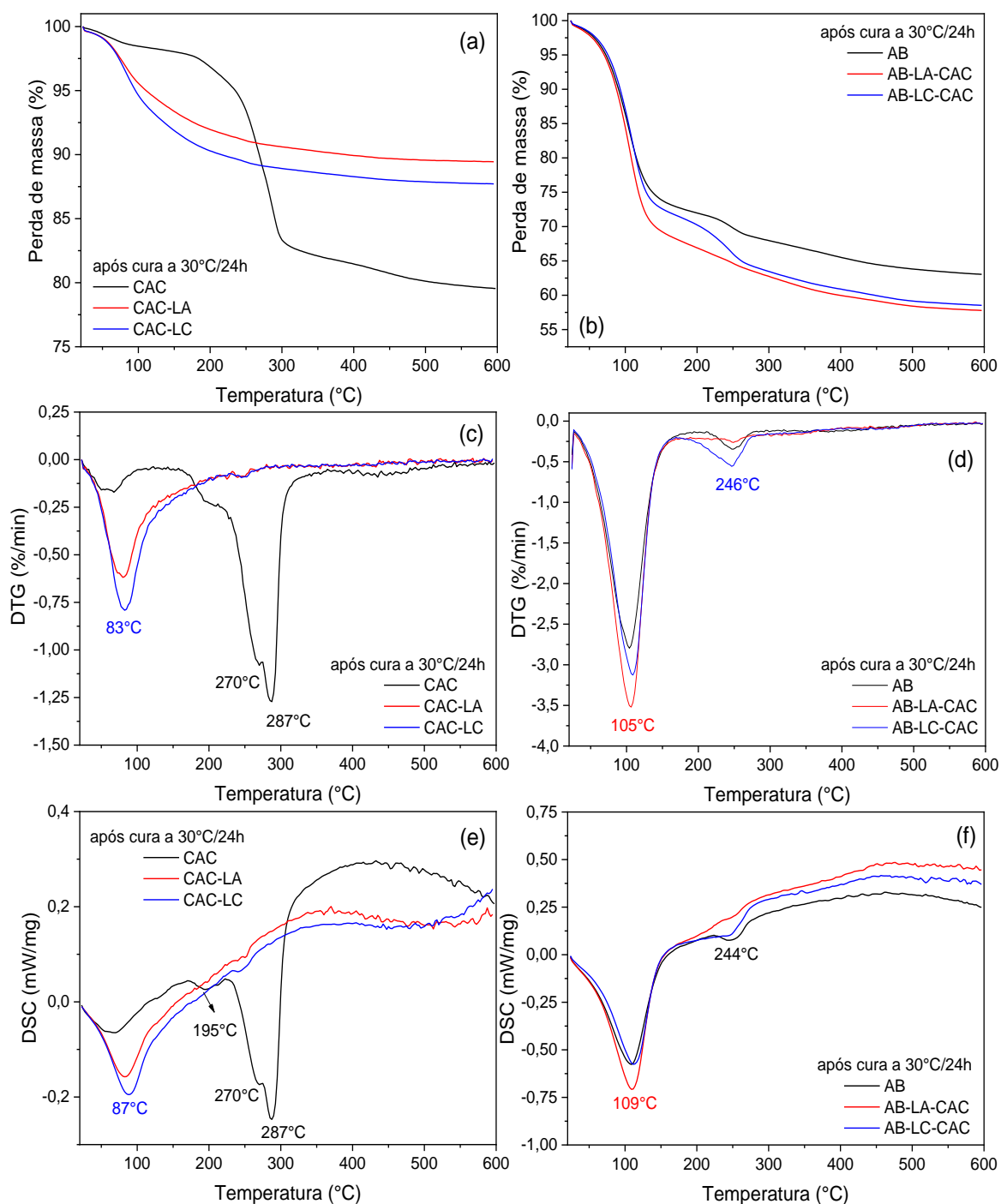


Figura 4.9 - Perfis de TG (a, b), DTG (c, d) e DSC (e, f) de amostras curadas a 30°C/24h obtidas a partir de suspensões de CAC ou AB contendo compostos tipo lactato (LA ou LC).

As análises térmicas de AB-LA-CAC e AB-LC-CAC também evidenciaram a decomposição das fases gelatinosas em temperaturas abaixo de 110°C (Figuras 4.9-b, 4.9-d e 4.9-f). Nas amostras contendo apenas AB, a

decomposição de pseudo-boehmita é verificada na mesma faixa de temperatura. Um segundo evento térmico, em torno de 245°C, foi apontado nos resultados de DTG e DSC das composições AB-LC-CAC e AB, provavelmente inerentes à decomposição de lactato de cálcio [103] remanescente e à desidratação de baierita [104], respectivamente.

#### 4.3.2 Efeito da adição de LA e LC nas propriedades dos refratários

Com intuito de verificar a influência da adição de LA ou LC nas composições de concretos autoescoantes ou vibrados desenvolvidos, testes experimentais foram realizados para inferir as propriedades dos materiais. A Figura 4.10 agrupa as características de fluidez (%) e a demanda de água destilada (%-p) requerida para preparar as amostras dos refratários aqui avaliados.

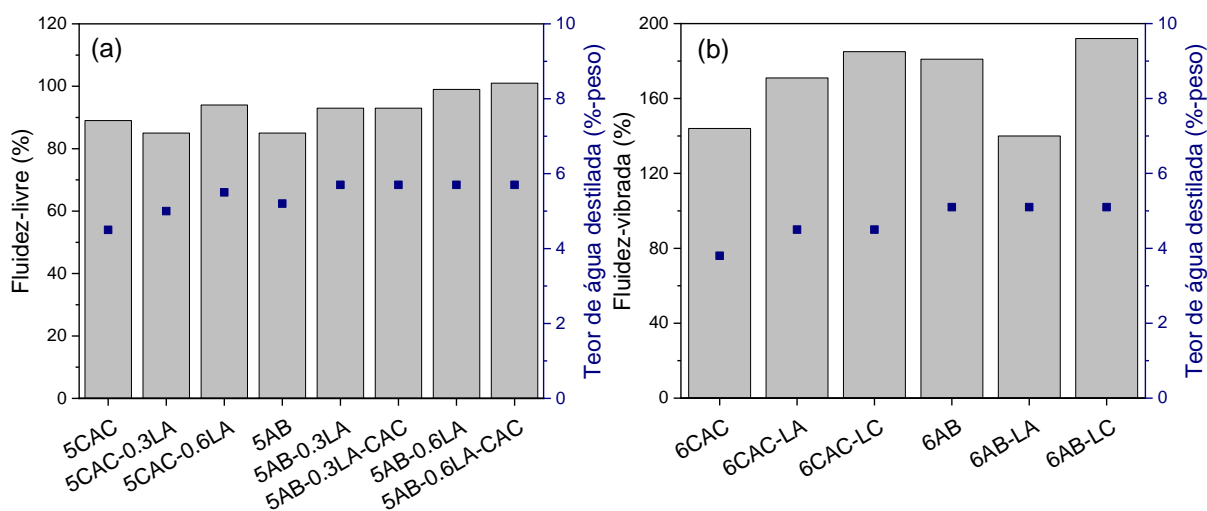


Figura 4.10 - Características de fluidez-livre (a) ou vibrada (b) e o teor de água necessários para processar os concretos refratários desenvolvidos com CAC ou AB (com e sem sais orgânicos – LA ou LC – com aditivos de secagem).

Em geral, a adição de lactato de alumínio às composições autoescoantes não influenciaram significativamente as propriedades de fluidez (Figura 4.10-a) dos monolíticos de referência (5CAC ou 5AB), sendo requerido o uso de 4,5-6%-p de água destilada para preparar as amostras. As misturas aditivadas apresentaram níveis de fluidez-livre entre 80-110% e necessitaram

de quantidades de água ligeiramente maiores no processamento. O comportamento autoescoante dos concretos tornou-se atingiu valores mais elevados de fluidez-livre quando adicionado 0,6%-p de LA aos sistemas. O efeito da adição de blendas LA + 0,5%-p de CAC aos sistemas ligados com AB nesta propriedade não diferiu daquele observado sem a presença de CAC.

O efeito da incorporação de LA ou LC nos refratários vibrados avaliados foi evidenciada pelo aumento significativo dos níveis de fluidez-vibrada das misturas (Figura 4.10-b). Comportamento contrário foi observado pela composição 6AB-LA, o valor de fluidez-vibrada dos concretos de referência (6AB) em cerca de 22,65%, enquanto 6AB-LC aumentou em 6,08%, ambas as composições preparadas com o mesmo teor de água (5,1%-p). Para se obter melhores propriedades de fluidez nos monolíticos contendo CAC e sais orgânicos (LA ou LC), demandou-se um aumento de 18,42% no teor de líquido adicionado ao meio.

A cinética de cura e enrijecimento dos concretos avaliados (com e sem aditivos) foi monitorada por meio de medidas de velocidade ultrassônica em função do tempo a temperatura ambiente (Figura 4.11).

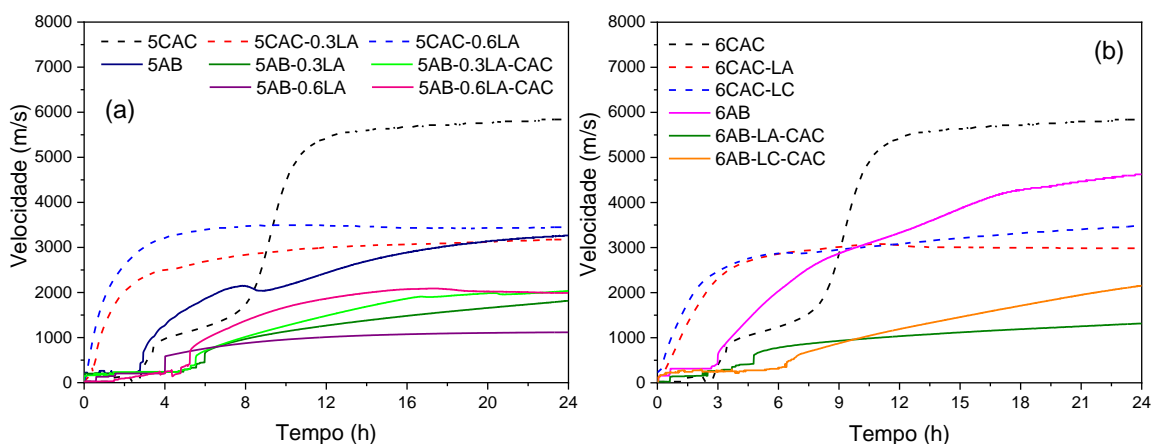


Figura 4.11 - Comportamento de cura, obtido via medidas ultrassônicas a 22°C durante 24h, para concretos refratários autoescoantes (a) ou vibrados (b) ligados com CAC ou AB.

A adição de LA ou LC às composições contendo CAC acelerou o processo de solidificação destes materiais (Figura 4.11). Comportamento

contrário foi apresentado quando os aditivos foram incorporados aos concretos ligados com AB. Tais amostras só enrijeceram após 36h de cura. Por esta razão, foi necessário a adição de 0,5%-peso de CAC em tais formulações para ajustar este efeito colateral. Ambos os aditivos provocaram alterações semelhantes e o impacto dos mesmos dificultou a trabalhabilidade dos monolíticos ligados com CAC.

O uso de sais orgânicos LA ou LC aos sistemas avaliados provocou efeitos colaterais na evolução do módulo elástico dos concretos durante o período de cura. Desta forma, as amostras aditivadas curadas e secas apresentaram-se significativamente menos resistentes (Figuras 4.12-a e 4.12-c) e mais porosas (Figuras 4.12-b e 4.12-d) que os materiais de referência, o que está associado à supressão da precipitação das fases hidratadas intrínsecas à habilidade ligante de CAC e AB.

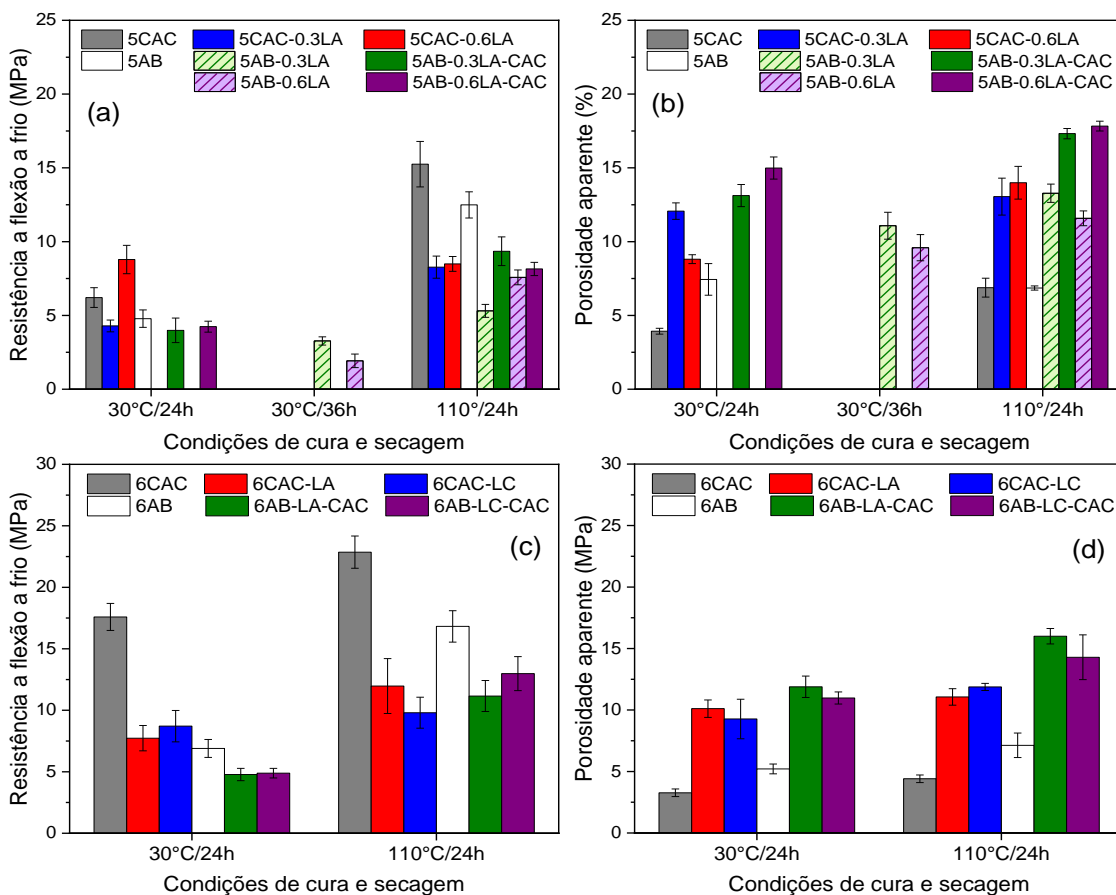


Figura 4.12 - Resistência a flexão a frio (a,c) e porosidade aparente (b, d) dos concretos refratários avaliados ligados com CAC ou AB.

