

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO IN SITU DA EVOLUÇÃO DO MÓDULO
ELÁSTICO DE CONCRETOS LIGADOS COM
GEPOLÍMEROS**

VITÓRIA GABRIELI MALIMPENSA

SÃO CARLOS - SP
2023

AVALIAÇÃO IN SITU DA EVOLUÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO DE CONCRETOS LIGADOS COM GEOPOLÍMEROS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Ana Paula da Luz

São Carlos-SP
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Telefones: 16 -3351-8244 e 3351-8246
Endereço eletrônico: demachef@ufscar.br
Rodovia Washington Luís, km 235 – Caixa Postal 676
CEP 13565-905 – São Carlos – SP - Brasil



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Vitoria Gabrieli Malimpensa

RA: 727430

TÍTULO: Avaliação in situ da evolução do módulo elástico de concretos ligados com geopolímeros

ORIENTADOR(A): Profa. Dra. Ana Paula da Luz

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 24/03/2023, 09h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Ana Paula da Luz	10,0	10,0
Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli	10,0	10,0
Média	10,0	10,0

BANCA – ASSINATURAS:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz

Documento assinado digitalmente
gov.br ANA PAULA DA LUZ
Data: 24/03/2023 12:33:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Documento assinado digitalmente
gov.br MARCIO RAYMUNDO MORELLI
Data: 24/03/2023 10:36:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo apoio, atenção, dedicação e sacrifício que fizeram para que eu pudesse realizar meus sonhos.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao meu pai, Antonio Luiz Malimpensa, por todo sacrifício e dedicação para que eu pudesse completar minha graduação. A minha mãe, Angela Maria Malimpensa, por todo apoio e carinho, que me ampararam durante toda a vida.

Ao meu amigo, Luiz Augusto Staffa, que durante todo meu tempo na universidade me apoiou e acreditou no meu potencial.

A minha Orientadora Prof(a). Dr(a). Ana Paula da Luz, por toda a paciência e paixão em transmitir seu conhecimento, não só a mim, mas a todos os seus alunos.

RESUMO

Os concretos refratários pertencem a classe de materiais cerâmicos não conformados, os quais tem por característica serem capazes de suportar elevadas temperaturas, sem que haja significativa mudança em suas características físicas e químicas. Embora seu elevado consumo seja benéfico para a economia nacional, a fabricação desse material é acompanhada de elevados gastos energéticos e de recursos naturais. Além disso, seu descarte também deve ser feito de maneira apropriada, já que pode conter componentes perigosos tanto para o meio ambiente quanto para o homem. Pensando nisso, há um interesse crescente na produção e utilização de ligantes alternativos aos cimentos de aluminato de cálcio (CAC) com o objetivo de se resultar em menor impacto ambiental e ainda obter desempenho adequado destas cerâmicas nas condições de uso a que estas forem expostas. Dentre as opções disponíveis, os geopolímeros tem se destacado por serem obtidos a partir da ativação alcalina de compostos ricos em sílica e alumina (como materiais naturais ou subprodutos/resíduos industriais) e constituírem um aglomerante de baixo impacto ambiental. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar o módulo elástico de concretos refratários ligados com CAC e/ou geopolímeros utilizando a técnica de excitação por impulso e no intervalo de temperatura de 30 a 1100°C. O método utilizado consiste de um ensaio não destrutivo, o qual permitiu acompanhar a evolução do módulo elástico das amostras ao longo de uma curva de aquecimento e resfriamento dos concretos. Ensaio complementares dos concretos (fluidez, resistência mecânica, porosidade e densidade) também foram efetuados visando complementar o entendimento do comportamento dos refratários formulados. Os resultados indicam que os concretos ligados com geopolímero ou com CAC + geopolímero apresentam módulos elásticos pelo menos 50% mais baixos do que concretos ligados apenas com CAC. Além disso, também foi observado que a porosidade dos concretos que contém geopolímero é consideravelmente maior, devido a elevada quantidade de líquido requerida no processamento das composições para se obter composições com comportamento reológico (fluidez vibrada) equivalentes.

Palavras-chave: Geopolímero, Cimento de Aluminato de Cálcio, Módulo Elástico, Técnica de Excitação por Impulso, Concretos Refratários.