Este efeito colateral foi mais pronunciado nos refratários ligados com AB contendo LA ou LC, o qual pôde ser ajustado com a adição de 0,5%-peso de CAC à formulação. Em contraste, a composição 5CAC-0.6LA exibiu comportamento contrário (Figura 4.12-a), apresentando o maior módulo de ruptura a frio dentre os corpos cerâmicos curados, provavelmente associado ao maior teor de sal de alumínio utilizado, o que também acelerou ainda mais a cinética de enrijecimento de tais amostras (Figura 4.12-a).

Devido aos resultados indesejáveis manifestados na cinética de enrijecimento das amostras 5AB-0.3LA e 5AB-0.6LA, tais composições não foram selecionadas nas avaliações subsequentes. Apesar da baixa resistência mecânica apresentada pelos concretos aditivados nas condições testadas, os maiores níveis de porosidade de tais materiais podem ser um aspecto positivo para mitigar os efeitos de pressurização durante a etapa de primeiro aquecimento e isso pode estar relacionado à retração e/ou trincamento da fase gelatinosa gerada na microestrutura dos refratários [26].

Este fato foi verificado ao se analisar o impacto das transformações microestruturais nas propriedades de transporte de fluido nos concretos estudados (Figuras 4.13 e 4.14).

No geral, as composições aditivadas, avaliadas após secagem (110°C/24h) e calcinação (200-400°C/5h), apresentaram um expressivo aumento nos valores das constantes de permeabilidade Darciana ( $k_1$ ) e não-Darciana ( $k_2$ ) quando comparados aos obtidos para as amostras de referência ligadas com CAC ou AB (Figuras 4.13 e 4.14).

Os resultados de permeamtria de ar evidenciaram que a ação dos agentes utilizados aumentou consideravelmente a capacidade de permeação das composições aditivadas a partir de 110°C, principalmente em relação às medidas de  $k_2$  (evolução acima de duas ordens de magnitude), um indicativo da baixa tortuosidade dos canais formados na microestrutura resultante. Tais observações eram esperadas, já que as fases gelatinosas, derivadas da interação entre aditivos e ligantes hidráulicos, apresentaram transformações térmicas entre 100-110°C (Figura 4.9).

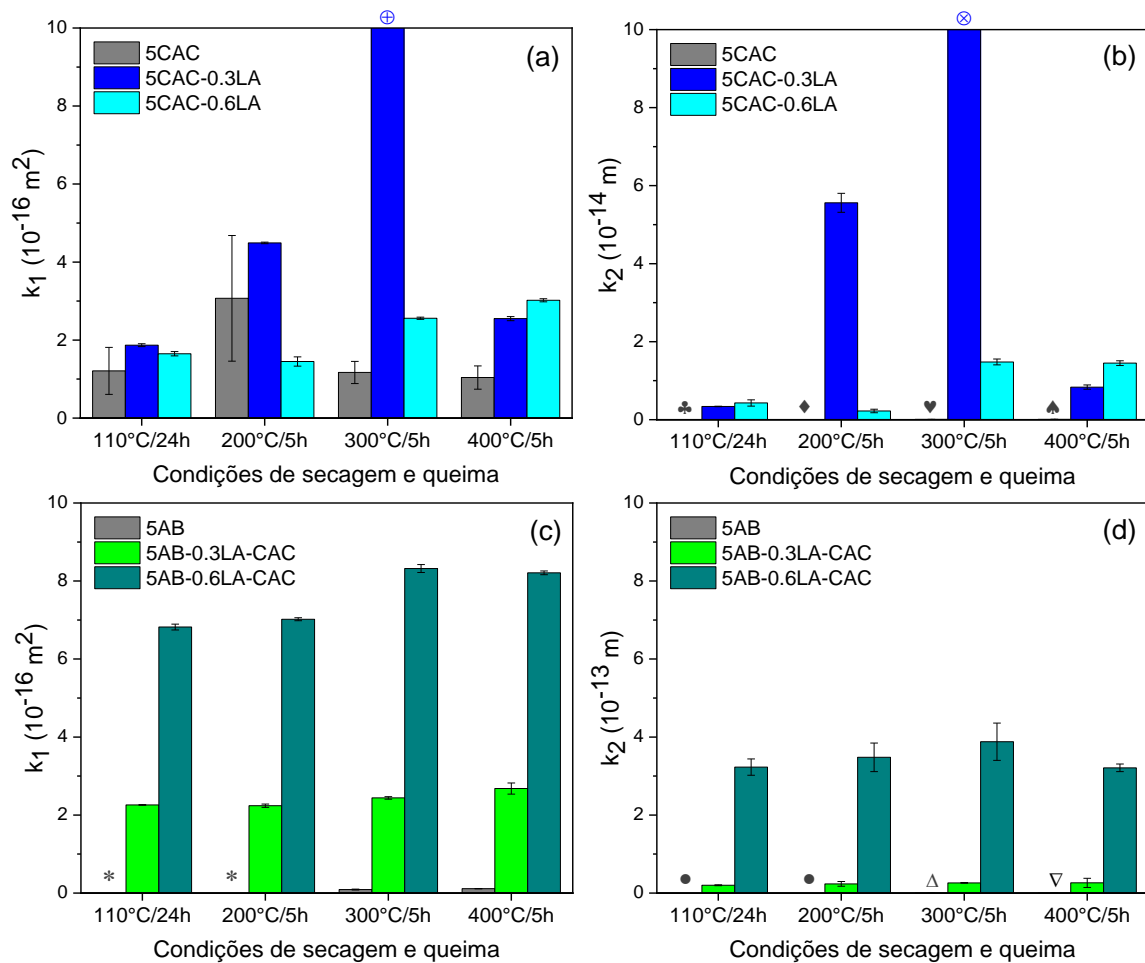


Figura 4.13 - Constantes de permeabilidade, via permeamtria de ar a temperatura ambiente, dos concretos refratários autoescoantes avaliados ligados com CAC (a, b) ou AB (c, d). ♣ =  $2,67 \pm 0,66$  ( $10^{-17}$ ); ♦ =  $3,30 \pm 0,53$  ( $10^{-17}$ ); ♥ =  $8,09 \pm 1,34$  ( $10^{-17}$ ); ♠ =  $8,45 \pm 1,07$  ( $10^{-17}$ ); ⊕ =  $20,8 \pm 0,16$  ( $10^{-16}$ ); ⊗ =  $1,28 \pm 0,05$  ( $10^{-12}$ ); \* <  $8,98 \pm 1,18$  ( $10^{-18}$ ); • <  $\Delta$  =  $4,70 \pm 0,33$  ( $10^{-18}$ ); ▽ =  $1,93 \pm 0,12$  ( $10^{-17}$ ).

Diferenças relevantes não foram evidenciadas entre a atuação de LA e LC nos ajustes do nível de permeabilidade conferidos às composições 6CAC ou 6AB (Figura 4.14). As amostras contendo LC exibem valores de  $k_1$  e  $k_2$  ligeiramente superiores, mas ainda na mesma ordem de magnitude, que o daquelas aditivadas com LA. Por outro lado, a contribuição de ambos os ácidos orgânicos nesta propriedade foi mais atuante nos concretos ligados com AB.

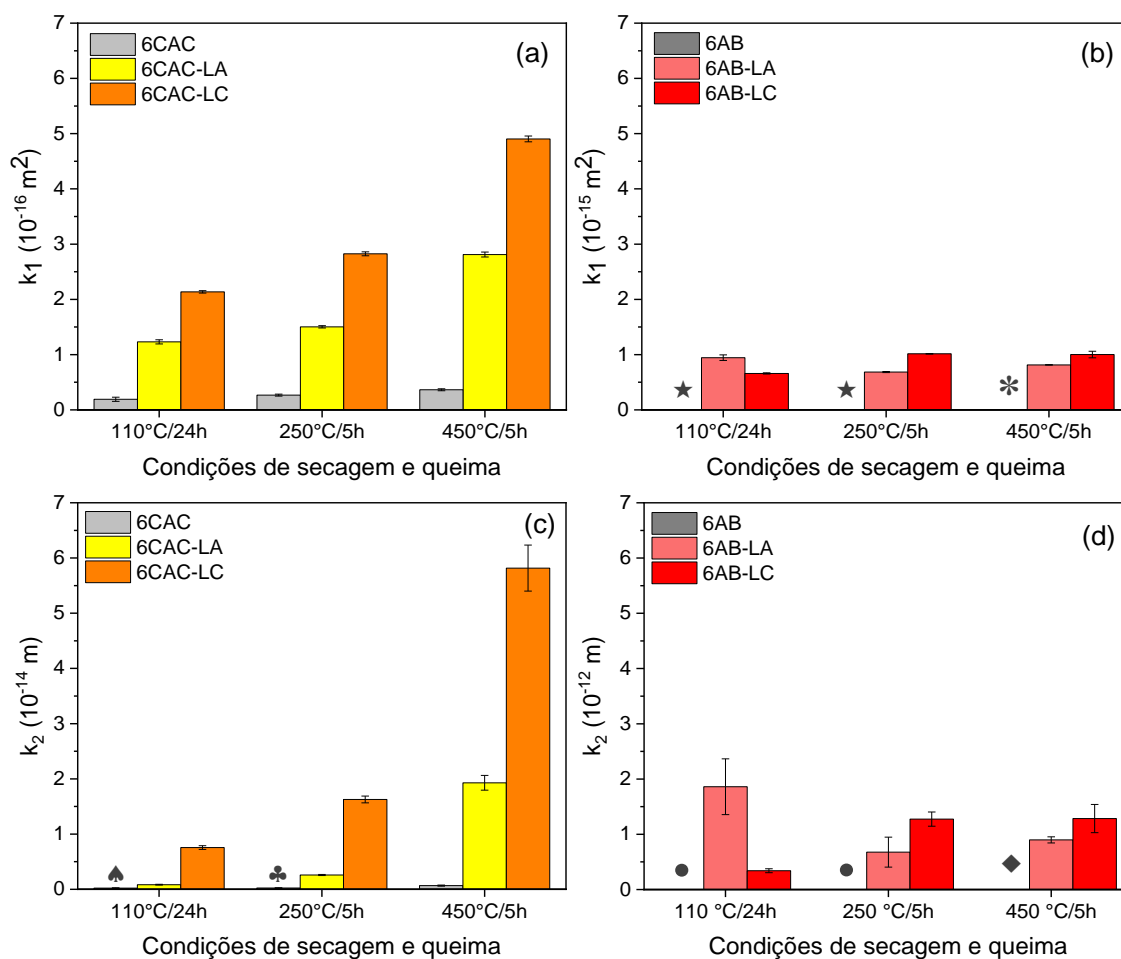


Figura 4.14 - Constantes de permeabilidade, via permeametria de ar a temperatura ambiente, dos concretos refratários vibrados avaliados ligados com CAC (a, c) ou AB (b, d). ★ < \* =  $5,64 \pm 1,10 (10^{-18})$ ; • < ◆ =  $2,03 \pm 0,57 (10^{-17})$ ; ♠ =  $2,15 \pm 0,55 (10^{-16})$ ; ♣ =  $2,39 \pm 0,46 (10^{-16})$ .

Com o intuito de investigar a resistência à explosão dos refratários densos aditivados com LA ou LC, testes termogravimétricos de amostras curadas (30°C/24h) foram realizados até 600°C segundo diferentes taxas de aquecimento (2, 5 e 20°C/min). Considerando que a geração de vapor de água e os níveis de pressurização no interior da microestrutura dos corpos cerâmicos tornam-se mais intensos e críticos entre 200-300°C [18,24,72], a maior vantagem atribuída à adição dos sais orgânicos selecionados aos concretos ligados com CAC ou AB é a probabilidade de deslocamento dos

eventos de maior perda de massa para faixas de temperaturas mais baixas (inferior a 200°C), como indicado nas Figuras 4.15 e 4.16.

Este desempenho está associado à liberação de água livre e à decomposição das fases transitórias derivadas da presença de LA ou LC nos sistemas, as quais favoreceram a geração de microestruturas com maior porosidade (Figuras 4.12-b e 4.12-d) e interconexões permeáveis (Figuras 4.13 e 4.14), as quais podem mitigar os efeitos de pressurização do vapor de água durante o aquecimento.

Nenhuma explosão foi observada quando as análises termogravimétricas das amostras curadas foram realizadas com uma taxa de 2°C/min (Figuras 4.15-a, 4.15-b, 4.16-a e 4.16-b), o que pode estar relacionado ao maior tempo disponível para a eliminação da água adicionada às misturas durante as suas etapas de mistura do processamento. À medida que as condições de aquecimento se tornam mais rápidas (5°C/min ou 20°C/min), os efeitos da pressurização do vapor se intensificam e induzem a explosão dos concretos de referência ligados com AB entre 215-230°C para 5AB (Figuras 4.15-c – 4.15.f) e 240-310°C para 6AB (Figuras 4.16-c – 4.16-f).

Como as amostras-padrão dos refratários contendo CAC possuem maiores níveis de resistência mecânica e permeabilidade, os eventos de explosão ocorrem apenas para as composições autoescoantes (5CAC) nos ensaios conduzidos a 20°C/min (Figuras 4.15-e e 4.15-f). Os concretos vibrados 6CAC foram mais resistentes à falha estrutural até mesmo na condição de aquecimento mais agressiva, este desempenho pode estar associado ao fato de que tais materiais são mais resistentes e permeáveis que aqueles autoescoantes avaliados, provavelmente devido ao maior teor de CAC e ao design de distribuição de tamanho de partículas (Andreasen,  $q = 0,26$ ), o qual pode favorecer a formação de zonas mais permeáveis relativas aos defeitos de empacotamento dos componentes na região de interface entre a matriz e a superfície dos agregados.