ABSTRACT

Refractory castables belong to the class of non-formed ceramic materials, which have the characteristic of being able to withstand high temperatures, without significant changes in their physical and chemical features. Although its high consumption is beneficial for the national economy, the manufacture of this material is accompanied by high energy costs and consumption of natural resources. In addition, the refractory disposal must also be done appropriately, as it may contain components that are dangerous for both the environment and humans. With that in mind, there is a growing interest in the production and use of alternative binders to calcium aluminate cements (CAC) with the aim of resulting in less environmental impact and still obtaining adequate performance of these ceramics under the conditions of use to which they are exposed. Among the available options, geopolymers have stood out because they are obtained from the alkaline activation of compounds rich in silica and alumina (such as natural materials or industrial by-products/waste) and constitute a binder with low environmental impact. In this context, this work aimed to evaluate and compare the elastic modulus of refractory castables bonded with CAC and/or geopolymers using the impulse excitation technique and in the temperature range of 30 to 1100°C. The method used consists of a non-destructive test, which allowed monitoring the evolution of the elastic modulus of the samples along a heating and cooling curve of the specimens. Complementary tests, such as flowability, mechanical strength, porosity and density, were also carried out in order to complement the understanding of the behavior of the formulated refractories. The results indicated that, the castables bonded with geopolymer or with CAC + geopolymer present elastic moduli at least 50% lower than the mixtures bonded only with CAC. In addition, it was also observed that the porosity of geopolymer-bonded castables was considerably higher, due to the greater amount of liquid required in the processing of these compositions to obtain mixtures with equivalent rheological behavior (vibratable flow).

Keyword: Geopolymer, Calcium Aluminate Cement, Elastic Modulus, Impulse Excitation Technique, Refractory Castable.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Esquema ilustrando a microestrutura típica de um concreto refratário.....	5
Figura 2.2 - Diagrama de Fases binário CaO-Al ₂ O ₃	8
Figura 2.3 - Equações gerais que representam as reações de geração de hidratos para as principais fases dos cimentos de aluminato de cálcio. (C = CaO, A = Al ₂ O ₃ , H = H ₂ O).....	10
Figura 2.4 - Aplicação de quatro ciclos de 1500°C para consolidação de microestrutura de um concreto com baixo teor de cimento.....	12
Figura 2.5 - Variação do Módulo de Elasticidade com a Temperatura para Corpos de Prova de BTC com e sem Resina de Al ₂ O ₃	13
Figura 2.6 - Classificação dos materiais ativados alcalinamente e comparação com ligantes a base de cimento.....	14
Figura 2.7 - Possíveis aplicações dos materiais geopoliméricos.....	15
Figura 2.8 - Ilustração do processo de geopolimerização: (a) reorganização do aluminossilicato, (b) formação do gel a partir da condensação de oligômeros, e (c) polimerização.....	16
Figura 3.1 - Esquema básico do posicionamento da amostra.....	23
Figura 4.1 - (a) Porosidade aparente e (b) densidade aparente dos concretos ligados com CAC e/ou geopolímeros após cura (40°C) ou queima (400-1250°C).....	26
Figura 4.2 - Módulo de ruptura em função da temperatura de queima de concretos ligados com CAC e/ou geopolímeros.....	28
Figura 4.3 - Módulo elástico em função da temperatura de concretos ligados com CAC e/ou geopolímeros.....	29
Figura 4.4 - Módulo elástico em função da temperatura, em diferentes escalas, para os concretos: (a) AT-4CAC, (b) AT-4G, (c) AT-2.7CAC-1.3G e (d) AT-1.3CAC-2.7G.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Intervalos de composição para cimentos de aluminato de cálcio (%p)....	9
Tabela 3.1 - Composições dos concretos refratários avaliados neste estudo.....	19
Tabela 4.1 - resultados testes de fluidez para concretos ligados com CAC e/ou geopolímeros.....	25