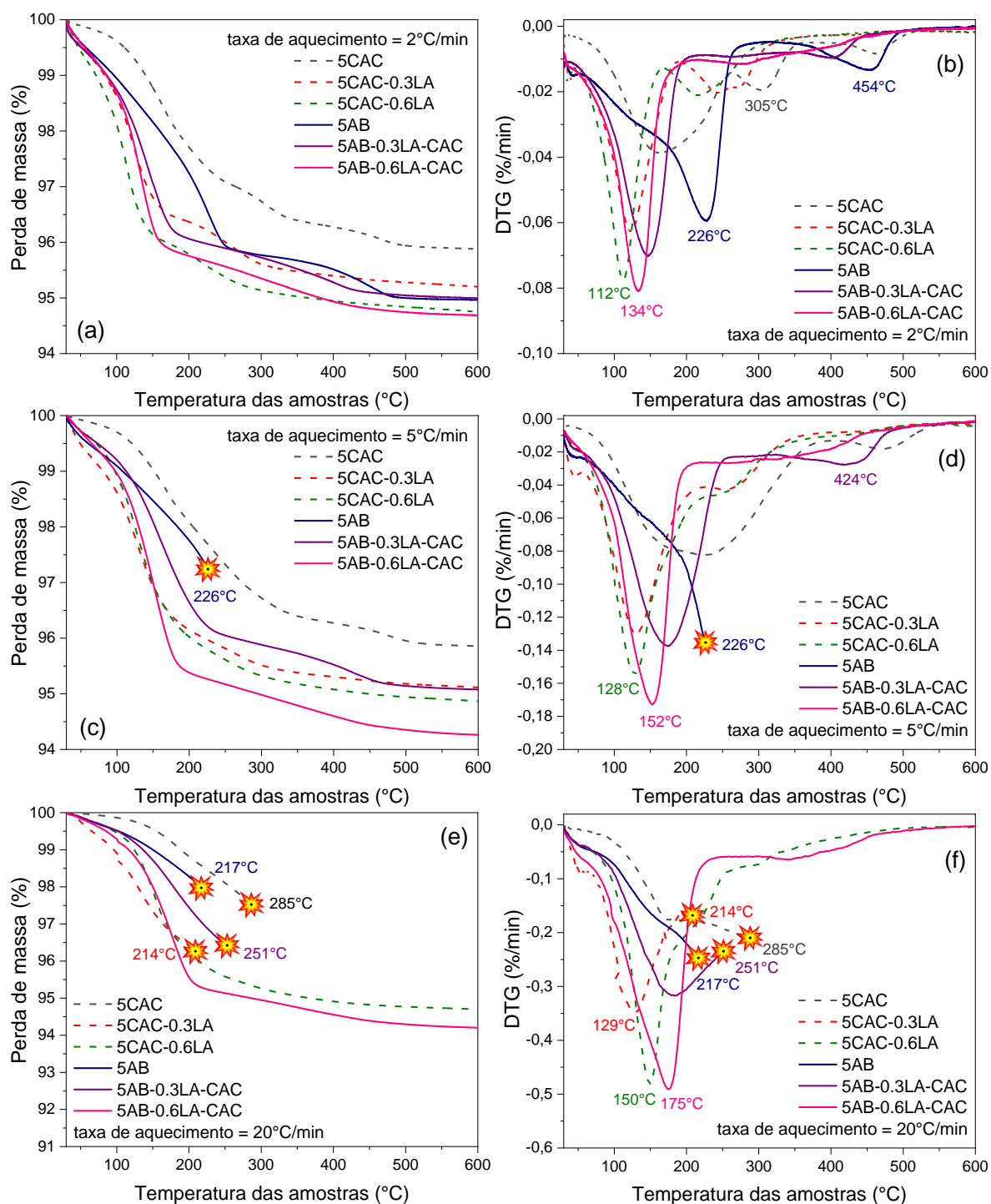


Figura 4.15 - Perfis de secagem dos concretos refratários autoescoantes contendo LA avaliados: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C.

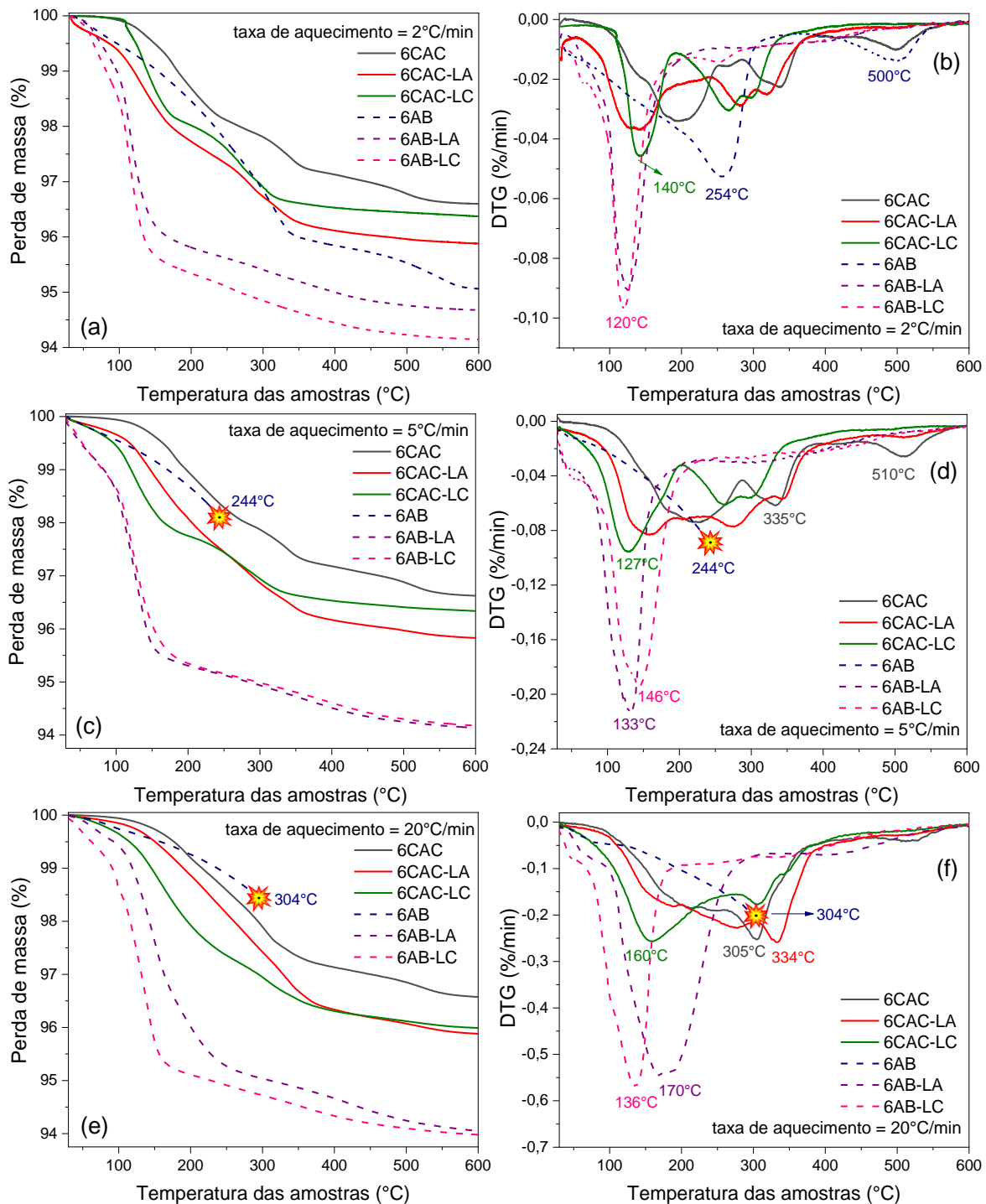


Figura 4.16 - Perfis de secagem dos concretos refratários vibrados contendo LA ou LC avaliados: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C.

Ambos os sistemas refratários avaliados contendo LA ou LC apresentaram os melhores desempenhos e maiores resistências à explosão. Quando aplicado condições de aquecimento mais severas (20°C/min), apenas as amostras de concreto autoescoante contendo maior teor de LA (5CAC-0.6LA e 5AB-0.6LA-CAC) e os vibrados (6CAC-LA, 6CAC-LC, 6AB-LA e 6AB-LC) suportaram as tensões impostas pela pressurização de vapor associada à etapa de secagem, indicando que um provável balanço entre os níveis de resistência mecânica e de permeabilidade da microestrutura conseguiu ser estabelecido.

No geral, os eventos de maior perda de massa das composições aditivadas foram apontados entre 100-200°C (Figuras 4.15 e 4.16), permitindo que uma grande quantidade de água fosse eliminada de maneira segura no estágio inicial de ebulição da secagem. Evidenciou-se que os concretos aditivados ligados com AB exibiram maiores taxas de secagem, corroborando com os maiores níveis de permeabilidade desenvolvidos em tais materiais nesta faixa de temperatura. Adicionalmente, estes eventos térmicos ocorrem mais rapidamente nos concretos contendo LC (abaixo de 160°C), o que pode estar associado à provável formação de  $\text{CaC}_6\text{H}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (hidrato de lactato de cálcio), que se decompõe aproximadamente a 130°C [103].

#### **4.4 Desenvolvimento de fibras poliméricas de baixo ponto de fusão visando o seu uso como aditivos de secagem para concretos refratários**

As fibras de polipropileno (PP,  $T_m \approx 160\text{-}170^\circ\text{C}$ ) são os principais aditivos de secagem empregados em concretos refratários nas últimas décadas e as fibras ED (polietileno,  $T_m \approx 100\text{-}110^\circ\text{C}$ ) são as atuais alternativas a este uso, considerando que, a princípio, quanto menor for a temperatura de fusão da fibra, mais rápido o mecanismo de aumento de permeabilidade será ativado nos refratários densos. Além disso, o uso destes aditivos em condições pré-estabelecidas (concentração e tamanho adequados) não compromete a trabalhabilidade e a resistência mecânica a verde dos concretos aditivados.

Baseado nisso, neste trabalho foram produzidos novos agentes a partir de polímeros comerciais com ponto de fusão inferior ao do PP, selecionando-se PLA (ácido polilático), PCL (policaprolactona) e EVA (copolímero etileno acetato de vinila).

#### **4.4.1 Manufatura e caracterização das fibras poliméricas**

Embora a técnica de fiação utilizada neste trabalho seja artesanal, o método atendeu aos interesses do estudo. Para que a avaliação da efetividade dos novos aditivos fosse precisa, as configurações geométricas dos filamentos foram semelhantes às das fibras PP e ED. Em geral, o elenco de fibras produzidas possui comprimento nominal entre 3-6 mm e diâmetro em torno de 25  $\mu\text{m}$  (Figura 4.17). No entanto, neste trabalho, não foi possível realizar estudos sistemáticos para estabelecer parâmetros de processamento mais específicos (temperatura, taxa de fluxo do fundido, etc.).

As fibras de EVA apresentaram um processo contínuo de fiação. Entretanto, na ausência do uso de um sistema de resfriamento durante o estiramento, os filamentos se agrupavam entre si frequentemente devido à ocorrência de sobreposição, como pode ser observado na Figura 4.17-c. Desta forma, a etapa posterior, além de envolver o corte das fibras, tornou-se mais trabalhosa por considerar a separação destes agrupamentos.

Por outro lado, a fiação dos polímeros biodegradáveis (PLA e PCL) não apresentou os efeitos colaterais associados às eventuais sobreposições de filamentos. Estes termoplásticos já se apresentavam parcialmente sólidos durante o estiramento. A processabilidade do PLA foi melhor que a do PCL, devido às características de fluxo do fundido, obtendo-se fibras com maior controle dimensional.

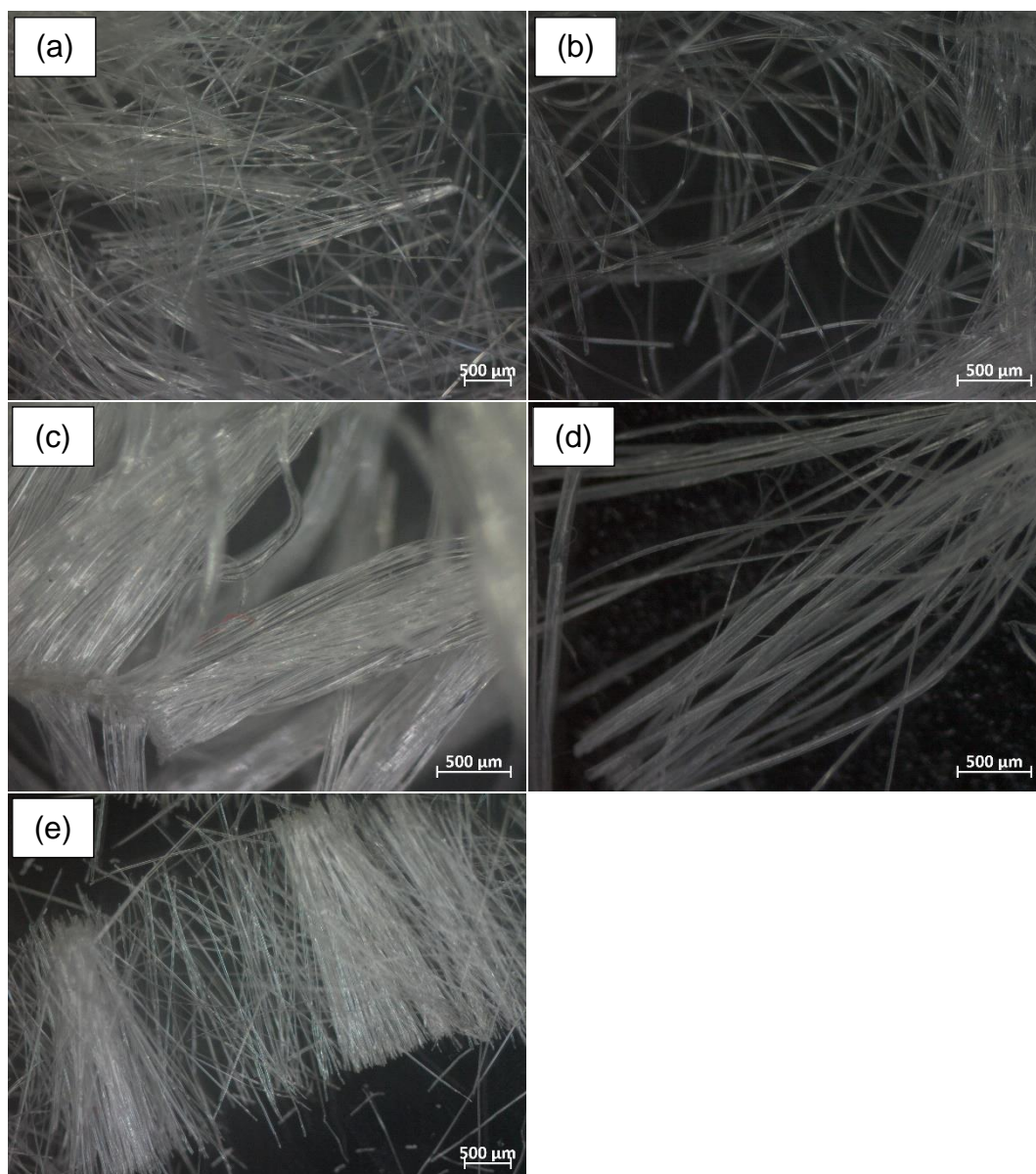


Figura 4.17 - Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica das fibras poliméricas avaliadas (a) PP - polipropileno; (b) ED - polietileno; (c) EVA – copolímero etileno acetato de vinila; (d) PCL - policaprolactona; e (e) PLA – ácido poliláctico.