LISTA DE ABREVIATURAS/SIGLAS

MME	Ministério de Minas e Energia
IBS	Instituto Brasileiro de Siderurgia
CAC	Cimento de Aluminato de Cálcio
ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
Ea	Energia de Ativação
BTC	Baixo teor de cimento
E	Módulo Elástico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 MATERIAIS REFRAATÓRIOS	3
2.2 CONCRETOS REFRAATÓRIOS	4
2.3 LIGANTES PARA CONCRETOS REFRAATÓRIOS	6
2.4 CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO (CAC)	6
2.4 GEOPOLÍMEROS	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 MATERIAIS SELECIONADOS E FORMULAÇÕES DOS CONCRETOS AVALIADOS	19
3.2 PROCESSAMENTO DOS CONCRETOS	20
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS	21
3.3.1 Fluidiez	21
3.3.2 Resistencia à Flexão	21
3.3.3 Porosidade aparente e densidade aparente	22
3.3.4 Medida in situ do módulo elástico via técnica de excitação por impulso	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 FLUIDEZ	25
4.2 POROSIDADE APARENTE E DENSIDADE APARENTE	25
4.3 RESISTENCIA À FLEXÃO	27
4.4. MEDIDAS IN SITU DO MÓDULO ELÁSTICO VIA TÉCNICA DE EXCITAÇÃO POR IMPULSO	28
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	33
7 REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas refratárias são materiais comumente utilizados em aplicações que operam seus equipamentos em altas temperaturas, podendo estes serem usados como revestimentos de fornos, peças e componentes estruturais de equipamentos, entre outros [1]. Em geral, os setores industriais que mais consomem esse tipo de material são a indústria siderúrgica, de vidros, de cimento e a petroquímica.

Destaca-se que, segundo o Ministério de Minas e Energia - MME, a projeção de consumo brasileiro de refratários avançará de um patamar de 490 mil toneladas produzidas em 2008 para alcançar 1 milhão de toneladas em 2030. Essa estimativa de crescimento está associada as previsões do Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS), as quais afirmam que a produção de aço no Brasil crescerá cerca de 4% ao ano até 2030. Além disso, a produção de cimento brasileiro também tem um peso muito forte no consumo de refratários, sendo estimado um crescimento anual de consumo deste produto de aproximadamente 2,5% per capita nos próximos anos [2-4].

Embora seja positivo o aumento da produção de materiais refratários para a economia nacional, a fabricação destes produtos requer alguns cuidados devido ao elevado consumo energético e de recursos naturais. Além disso, a etapa de descarte destas cerâmicas, que geralmente é feito em aterros sanitários, precisa ser efetuada de maneira criteriosa em virtude da composição química destes produtos e da possibilidade de alguns deles conter componentes perigosos ao meio ambiente e a saúde.

Dentre os componentes dos concretos refratários, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) tem um papel fundamental como ligante, proporcionando facilidade de aplicação e a obtenção de composições com elevada resistência mecânica a verde em um curto intervalo de tempo. No entanto, a fabricação deste material envolve a extração e consumo do calcário (o qual se decompõe durante a etapa de calcinação e libera elevados teores de CO₂ para o ambiente) e consumo energético acentuado (altas temperaturas são requeridas nas etapas de calcinação das matérias-primas e na formação do clínquer). Neste sentido, Zhang et al. (2014) relatou que uma potencial escassez futura em matérias-primas de baixo custo é o principal aspecto a ser considerado em relação a indústria do cimento e do concreto. Além disso, existe

também um crescimento na demanda de ligantes com melhores performances no quesito resistência mecânica e durabilidade, além da necessidade de novas tecnologias que reutilizam resíduos visando minimizar riscos ao ambiente e à saúde [6].

Neste sentido, novos esforços estão sendo realizados na busca por ligantes alternativos ao cimento de aluminato de cálcio. Os geopolímeros são materiais com propriedades cimentícias, com grande potencial tecnológico por aceitarem em sua formulação matérias-primas naturais ou subprodutos industriais de diversas fontes (como resíduos do beneficiamento do caulim, resíduos da serragem do granito e resíduos de vidro), desde que os resíduos sejam ricos em aluminossilicatos amorfos ou semicristalinos [7]. Além disso, estes ligantes apresentam elevado desempenho mecânico nas primeiras idades, resistência ao fogo e a ácidos, a ciclos de gelo e degelo, estabilidade dimensional, excelente aderência aos agregados, baixo calor de hidratação e resistência a ataques químicos [8, 9].