A densidade das fibras poliméricas foi determinada por meio de picnometria de hélio e está sumarizada na Tabela 4.3. Devido às diferenças observadas nesta propriedade física, a adição das fibras às composições de concretos refratários foi baseada no percentual volumétrico (0,37%-vol) para estabelecer a mesma condição de equilíbrio entre o número de interconexões

formadas na microestrutura cerâmica e o correspondente aumento do nível de permeabilidade gerado.

Tabela 4.3 - Características gerais das fibras poliméricas avaliadas

Fibras poliméricas	PP	ED	EVA	PCL	PLA
<b>Diâmetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	20,63 $\pm$ 4,28	20,24 $\pm$ 4,42	25,84 $\pm$ 6,88	25,14 $\pm$ 9,71	20,26 $\pm$ 3,48
<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	0,9558	0,9587	0,9763	1,1724	1,2500
<b>Temperatura de fusão</b>	162°C	106°C	75°C	70°C	150°C

Os perfis termogravimétricos e de DSC (Figura 4.18), obtidos a partir de experimentos realizados em atmosfera oxidante, das fibras poliméricas avaliadas evidenciam que as fibras de PP apresentam a maior temperatura de fusão do elenco, ocorrendo a 162°C, enquanto as demais fibras fundem entre 70-150°C (Figura 4.18-b). No entanto, este polímero é o único que exibe perda de massa pronunciada abaixo de 350°C (Figura 4.18-a).

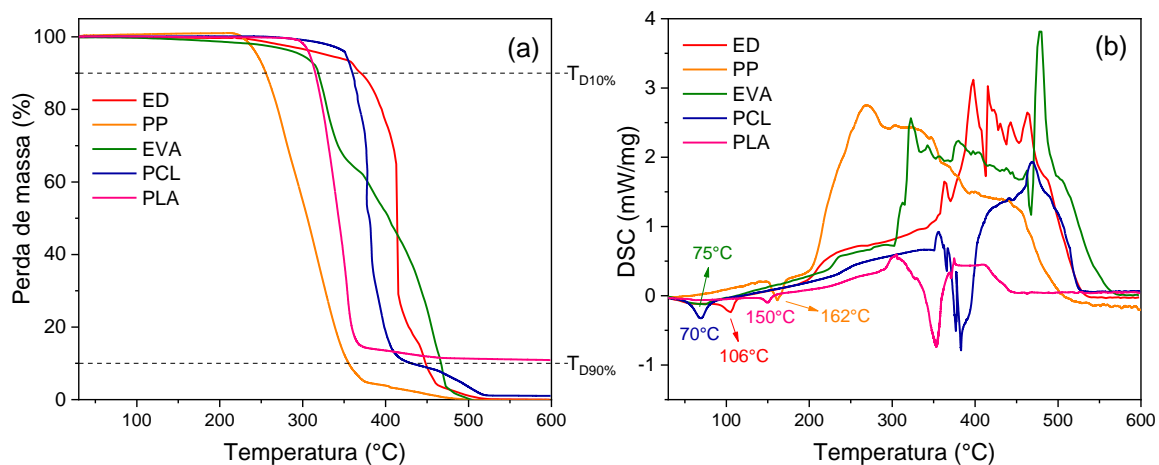


Figura 4.18 - Perfis de perda de massa (a) e DSC (b) das fibras poliméricas avaliadas. Experimentos realizados em atmosfera oxidante (ar sintético, fluxo de ar = 50ml/min) e aquecimento de 30-600°C a 5°C/min. T<sub>D10%</sub> e T<sub>D90%</sub> são as temperaturas correspondentes a 10% e 90% de perda massa.

Uma vez que os riscos de pressurização tornam-se mais críticos entre 200-300°C, o mecanismo de atuação de aumento de permeabilidade das outras fibras (ED, EVA, PCL e PLA) abaixo de 300°C deverão estar associados principalmente à deformação do polímero fundido pelo fluido pressurizado no interior das microestruturas, uma vez que nesta faixa de temperatura tais fibras apresentaram menos de 10% de perda de massa (Figura 4.18-a).

#### 4.4.2 Impacto da adição das fibras poliméricas na fluidez dos concretos refratários

A Figura 4.19 exhibe a influência das diferentes fibras poliméricas (0,37%-vol.) no comportamento autoescoante dos concretos estudados. Para que as características de instalação dos refratários de referência fossem preservadas, o teor de água destilada foi dosado visando manter a fluidez-livre dos sistemas entre 80% e 100%, as quais corresponderam em torno de 4-5%-p e 5-6%-p para as composições contendo CAC ou AB, respectivamente.

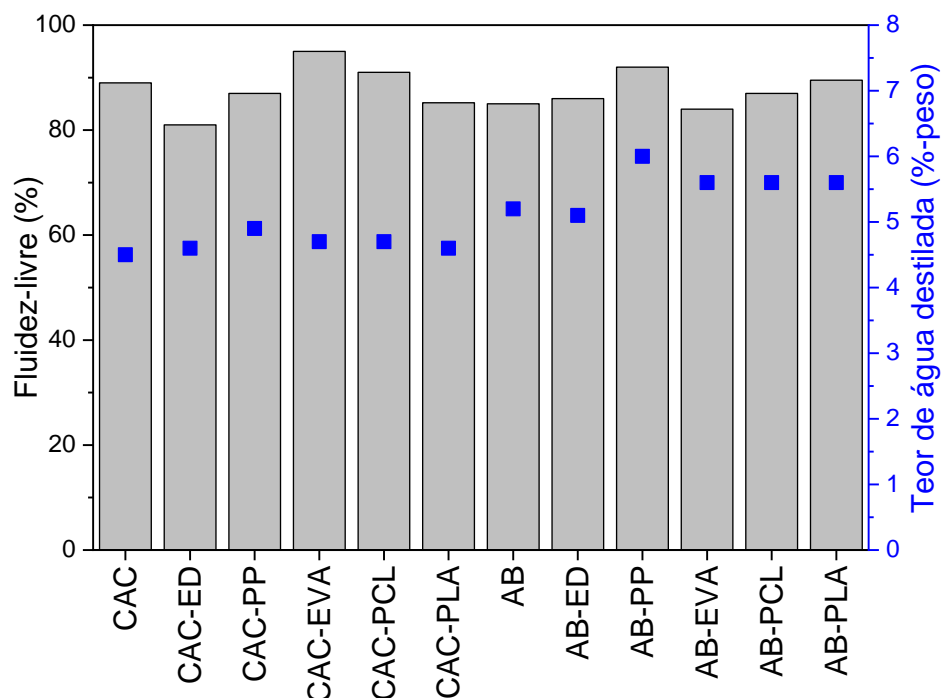


Figura 4.19 - Influência da incorporação de fibras poliméricas no comportamento autoescoante dos concretos refratários preparados com diferentes ligantes hidráulicos.

No geral, adições ligeiramente maiores de água destilada, para que os monolíticos atingissem o ponto de virada, foram necessárias após a incorporação de fibras poliméricas. Devido às interações físicas (cisalhamento, abrasão, ancoramento, etc.) entre os filamentos e os componentes da matriz e agregados das composições durante a mistura, esta etapa de homogeneização torna-se mais difícil. Devido às condições geométricas ideais das fibras utilizadas neste trabalho, a adição destes aditivos (0,37%-vol.) não induziu alterações consideráveis no comportamento de mistura dos refratários. Durante o processamento, observou-se a exigência de níveis de torque e tempo de homogeneização ligeiramente maiores em relação aos concretos não-aditivados.

#### **4.4.3 Avaliação da efetividade das fibras poliméricas no ajuste do comportamento de secagem dos concretos ligados com CAC**

O impacto das modificações microestruturais no nível de permeabilidade dos refratários estudados foi caracterizado por meio de permeamtria de ar a temperatura ambiente e quantificado pelo cálculo das constantes  $k_1$  (permeabilidade Darciana) e  $k_2$  (permeabilidade não-Darciana), associadas aos efeitos viscosos e inerciais, respectivamente, envolvidos na queda de pressão e inerentes às interações entre fluido e meio poroso.

O nível de permeabilidade dos concretos preparados com cimento de aluminato de cálcio (5CAC) alcança a ordem de grandeza  $10^{-16}$  (Figura 4.20). As medidas de  $k_1$  das amostras oscilaram em função dos tratamentos térmicos e foram maiores que aqueles obtidos para  $k_2$ , que apresenta ínfima evolução ao longo das condições avaliadas. Estes resultados sugerem que os caminhos permeáveis na microestrutura resultante da presença destes materiais podem ser tortuosos e que os efeitos inerciais das interações entre fluido e meio poroso são dominantes.



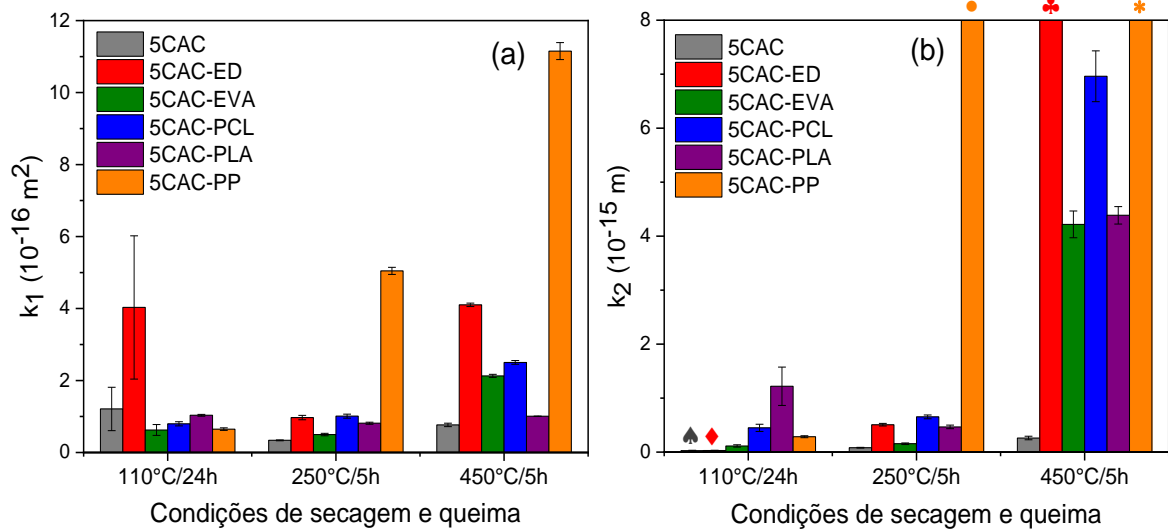


Figura 4.20 - Impacto das fibras poliméricas selecionadas nas constantes de permeabilidade (a)  $k_1$  e (b)  $k_2$  dos concretos refratários ligados com CAC avaliados após secagem (110°C/24h) e calcinação (250-450 °C/5h). ♠ =  $2,67 \pm 0,66$  ( $10^{-17}$ ); ♦ =  $2,98 \pm 0,36$  ( $10^{-17}$ ); • <  $1,53 \pm 0,06$  ( $10^{-13}$ ); ♣ =  $5,08 \pm 0,24$  ( $10^{-16}$ ); e \* >  $2,15 \pm 0,17$  ( $10^{-13}$ ).

A queda de pressão que o fluido experimenta ao percolar o meio poroso é resultante da ação simultânea de forças viscosas e cinéticas contra o fluxo. Ruth e Ma [105] definiram o número de Forchheimer ( $Fo$ , Equação 4.4), um parâmetro adimensional que representa a razão entre estas forças. Correlacionando-se  $Fo$  à equação de Forchheimer para fluidos compressíveis (Equação 3.8), é possível quantificar a contribuição individual da resistência inercial ao fluxo a partir da Equação 4.5.

$$Fo = \frac{\rho v_s}{\mu} \left( \frac{k_1}{k_2} \right) \quad (4.4)$$

$$\frac{[(P_i^2 - P_o^2) / 2PL]_{\text{inercial}}}{(P_i^2 - P_o^2) / 2PL} = \frac{Fo}{1 + Fo} \quad (4.5)$$

A partir de tais proposições, determinou-se a tendência das magnitudes das forças cinéticas dos concretos estudados nas condições de secagem e queima avaliadas, considerando  $(P_i^2 - P_o^2)/2PL = 10 \text{ MPa/m}$  (valor aproximado

do parâmetro de pressão máximo necessário para gerar fluxo de ar detectável através dos concretos testados via permeamtria). Estes resultados estão exibidos na Figura 4.21. Nota-se que os perfis das amostras 5CAC confirmaram as contribuições expressivas dos efeitos inerciais como empecilho ao fluxo do gás quando este entra em contato com a microestrutura do refratário, como previsto pelas medidas de permeabilidade (Figura 4.20). Na faixa de temperatura entre 110-250°C, evidenciou-se a resistência inercial máxima de 90,14%, o que sugere que a eliminação de água-livre e da decomposição de hidratos nestas circunstâncias ( $AH_{3(gel)}$ ,  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$ ) intensificaram a tortuosidade do meio.

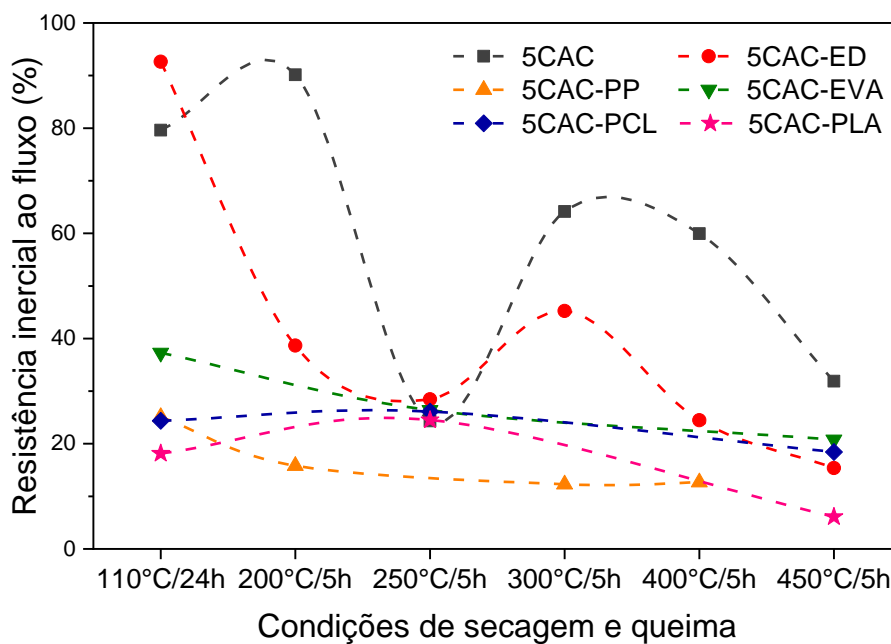


Figura 4.21 - Impacto das fibras poliméricas avaliadas no comportamento fluidodinâmico dos concretos refratários ligados com CAC.

No geral, a incorporação das fibras às composições 5CAC foi mais efetiva em gerar na microestrutura destes materiais caminhos permeáveis com baixa tortuosidade, o que pode ser notado pelo aumento das medidas de  $k_2$  (Figura 4.20-b) e pelo desenvolvimento de resistência inercial mais baixas (Figura 4.21). Adicionalmente, os ajustes microestruturais foram mais pronunciados nas condições testadas após a decomposição das fibras

poliméricas (450°C/5h).

Embora as fibras poliméricas (PP, PLA, ED, PCL ou EVA) apresentem características dimensionais semelhantes e tenham sido adicionadas às composições de referência em termos de volume (0,37%-vol.) para garantir a mesma condição de equilíbrio entre o número de interconexões formadas e o aumento de permeabilidade gerado na microestrutura, verificou-se que esta condição não foi plenamente atendida. Tal ocorrência pode estar associada às reações térmicas das fibras poliméricas e suas transformações morfológicas durante o aquecimento, as quais geram diferentes modificações microestruturais e, conseqüentemente, induz diversos comportamentos fluidodinâmicos (Figura 4.21).

Esperava-se que os desempenhos das fibras EVA ( $T_m = 75^\circ\text{C}$ ) e PCL ( $T_m = 70^\circ\text{C}$ ) fossem os mais efetivos em gerar maiores níveis de permeabilidade na microestrutura dos refratários, uma vez que o mecanismo pode ser ativado mais rapidamente em relação à outras fibras. No entanto, as modificações foram pouco significativas e só evoluíram a partir de 450°C. Este comportamento pode ser justificado a partir dos perfis termogravimétricos destes polímeros. Embora as reações térmicas de fusão ocorram em temperaturas atrativas, os canais permeáveis só serão totalmente formados após a decomposição dos filamentos. Até 300°C, menos de 5% de perda de massa foi detectado para ambos os aditivos. Nestas circunstâncias, o mecanismo de atuação das fibras EVA e PCL é limitado apenas à formação de eventuais vias permeáveis quando o fluido pressurizado deforma o polímero fundido à medida que a viscosidade do mesmo reduz com o aquecimento.

Adicionalmente, o EVA é um polímero muito flexível e não apresenta resistência ao alongamento. Por estas razões, há probabilidade de modificação da morfologia das fibras durante a etapa de mistura dos concretos refratários. Tal comportamento poderá induzir duas condições críticas que podem atuar em sinergia: 1) estiramento e ruptura das fibras; 2) estiramento e formação de canais tortuosos. Ambas as condições podem dificultar a efetividade desta fibra em otimizar a secagem dos refratários, uma vez que favorecem a formação de canais isolados e/ou de fluxos turbulentos na microestrutura cerâmica. Porém,

a composição 5CAC-EVA desenvolveu resistência inercial consideravelmente mais baixa em relação a 5CAC, o que sugere que a primeira condição tenha sido mais propensa a ocorrer (estudos mais aprofundados são requeridos).

Comportamento imprevisto foi observado na atuação das fibras PLA ( $T_m = 150^\circ\text{C}$ ), que também apresentam perda de massa desprezível até  $300^\circ\text{C}$  (Figura 4.18). Estes aditivos conferiram o melhor ajuste do nível de permeabilidade dos concretos ligados com CAC na condição de secagem ( $110^\circ\text{C}/24\text{h}$ ). No entanto, os resultados evidenciaram a redução da permeabilidade das amostras 5CAC-PLA calcinadas a  $250^\circ\text{C}/5\text{h}$ , em uma ordem de magnitude, principalmente de  $k_2$ . Como a contribuição da resistência inercial ao fluxo em tais materiais foi baixa, este fato indica que as fibras fundidas podem ter obstruído parte das vias acessíveis ao fluxo de ar da microestrutura. As medidas de  $k_1$  e  $k_2$  aumentaram após a degradação das fibras (acima de  $300^\circ\text{C}$ ), como pode ser observado quando a permeamtria de ar foi realizada nas amostras 5CAC-PLA calcinadas a  $450^\circ\text{C}/5\text{h}$ .

Diferentemente do efeito da incorporação das demais fibras poliméricas, a ativação do mecanismo das fibras ED teve mais impacto na permeabilidade Darciana. Os testes realizados na composição 5CAC-ED a  $110^\circ\text{C}/24\text{h}$  revelaram um aumento em cerca de 233% nos valores de  $k_1$ , em relação aos concretos não-aditivados (5CAC). Estas fibras fundem-se a  $106^\circ\text{C}$  (Figura 4.18-b), gerando caminhos permeáveis de elevada tortuosidade na microestrutura, o que é corroborado pela dominância das forças cinéticas na resistência ao fluxo nestas composições (Figura 4.21) em tais circunstâncias. À  $250^\circ\text{C}$ , ED apresenta 1,16% de perda de massa e as amostras 5CAC-ED calcinadas a  $250^\circ\text{C}/5\text{h}$  atingiram níveis de permeabilidade próximos aos medidos para 5CAC-PCL.

As transformações microestruturais derivadas da incorporação de fibras PP foram as mais eficazes (Figura 4.20), com baixa resistência inercial ao fluxo de ar (Figura 4.21). As amostras 5CAC-PP a  $110^\circ\text{C}/24\text{h}$  apontaram aumento de  $k_2$  em uma ordem de magnitude (Figura 4.20-a). Após o início das reações térmicas de degradação do PP em atmosfera oxidante ( $T_{D10\%} = 256^\circ\text{C}$ , Figura 4.18-a), foi observado uma evolução de  $k_2$  em até três ordens de magnitude

(em relação a 5CAC), o que pode estar associado à decomposição das fibras em cerca de 45% até 300°C, gerando um maior número de canais permeáveis na microestrutura.

A fim de verificar a efetividade das fibras poliméricas selecionadas em otimizar a resistência à explosão dos concretos refratários avaliados, testes termogravimétricos foram realizados em amostras curadas (30°C/24h) utilizando diferentes condições de aquecimento (2, 5 e 20°C/min). Os perfis de secagem das composições testadas foram agrupados na Figura 4.22.

Em geral, a adição de fibras poliméricas aumentou a taxa de secagem dos concretos refratários ligados com CAC abaixo de 300°C, estando este comportamento associado ao ajuste no nível de permeabilidade da microestrutura promovido pelas transformações térmicas dos aditivos durante o estágio de ebulição (110-300°C) do programa de aquecimento (Figura 4.20). Ao utilizar uma taxa de 2°C/min (Figuras 4.22-a e 4.22-b), nenhum evento de explosão ocorreu, já que esta condição de aquecimento é muito conservadora e proporciona maior tempo para que a eliminação de água ocorra sem que os efeitos de pressurização comprometam a estrutura dos materiais.

Em condições de aquecimento mais rápidas, o nível de pressurização e a probabilidade de falha estrutural dos refratários aumentam. Os concretos de referência (5CAC) explodiram a 285°C quando os testes foram realizados a 20°C/min (Figura 4.22-e e 4.22-f), devido aos baixos níveis de permeabilidade de tais amostras, favorecendo que a rápida evolução da pressão de vapor no interior da microestrutura atingisse os limites de resistência mecânica destes materiais (Figura 4.23). Por outro lado, após a aditivação com fibras de PP, ED, EVA ou PCL, os refratários apresentaram elevada resistência à explosão até mesmo quando os testes termogravimétricos foram conduzidos na taxa de aquecimento mais agressiva (20°C/min), o que indica que as otimizações de permeabilidade promovido por tais fibras (Figura 4.20) foram adequadas para atenuar as solicitações impostas à microestrutura cerâmica e garantir uma maior eliminação de água de forma mais rápida e segura (Figuras 4.22-e e 4.22-f).

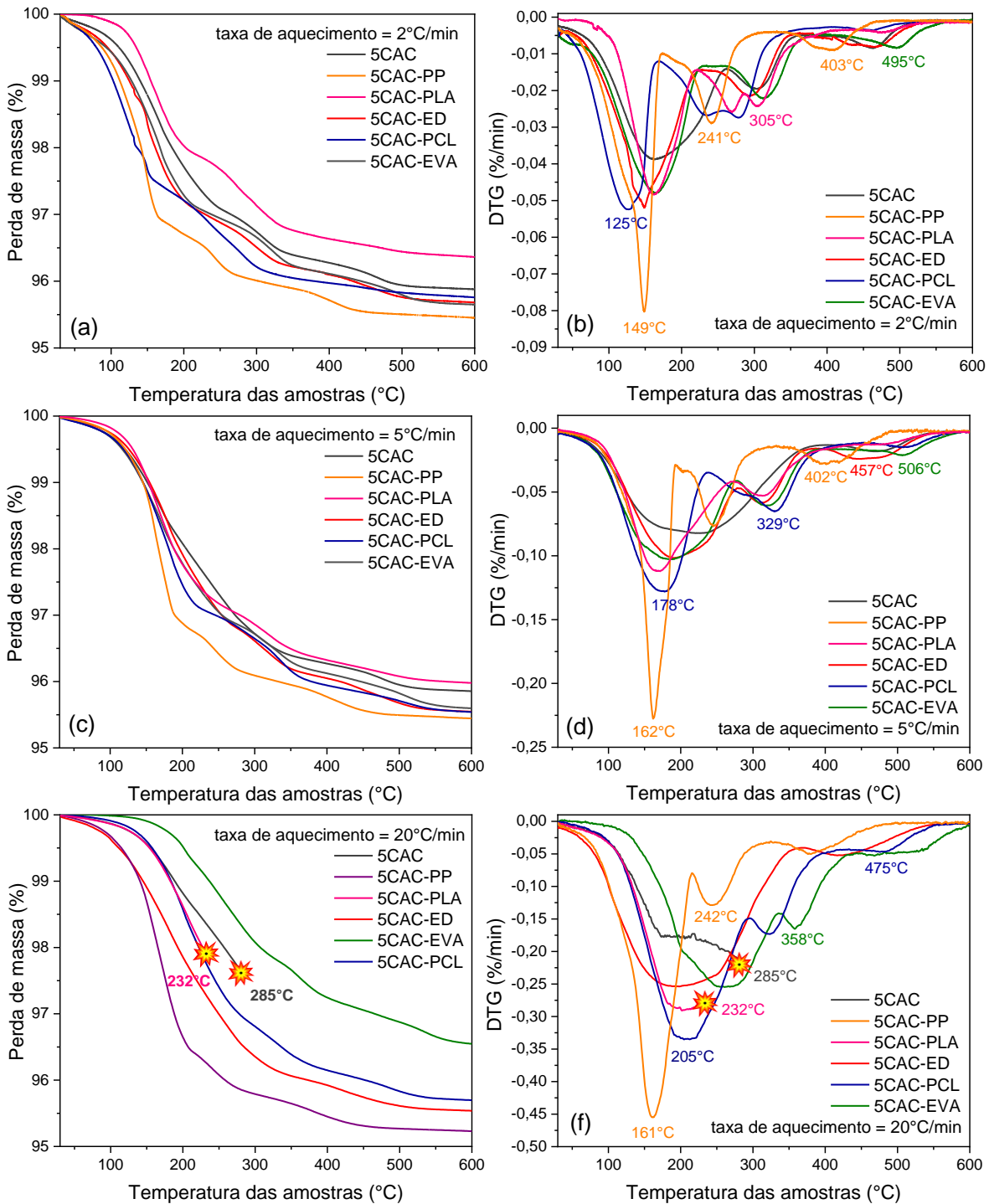


Figura 4.22 - Perfis de secagem dos concretos refratários ligados com CAC avaliados contendo fibras poliméricas: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C.

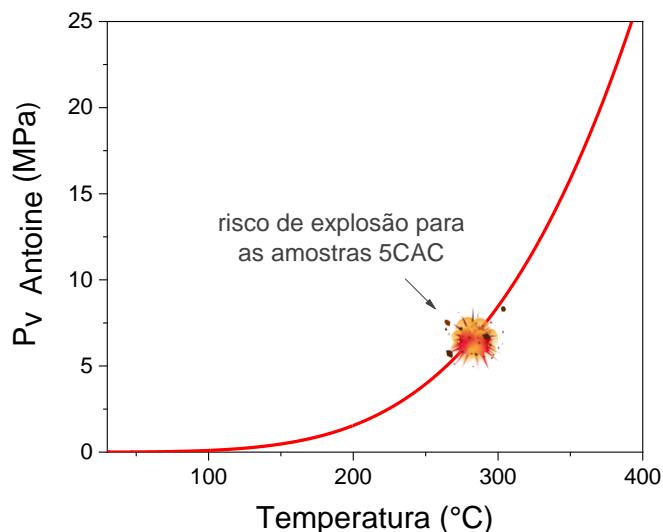


Figura 4.23 - Evolução da pressão de vapor de água com a temperatura e o risco de explosão dos concretos refratários ligados com CAC avaliados, considerando a resistência triaxial das amostras calculada a partir do módulo de ruptura a frio (flexão 3-pontos).

A partir das medidas de permeabilidade obtidas, esperava-se que a composição 5CAC-PLA fosse hábil para acomodar os efeitos de pressurização nos testes realizados a 20°C/min, mas as amostras explodiram à 232°C (Figuras 4.22-e e 4.22-f). A explicação deste comportamento inesperado pode estar associada às dificuldades de o fluido pressurizado deformar os filamentos fundidos, os quais podem obstruir o limitado número de vias permeáveis da microestrutura e favorecendo os efeitos de pressurização (Figura 4.23). Ressalta-se que os testes de permeamtria foram realizados a temperatura ambiente e em amostras previamente tratadas termicamente, então a retração do polímero durante o resfriamento pode ter gerado as alterações verificadas (Figura 4.20).

#### 4.4.4 Avaliação da efetividade das fibras poliméricas no ajuste do comportamento de secagem dos concretos ligados com AB

O impacto dos produtos de hidratação na permeabilidade da microestrutura dos refratários preparados com alumina hidratável (5AB) é mais acentuado (Figura 4.24), em relação ao 5CAC (Figura 4.20). Tais amostras apresentam, no geral, medidas de  $k_1$  e  $k_2$  com ordem de grandeza entre  $10^{-17}$  e  $10^{-16}$ , as quais são tão baixas que não foram mensuráveis após secagem a  $110^\circ\text{C}/24\text{h}$  por meio das técnicas de permeamtria de ar utilizadas neste estudo [84]. Por esta razão, considerou-se  $k_1 < 2,87 \pm 0,32 \times 10^{-17} \text{ m}^2$  e  $k_2 < 5,27 \pm 1,38 \times 10^{-17} \text{ m}$  (valores obtidos para as amostras 5AB calcinadas a  $250^\circ\text{C}/5\text{h}$ ), não sendo possível também estimar a contribuição dos efeitos cinéticos contra o fluxo nestas condições. Adicionalmente, após a decomposição da baierita ( $300^\circ\text{C}$ ) e uma fração da boehmita ( $450\text{-}550^\circ\text{C}$ ), ocorre um aumento de 214,47% na permeabilidade não-Darciana, o que está associado à menor resistência inercial ao fluxo de ar através do meio permeante (Figura 4.25).

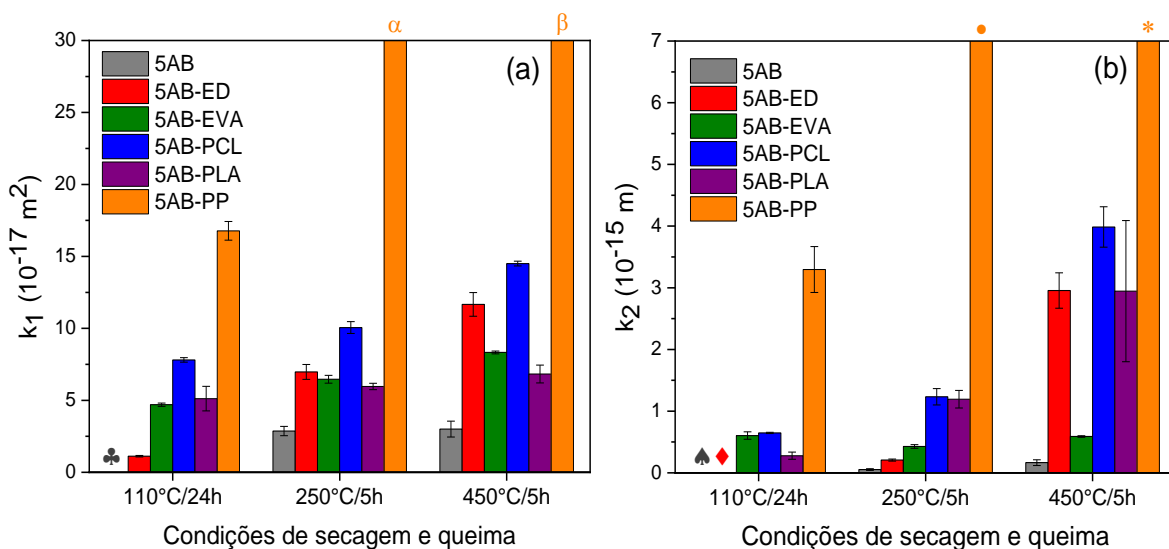


Figura 4.24 - Impacto das fibras poliméricas selecionadas nas constantes de permeabilidade (a)  $k_1$  e (b)  $k_2$  dos concretos refratários ligados com AB avaliados após secagem ( $110^\circ\text{C}/24\text{h}$ ) e calcinação ( $250\text{-}450^\circ\text{C}/5\text{h}$ ).  $\clubsuit < 2,87 \pm 0,32 (10^{-17})$ ;  $\alpha < 6,57 \pm 0,10 (10^{-15})$ ;  $\beta > 6,79 \pm 0,10 (10^{-15})$ ;  $\spadesuit < 5,27 \pm 1,38 (10^{-17})$ ;  $\diamond = 4,78 \pm 0,10 (10^{-18})$ ;  $\bullet < 6,42 \pm 0,56 (10^{-12})$ ; e  $* > 6,15 \pm 0,51 (10^{-12})$ .



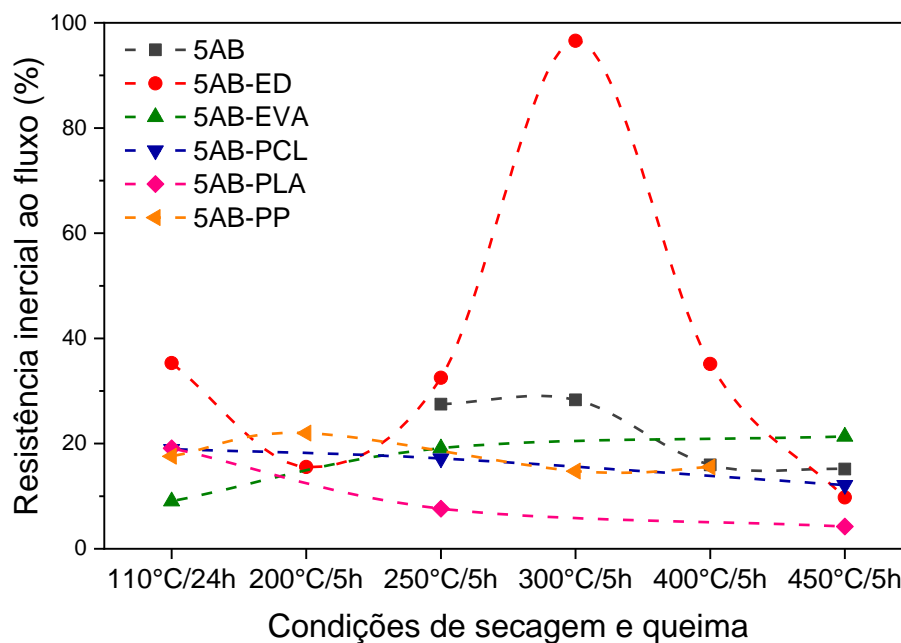


Figura 4.25 - Impacto das fibras poliméricas avaliadas no comportamento fluidodinâmico dos concretos refratários ligados com AB.

Na maioria das condições avaliadas, a aditivação dos refratários 5AB com fibras poliméricas de baixo ponto de fusão ( $T_m < 170^\circ\text{C}$ ) elevaram o nível de permeabilidade destes materiais (Figura 4.24). O impacto mais pronunciado foi em relação a  $k_2$ , o que reflete no comportamento fluidodinâmico com baixa resistência inercial de tais composições nas condições avaliadas (Figura 4.25).

A exceção a este comportamento foi evidenciada pela composição 5AB-ED, que apresenta maior contribuição de forças cinéticas como barreira ao fluxo de ar entre 200-400°C (Figura 4.25), o que pode ser explicado pelas transformações morfológicas dos filamentos resultantes das reações térmicas e da interação com o fluido pressurizado no interior da microestrutura. Desta forma, os resultados indicam que a geometria dos caminhos permeáveis é altamente tortuosa. Observações semelhantes foram identificadas nas amostras 5CAC-ED (Figura 4.21), mas de forma menos acentuada devido ao maior nível de permeabilidade dos refratários preparados com CAC.

A predominância dos efeitos inerciais nas composições 5AB-ED, combinados à baixa resistência mecânica desenvolvida pelos concretos ligados

com alumina hidratável, foi determinante para que o ajuste nas propriedades de transporte da microestrutura resultante não se tornasse adequado para otimizar o comportamento de secagem dos refratários. Os resultados dos testes termogravimétricos (Figura 4.26) realizados em amostras curadas (30°C/24h) exibem a ocorrência de explosão de 5AB e 5AB-ED quando utilizado taxas de aquecimento mais rápidas (5°C/min ou 20°C/min). Uma vez que não foram identificados eventos de maior perda massa abaixo de 200°C nestas condições avaliadas, os eventos de falha estrutural ocorreram entre 220-260°C, faixa de temperatura em que os níveis de pressurização atingem os limites de resistência mecânica de tais materiais (Figura 4.27).

Por outro lado, o aumento no nível de permeabilidade dos concretos 5AB contendo fibras de EVA, PCL ou PLA foram adequados para conter os efeitos de pressurização do vapor de água e inibir a explosão dos mesmos quando as amostras curadas foram testadas a 5°C/min. Nesta condição de aquecimento, observou-se que 5AB-EVA, 5AB-PCL e 5AB-PLA exibem comportamento de secagem muito semelhante, com taxas máximas de perda de massa aproximadamente iguais (~0,15%/min) na mesma faixa de temperatura (186-210°C). O mesmo comportamento também foi observado nos experimentos conduzidos a 2°C/min (Figura 4.26-b), exibindo velocidades de secagem significativamente menores (0,06-0,07%/min) e em uma faixa de temperatura inferior (em torno de 175°C).

Desta forma, é razoável presumir que quando tais amostras (5AB-EVA, 5AB-PCL e 5AB-PLA) são submetidas ao programa de aquecimento mais agressivo (20°C/min), este comportamento ocorreria em temperaturas acima de 200°C. Neste estágio da secagem, a taxa de formação de vapor de água é bastante elevada e os baixos níveis de permeabilidade microestrutural desenvolvidos após a fusão das fibras poliméricas não foram suficientes para garantir o balanço de massa associado à quantidade de vapor que é gerado no interior do corpo cerâmico e a que é eliminada através da sua superfície. Logo, o fluido pressurizado superou os limites de resistência mecânica dos refratários (Figura 4.27), provocando a explosão de 5AB-PLA, 5AB-EVA e 5AB-PCL em 248°C, 250°C e 256°C (Figuras 4.26-e e 4.26-f), respectivamente.

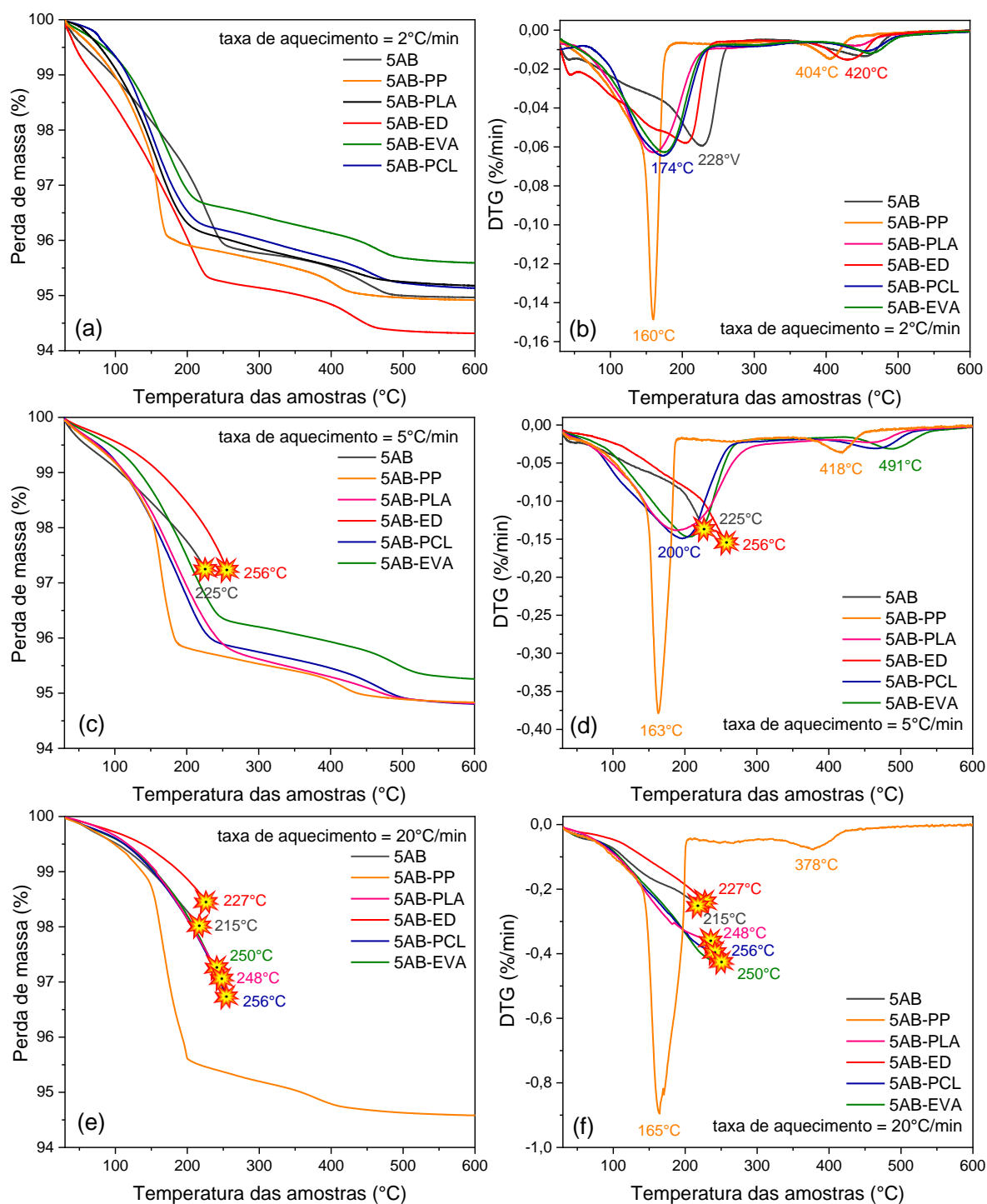


Figura 4.26 - Perfis de secagem dos concretos refratários ligados com AB avaliados contendo fibras poliméricas: TG (a,c,e) e DTG (b,d,f). As amostras foram curadas (30°C/24h) antes dos testes e o ensaio foi conduzido com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min até 600°C.

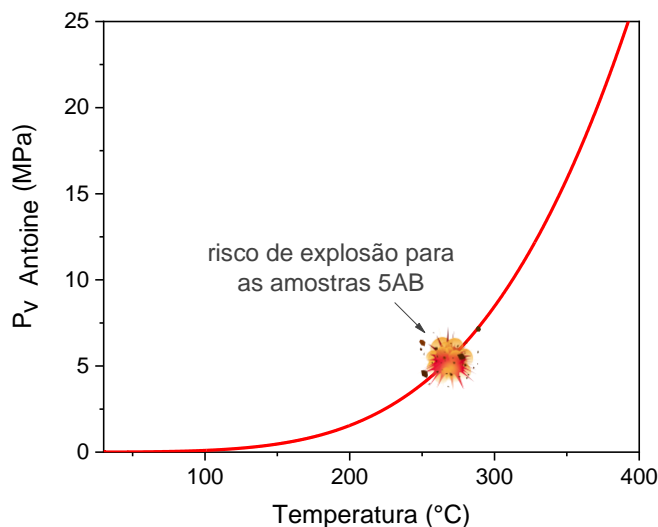


Figura 4.27 - Evolução da pressão de vapor de água com a temperatura e o risco de explosão dos concretos refratários ligados com AB avaliados, considerando a resistência triaxial das amostras calculada a partir do módulo de ruptura a frio (flexão 3-pontos).

Por fim, as transformações microestruturais decorrentes da incorporação de fibras PP promoveram maior resistência à explosão dos concretos 5AB-PP até mesmo na taxa de aquecimento mais severa (20°C/min). Tal desempenho indica que o ajuste no nível de permeabilidade gerado na microestrutura resultante permitiu a ocorrência precoce de eventos de maior perda de massa em torno de 165°C, faixa de temperatura correspondente às reações térmicas de fusão do PP (Figura 4.18).

#### 4.4.5 Considerações adicionais sobre o mecanismo de atuação das fibras poliméricas selecionadas

A fim de melhor compreender o mecanismo de atuação das fibras poliméricas incorporadas aos sistemas refratários ligados com CAC ou AB, as transformações morfológicas dos filamentos foram investigadas, por meio de análise de imagens obtidas com o uso de um estereomicroscópio, considerando as mesmas condições em que as medidas de permeabilidade de

ar dos concretos estudados foram realizadas. As fotomicrografias das fibras obtidas antes dos tratamentos térmicos foram apresentadas na Figura 4.17.

A Figura 4.28 agrupa as fotomicrografias das fibras poliméricas avaliadas após aquecimentos a 110°C/24h e 250°C/5h. Observou-se que as fibras EVA (Figuras 4.28-e e 4.28-f) e PCL (Figuras 4.28-g e 4.28-h), que fundem-se abaixo de 80°C, apresentam a tendência de formação de uma fase coesa e homogênea de polímero fundido, já que não ocorre redução do peso molecular destes materiais até 250°C (Figura 4.18). Este comportamento pode representar um ponto negativo devido à possibilidade de obstrução das vias de transporte de fluidos na microestrutura, o que pode ter contribuído para a explosão dos concretos preparados com alumina hidratável e contendo tais fibras quando se fez o uso da taxa de aquecimento mais agressiva (20°C/min).

As fibras ED (Figuras 4.28-c e 4.28-d) exibem diferentes variações no diâmetro ao longo do comprimento das fibras após aquecimento a 110°C/24h (principalmente expansão) e apresentam-se completamente fundidas após 250°C/5h. Tal comportamento contribuiu para o aumento da tortuosidade do meio associada aos elevados índices de resistência inercial calculados e as alterações pouco significativas no nível de permeabilidade identificadas nos concretos 5CAC-ED e 5AB-ED avaliados após 110°C/24h e 250°C/5h (Figuras 4.24 e 4.25).

A decomposição das fibras de PLA inicia-se acima de 280°C, com fusão ocorrendo em 150°C (Figura 4.18). Desta forma, até 250°C não ocorre redução no peso molecular e as alterações morfológicas observadas são caracterizadas por retração no diâmetro após 110°C/24h (Figura 4.28-i) e pronunciada expansão após 250°C/5h (Figura 4.28-j). Estas modificações estão de acordo com os resultados obtidos por permeamtria de ar e testes termogravimétricos dos concretos 5CAC-PLA (Figuras 4.20 e 4.22) e 5AB-PLA (Figuras 4.24 e 4.26). Tais observações sugerem que o vapor gerado durante o aquecimento não tenha sido capaz de deformar os filamentos fundidos, favorecendo os efeitos de pressurização no interior da microestrutura do refratário e culminando na falha estrutural dos refratários a 20°C/min (Figuras 4.21 e 4.27).

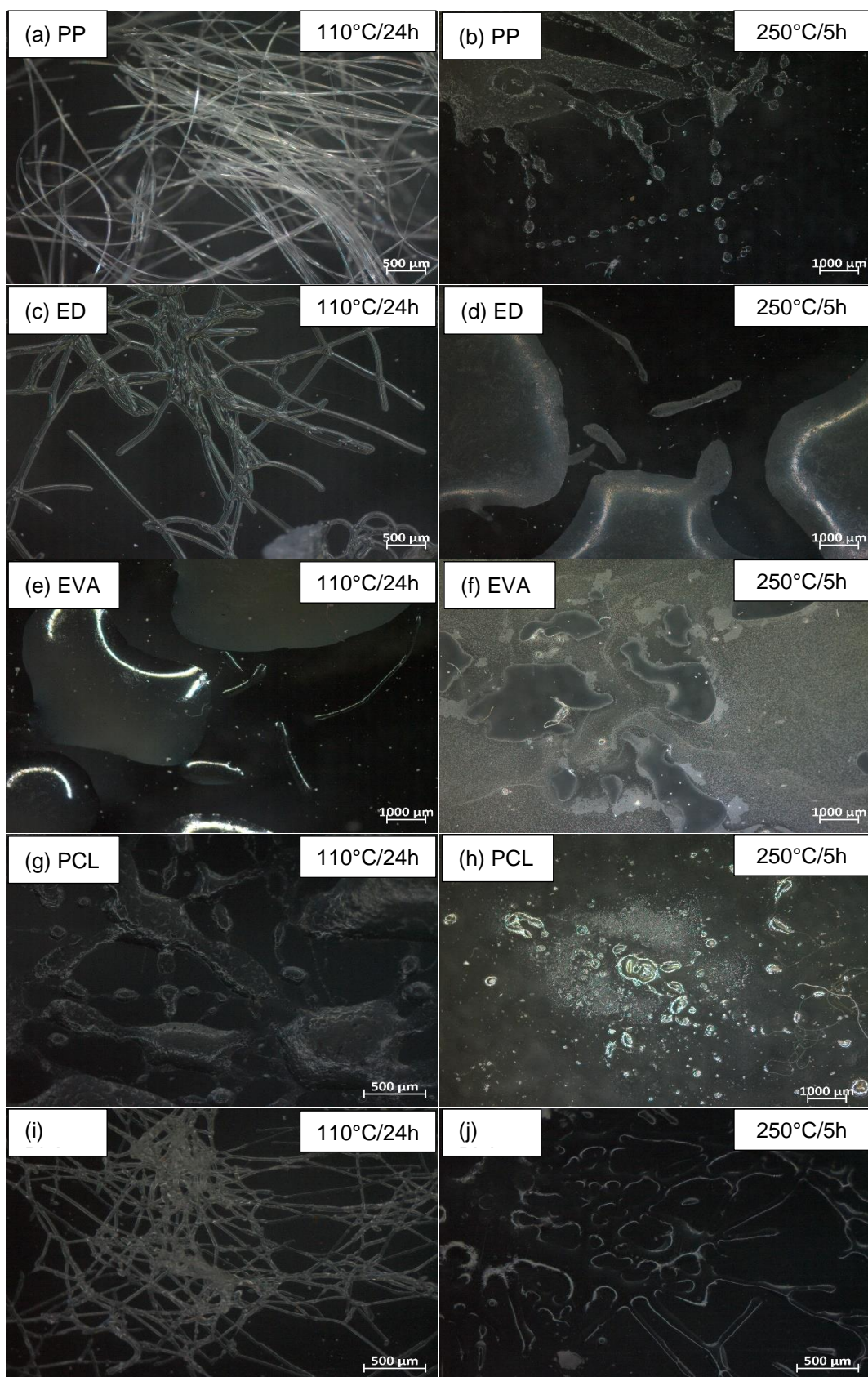


Figura 4.28 - Fotomicrografias, obtidas por meio de um estereomicroscópio, das fibras poliméricas após 110°C/24h e 250°C/5h.

As transformações morfológicas apresentadas pelas fibras PP (Figuras 4.28-a e 4.28-b) elucidam o melhor desempenho destes aditivos quando adicionados aos concretos avaliados (Figuras 4.20 e 4.26). Verificou-se uma pronunciada retração diametral após 110°C/24h, o que pode ter favorecido a formação de caminhos permeáveis na interface fibra/matriz, permitindo que uma maior quantidade de água fosse liberada dos concretos abaixo de 200°C. Após 250°C/5h, as reações de degradação do PP já se iniciaram (Figura 4.18) e as morfologias dos filamentos foram caracterizadas por fragmentações, devido às variações na estrutura química do aditivo em decomposição, o que justifica o expressivo aumento no nível de permeabilidade das amostras avaliadas.

Normalmente, a degradação térmica de polímeros é estudada em atmosferas inertes. No entanto, o conhecimento acerca da contribuição dos efeitos oxidativos de uma atmosfera reativa na decomposição destes materiais é igualmente importante, principalmente por considerar o impacto do meio oxidante no desempenho e na vida útil dos polímeros em condições mais realísticas para determinadas aplicações [106,107].

O processo de secagem dos refratários ocorre em atmosfera reativa e, dentre as fibras adicionadas, as de PP são as mais vulneráveis à degradação oxidativa sob a influência de elevadas temperaturas, um processo auto-catalítico que ocorre por meio de reações em cadeia via radicais livres que levam à cisão de cadeias e geração de produtos de baixo peso molecular [106,108–110]. Sob este ponto de vista, a contribuição dos efeitos oxidantes foi um aspecto positivo para a melhor atuação destas fibras como aditivos de secagem, uma vez que a taxa de decomposição do polímero aumentou e a temperatura de degradação foi deslocada para faixas mais baixas que aquelas de quando o fenômeno ocorre em ambiente inerte.





## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a função de novos aditivos de secagem comerciais (fibras Emsil-Dry = ED e composto ativo RefPac MiPore 20 = MP), alternativos (lactato de alumínio = LA e lactato de cálcio = LC) e desenvolvidos (fibras poliméricas PLA = ácido poliláctico, EVA = copolímero etileno acetato de vinila, e PCL = policaprolactona), além de fibras PP (polipropileno) não-comerciais, em sistemas refratários densos de alta-alumina contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AB) como ligantes.

De acordo com os resultados obtidos, ED foi um aditivo efetivo para induzir uma adequada otimização no nível de permeabilidade dos concretos ligados com CAC, prevenindo a explosão dos mesmos durante condições severas de aquecimento. No entanto, tais aditivos não promoveram efeitos positivos quando foram adicionados às composições contendo AB, uma vez que a falha estrutural destes materiais, durante testes termogravimétricos, ocorreu antes que o mecanismo de ativação das fibras ED beneficiasse o desempenho dos refratários.

O aditivo MP mostrou-se interessante e versátil para ajustar a microestrutura dos concretos, uma vez que a adição deste composto a ambos os sistemas avaliados (formulações contendo CAC ou AB) resultou em estruturas permeáveis que permitiu uma maior eliminação de vapor de água entre 100-150°C. Tal comportamento foi associado aos efeitos do aditivo na modificação das sequências de hidratação dos ligantes utilizados, as quais suspenderam a precipitação dos usuais hidratos cristalinos e favoreceram a formação de fases gelatinosas que se decompõem em baixas temperaturas. Portanto, MP foi hábil para garantir uma etapa de secagem mais rápida e segura aos concretos refratários. O principal aspecto negativo evidenciado pelo uso deste agente foi a redução da resistência mecânica à verde das amostras, quando comparadas às composições de referência.

Quanto ao uso dos sais orgânicos tipo lactato, o impacto de ambos os aditivos (LA e LC) nos concretos avaliados foram semelhantes, os quais são caracterizados pela redução do pH dos sistemas e conseqüente alteração do mecanismo de hidratação dos ligantes. Estas mudanças promoveram a

geração de um gel que se decompõe em baixas temperaturas ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ), em substituição às fases hidratadas. Como consequência, a cinética de enrijecimento dos monolíticos foi afetada: sendo mais rápida na presença de CAC e lenta em AB. Além disso, os corpos cerâmicos aditivados apresentaram-se menos resistentes e mais porosos. Por outro lado, a adição destes sais promoveu a otimização no nível de permeabilidade dos refratários ligados com CAC, inibindo os efeitos de pressurização mesmo em condições agressivas de aquecimento. No caso dos concretos contendo AB aditivados com LA ou LC, o aumento da resistência à explosão durante o aquecimento só foi possível após a adição de 0,5%-peso de CAC a estas formulações.

A otimização do processo de secagem induzido pela incorporação de fibras poliméricas com baixo ponto de fusão (PP, PLA, EVA ou PCL) foi mais eficaz nos sistemas contendo CAC, com exceção ao uso de PLA, cujo resultado foi associado à obstrução dos acessos permeáveis da microestrutura dos concretos devido à expansão das fibras após a fusão. Considerando os refratários ligados com AB, o ajuste microestrutural promovido pela adição de PLA, EVA e PCL só foi satisfatório na condição moderada de aquecimento ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), não apresentando resistência à explosão a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Adicionalmente, observou-se que os efeitos da atmosfera oxidante e as transformações morfológicas das fibras durante o estágio secagem onde prevalece a ebulição da água ( $110\text{-}300^{\circ}\text{C}$ ) são aspectos favoráveis ao mecanismo de atuação destes aditivos. Por estas razões, as fibras PP conferiram melhor desempenho e versatilidade a ambos os sistemas avaliados (ligados com CAC ou AB), permitindo a retirada de elevadas quantidades de vapor de água, de forma mais rápida e segura, abaixo de  $170^{\circ}\text{C}$ .

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Considerando os efeitos deletérios associados aos defeitos concentradores de tensão e à infiltração de fluidos corrosivos dos concretos refratários, sugere-se a avaliação do impacto das modificações microestruturais no comportamento termo-mecânico e na resistência à corrosão dos sistemas otimizados.
- Processamento e avaliação de fibras de polipropileno reciclado na otimização de secagem de concretos refratários, visando o uso de alternativas sustentáveis.
- Observação das modificações microestruturais por microscopia eletrônica de varredura, com o intuito de extrair novas informações que possam contribuir para a teoria do mecanismo de atuação das fibras poliméricas, tais como o impacto da dilatação térmica dos filamentos na microestrutura do refratário.
- Obtenção de fibras poliméricas a partir de polímeros suscetíveis à oxidação e contendo aditivos pró-oxidantes, a fim de acelerar a degradação destes aditivos em temperaturas tão baixas quanto possível.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEE, W. E.; MOORE, R. E. Evolution of in situ refractories in the 20th century. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1385–1410, 1998.
- [2] MISHRA, R.; NINGTHOUJAM, R. S. High-Temperature Ceramics. In: TYAGI, A. K.; BANERJEE, S. (Eds.). . **Materials Under Extreme Conditions: Recent Trends and Future Prospects**. 1. ed. Elsevier, 2017. p. 377–409.
- [3] ASTM C71. **Standard Terminology Relating to Refractories**American Society for Testing and Materials.
- [4] ISO 836. **Terminology for refractories**International Organization for Standardization.
- [5] ABNT NBR 8826. **Materiais Refratários - Terminologia**.
- [6] KRIETZ, L. Refractory Castables. In: SCHACHT, C. A. (Ed.). . **Refractories Handbook**. 1. ed. CRC Press, 2004. p. 259–285.
- [7] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Fibras poliméricas como aditivos de secagem em diferentes classes de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 52, p. 63–68, 2006.
- [8] LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. **Refractory Castable Engineering**. 1. ed. Alemanha: Göller Verlag GmbH, 2015.
- [9] AKSEL'ROD, L. M. Steelmaking. Use of refractory materials. Correction of trends. Predictions. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 53, n. 2, p. 82–93, 2012.
- [10] LEE, W. E.; DE SÁ, R. G., ZHANG, S. **Challenges and opportunities for the refractory industry - an academic perspective**. India International Congress. **Anais...**Kolkata: 2010

- [11] TOMSU, F.; PALCO, S. Refractory monolithics versus shaped refractory products. **International Ceramic Review**, v. 66, p. 20–23, 2017.
- [12] Statistics. **Journal of the Technical Association of Refractories (Japan)**, v. 39, n. 2, p. 127, 2019.
- [13] OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Hidratação de ligantes na presença de matriz e aditivos. **Cerâmica**, v. 53, p. 240–248, 2007.
- [14] OLIVEIRA, I. R.; GARCIA, J. R.; PANDOLFELLI, V. C. Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, p. 20–28, 2007.
- [15] INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer. **Cerâmica**, v. 45, p. 61–67, 1999.
- [16] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Relação entre permeabilidade e a velocidade de secagem em concretos refratários de alta alumina. **Cerâmica**, v. 48, p. 131–136, 2002.
- [17] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 7, p. 1146–1148, 2003.
- [18] CARDOSO, F. A. et al. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 797–802, 2004.
- [19] RACHER, R. P. et al. **Improvements in workability behavior of calcia-free hydratable alumina binders**. UNITECR 2005. **Anais...Orlando: 2005**
- [20] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Vaporization processes and pressure buildup during dewatering of dense refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 9, p. 1500–1503, 2003.

- [21] SALOMÃO, R. **Fibras poliméricas e a secagem de concretos refratários**. 2005. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos. 2005.
- [22] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Dewatering refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 83, n. 7, p. 9101–9108, 2004.
- [23] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Anti-spalling fibers for refractory castables: A potential application for recycling drinking straws. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 14262–14268, 2020.
- [24] LUZ, A. P. et al. Drying behavior optimization of dense refractory castables by adding a permeability enhancing active compound. **Ceramics International**, v. 45, n. 7A, p. 9048–9060, 2019.
- [25] STUDART, A. R. et al. Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 3135–3143, 2005.
- [26] WÖHRMEYER, C.; AUVRAY, J. M.; ZETTERSTROM, C. **Dry out of dense refractory castables via use of permeability enhancing active compound**. 59th International Colloquium on Refractories. **Anais...Aachen**, Germany: 2016
- [27] HAVRANEK, P. H. Recent developments in abrasion- and explosion-resistant castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 62, n. 2, p. 234–243, 1983.
- [28] PINTO, V. S. et al. Fast drying of high-alumina MgO-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, Part A, p. 11137–11148, 2020.
- [29] AKIYOSHI, M. M. et al. Key properties for the optimization of refractory castable drying. **Refractories Applications and News**, v. 9, n. 4, p. 14–17, 2004.

- [30] GONG, Z. X.; MUJUMDAR, A. S. Review of R&D in drying of refractories. **Drying Technology**, v. 25, n. 12, p. 1917–1925, 2007.
- [31] FEY, K. G. et al. Experimental and numerical investigation of the first heat-up of refractory concrete. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 100, p. 108–125, 2016.
- [32] MOREIRA, M. H. et al. **Practical numerical simulation and experimental setup for speeding up the drying behavior of calcium aluminate cement (CAC)-bonded refractory castables**. UNITECR 2019. **Anais...Yokohama**: 2019
- [33] SARKAR, R. **Refractory technology: Fundamentals and applications**. 1. ed. CRC Press, 2016.
- [34] BANERJEE, S. Properties of refractories. In: SCHACHT, C. A. (Ed.). **Refractories Handbook**. 1. ed. CRC Press, 2004. p. 1–10.
- [35] CARNIGLIA, S. C.; BARNA., G. L. **Handbook of Industrial Refractories Technology. Principles, Types, Properties and Applications**. 1. ed. Noyes Publications, 1992.
- [36] HORCKMANS, L. et al. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 140, p. 297–304, 2019.
- [37] ABNT NBR 10237. **Materiais Refratários - Classificação**, 2014.
- [38] FANG, H.; SMITH, J. D.; PEASLEE, K. D. Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 2, p. 151–169, 1999.
- [39] FUNK, J. E. et al. Review of Packing in Polydisperse Particle Systems. In: **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions**. Springer, 1994. p. 37–57.



- [40] OLIVEIRA, I. R. et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte editorial, 2000.
- [41] ASTM C401. **Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories**, 2012.
- [42] LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.
- [43] MUNIR, Z. A.; TAYLOR, M. A. An investigation of the hydration of calcium aluminate through ultrasonic wave propagation. **Journal of Materials Science**, v. 14, p. 640–646, 1979.
- [44] CARDOSO, F. A. et al. Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2073–2078, 2004.
- [45] OLIVEIRA, I. R. et al. Hydration kinetics of hydratable alumina and calcium aluminate cement. **Journal of the Technical Association of Refractories (Japan)**, v. 28, p. 172–179, 2008.
- [46] IDEKER, J. H. et al. Calcium aluminate cements. In: HEWLETT, P.; LISKA, M. (Eds.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 5. ed. Butterworth-Heinemann, 2019. p. 537–584.
- [47] OLIVEIRA, I. R.; ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C. Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives. **Ceramics International**, v. 35, p. 1545–1552, 2009.
- [48] PARR, C. et al. A review of bond systems for monolithic castable refractories. **Refractories Worldforum**, v. 7, n. 2, p. 63–72, 2015.
- [49] MUNIR, Z. A.; TAYLOR, M. A. Correlation of the phase transformation accompanying the hydration of calcium aluminate with ultrasonic wave behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 14, p. 647–652, 1979.

- [50] PARR, C. et al. **The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables.** TARJ Meeting. **Anais...Ako**, Japão: 2004
- [51] ISMAEL, M. R. et al. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 53, p. 142–146, 2007.
- [52] HONGO, Y.  $\rho$ -Alumina bonded castable refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 9, n. 1, p. 35–38, 1988.
- [53] SALOMÃO, R.; ISMAEL, M. R.; PANDOLFELLI, V. C. Hydraulic binders for refractory castables: Mixing, curing and prying. **Ceramic Forum International**, v. 84, p. E103–E108, 2007.
- [54] MA, W.; BROWN, P. W. Mechanisms of reaction of hydratable aluminas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 453–456, 2004.
- [55] ALCOA TECHNICAL BULLETIN. **Steel plant refractories containing alpha-bond hydratable alumina binders**, 1996.
- [56] SCHERER, G. W. Theory of Drying. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 3–14, 1990.
- [57] REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 1. ed. John Wiley & Sons Inc., 1995.
- [58] DOMICIANO, V. G. et al. Condições de mistura e a permeabilidade de concretos refratários contendo fibras poliméricas. **Cerâmica**, v. 49, p. 251–256, 2003.
- [59] WHITAKER, S. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying. **Advances in Heat Transfer**, v. 13, p. 110–203, 1977.

- [60] MOORE, R. E. et al. **Monolithic dewatering theory testing and practice: new challenges**. Annual Symposium on Refractories. **Anais...**St. Louis Section: 1996
- [61] GITZEN, W. H.; HART, L. D. Explosive spalling of refractory castables bonded with calcium aluminate cement. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 40, n. 8, p. 503–507, 1961.
- [62] ARNOSTI JR., S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Variáveis críticas no processo de secagem de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 45, p. 107–118, 1999.
- [63] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Permeability of fiber-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 81, n. 8, p. 65–68, 2002.
- [64] FINI, D. S. et al. Aluminum lactate role in improving hydration and drying behavior of MgO-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, Part B, p. 17093–17102, 2020.
- [65] DE MELLO INNOCENTINI, M. D.; SEPULVEDA, P.; DOS SANTOS ORTEGA, F. Permeability. In: MICHAEL SCHEFFLER; PAOLO COLOMBO (Eds.). **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. 1. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2006. p. 313–341.
- [66] SALOMÃO, R. et al. Effect of polymeric fibers on refractory castables permeability. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n. 4, p. 51–56, 2002.
- [67] SALOMÃO, R. et al. PSD, polymeric fibers and the permeability of refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n. 10, p. 931–935, 2003.
- [68] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. High-performance drying additives for refractory castables: engineered

- polymeric fibers. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, p. 9101–9106, 2008.
- [69] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. The particle size distribution effect on the drying efficiency of polymeric fibers containing castables. **Ceramics International**, v. 34, p. 173–180, 2008.
- [70] SALOMÃO, R.; ZAMBON, A. M.; PANDOLFELLI, V. C. Polymeric fibers geometry affects refractory castables permeability. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 85, n. 4, p. 9201–9205, 2006.
- [71] SALOMÃO, R. et al. Mixing step and permeability of polymeric fiber-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 83, n. 1, p. 9301–9308, 2004.
- [72] ZEIML, M. et al. How do polypropylene fibers improve the spalling behavior of in-situ concrete? **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 929–942, 2006.
- [73] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Dryout temperature-vapor pressure profile of polymeric fiber containing refractory castables. **Ceramics International**, v. 39, p. 7217–7222, 2013.
- [74] PENG, H.; MYHRE, B. Improvements in drying behavior and explosion resistance of microsilica-gel bonded no-cement castables. **Refractories Worldforum**, v. 9, p. 61–67, 2017.
- [75] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Aluminum containing refractory castables - part I: evaluation of hydrogen gas generation. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n. 6, p. 45–55, 2003.
- [76] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Aluminum containing refractory castables - part II: evaluation of drying performance. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n. 7, p. 1–6, 2003.
- [77] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Aditivos de secagem para concretos refratários: pó de alumínio e fibras

- poliméricas. **Cerâmica**, v. 54, p. 259–267, 2008.
- [78] AUVRAY, J. M. et al. **The impact of permeability for a rapid dry-out of refractory castables**. UNITECR 2015. **Anais...**Viena: 2015
- [79] ZETTERSTRÖM, C. et al. **Enhanced permeability for a rapid dry-out of refractory castables**. UNITECR 2015. **Anais...**Viena: 2015
- [80] ISAAC, C. S.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicações de fibras vegetais na secagem de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 50, p. 109–114, 2004.
- [81] CANON, J. M. et al. **Effect of organic fiber additions on permeability of refractory concrete**. UNITECR 1997. **Anais...**New Orleans: 1997
- [82] FISHER, R. E. Permeability/dehydration behavior of superduty class castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 59, n. 7, p. 702–705, 1980.
- [83] RIBEIRO, C.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Dynamic permeability behavior during drying of refractory castables based on calcium-free alumina binders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 248–250, 2001.
- [84] INNOCENTINI, M. D. M.; PARDO, A. R. F.; PANDOLFELLI, V. C. Modified pressure-decay technique for evaluating the permeability of highly dense refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 1, p. 220–222, 2000.
- [85] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Permeability of fiber-containing refractory castables - part 2. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 81, n. 8, p. 65–68, 2002.
- [86] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Permeability of fiber-containing refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 81, n. 7, p. 34–37, 2002.

- [87] BEZERRA, B. P.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Novel drying additives and their evaluation for self-flowing refractory castables. **Ceramics International**, v. 46, n. 3, p. 3209–3217, 2020.
- [88] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Assessment of mass loss and permeability changes during the dewatering process of refractory castables containing polypropylene fibers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 8, p. 2110–2112, 2002.
- [89] KOGA, Y.; SATO, M.; SEKEGUCHI, M.; IWAMOTO, S. Effects of alumina cement grade and additives on alumina-magnesia castable containing aluminum lactate. **Taikabutsu Overseas**, v. 18, n. 1, p. 43–47, 1997.
- [90] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 52, p. 146–150, 2006.
- [91] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. **Anti-hydration techniques for refractory castables**. UNITECR 2007. **Anais...Dresden: 2007**
- [92] YEH, S. R. et al. **Ways to overcome the preheating explosion of alumina spinel-forming castable**. UNITECR 2015. **Anais...Viena: 2015**
- [93] ELKEM. **Emsil-Dry™: Product Safety Information**, [s.d.].
- [94] PILEGGI, R. G. et al. Desenvolvimento e aplicação de um software que automatiza o processo de combinação de matérias-primas na obtenção de produtos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p. 189–195, 1998.
- [95] PILEGGI, R. G. et al. Novel rheometer for refractory castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 79, p. 54–58, 2000.
- [96] INNOCENTINI, M. D. M. et al. How accurate is Darcy's law for refractories? **American Ceramic Society Bulletin**, v. 78, n. 11, p. 64–68, 1999.

- [97] INNOCENTINI, M. D. M.; PARDO, A. R. F.; PANDOLFELLI, V. C. Influence of air compressibility on the permeability evaluation of refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 6, p. 1536–1538, 2000.
- [98] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Permeability of high-alumina refractory castables based on various hydraulic binders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 6, p. 1517–1521, 2002.
- [99] SALOMÃO, R. et al. Hydratable alumina-bonded suspensions: Evolution of microstructure and physical properties during first heating. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 66, p. 28–37, 2017.
- [100] VAIDYA, S. D.; THAKKAR, N. V. Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and x-ray diffraction technique. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, n. 5, p. 977–986, 2001.
- [101] SALOMÃO, R.; AMARAL, L. F.; PANDOLFELLI, V. C. Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 56, p. 135–140, 2010.
- [102] ŠOUKAL, F. et al. The influence of pH buffers on hydration of hydraulic phases in system CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, p. 629–638, 2016.
- [103] SAKATA, Y.; SHIRAIISHI, S.; OTSUKA, M. Characterization of dehydration and hydration behavior of calcium lactate pentahydrate and its anhydrate. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 46, p. 135–141, 2005.
- [104] OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Concretos refratários preparados com alumina hidratável: efeito dos dispersantes. **Cerâmica**, v. 55, p. 33–39, 2009.
- [105] RUTH, D.; MA, H. On the derivation of the Forchheimer equation by means of the averaging theorem. **Transport in Porous Media**, v. 7, p.

255–264, 1992.

- [106] PETERSON, J. D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, n. 6, p. 775–784, 2001.
- [107] CELINA, M. C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2419–2429, 2013.
- [108] SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 561–584, 2008.
- [109] BOCKHORN, H. et al. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 48, n. 2, p. 93–109, 1999.
- [110] AGNELLI, J.; CHINELATTO, M. Degradação de Polipropileno: Aspectos Teóricos e Recentes Avanços em sua Estabilização. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 2, n. 3, p. 27–31, 1992.