Apesar dos recentes e importantes avanços no entendimento da atuação dos geopolímeros quando adicionados a composições refratárias, poucos estudos são voltados ao entendimento das transformações de fases e propriedades destes materiais em altas temperaturas. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo investigar a evolução in situ do módulo elástico de concretos aluminosos ligados com CAC e/ou geopolímeros. Para isso, foi utilizada a técnica de excitação por impulso, onde através de um impulso mecânico, não destrutivo, é possível medir o módulo elástico do material ao longo de uma curva de aquecimento e com isso estimar o seu comportamento quando submetido a condições de serviço.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MATERIAIS REFRACTÁRIOS

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM), os materiais refratários são aqueles que possuem elevado ponto de fusão e, quando expostos a elevadas temperaturas, mantêm as suas características físicas e químicas sem se deformar. Em outras palavras, são materiais que quando submetidos a elevadas temperaturas suportam diferentes níveis de tensão e deformação mecânica e térmica, corrosão e erosão por sólidos, líquidos e gases, além de difusão gasosa e abrasão mecânica [10].

Os materiais refratários são utilizados desde a descoberta do fogo, inicialmente para fabricação de ferramentas a partir do amolecimento de metais em cadinhos de rocha. Com o tempo e domínio do fogo logo se descobriu que a queima de determinados materiais, como por exemplo a argila, permitia a obtenção de estruturas mais estáveis e com maior resistência mecânica e, a partir disso, se dá início a história e evolução dessa classe de materiais.

Os refratários como conhecemos hoje começaram a ser desenvolvidos com a Revolução Industrial nos séculos 18 e 19. Depois de ter seu início na Inglaterra, a Revolução Industrial se expandiu para outros países europeus e, como resultado dessa expansão, surgiram muitas novas indústrias que utilizavam fornos como suas principais instalações de produção. Por esse motivo, vários fornos industriais foram inventados e aplicados estimulando o avanço da tecnologia de materiais refratários [11].

A indústria siderúrgica, especificamente, foi a principal responsável por esse avanço tecnológico, pois o desenvolvimento de novos tipos de fornos para a produção do metal, desde altos-fornos alimentados a coque até fornos a arco elétrico, levou a formulação de novos tipos de refratários para diferentes aplicações [11].

Devido as suas importantes e diferenciadas propriedades, os materiais refratários são vistos como a “coluna vertebral” da indústria por serem essencialmente necessários para apoiar a produção de todos os produtos básicos e manufaturados em altas temperaturas, como ferro e aço, alumínio, cobre, cimento, vidro, químicos e

petroquímicos, cerâmicas entre outros.

A grande variedade de processamentos em altas temperaturas nos vários ramos da indústria demanda ainda a disponibilidade de materiais refratários que sejam capazes de atender diversas condições de serviço. Por esta razão, existem vários grupos/classes de refratários, os quais podem ser classificados de acordo com os seguintes critérios descritos na ABNT NBR 10237:2014: forma, processo de fabricação, processo de conformação, natureza química e mineralógica dos seus constituintes e grau de porosidade. Quanto a forma física final, os refratários são classificados como: (i) conformados, ou seja, com formatos definidos e padronizados, como por exemplo os tijolos; ou (ii) não conformados (monolíticos), que não apresentam forma definida, como no caso dos concretos e argamassas [12].

2.2 CONCRETOS REFRATÁRIOS

Os concretos refratários se enquadram na classe dos materiais monolíticos juntamente com as argamassas, massas de injeção, materiais plásticos, de socagem e de projeção. Eles podem ser constituídos por um conjunto de grãos grosseiros (agregados) envolvidos em uma matriz (partículas finas, $d < 100 \mu\text{m}$), cuja função é garantir a coesão do sistema, a sua lubrificação e a movimentação dos agregados [12]. A proporção de cada componente varia para cada composição de concreto, com a finalidade de atingir as características e propriedades físicas e químicas desejadas para a aplicação [10]. A Figura 2.1 ilustra a distribuição destes componentes e a microestrutura típica de um concreto.

Segundo Raad [13], os agregados são materiais inertes a reações químicas complexas com a água, sendo normalmente utilizados como material de enchimento, ou seja, representam grande parte do volume total do concreto. São partículas que variam de 20 mm a 300 μm , a escolha dos tamanhos e suas proporções é feita para atingir o empacotamento de partículas desejado. Os materiais mais utilizados para esta função são: chamote (argila calcinada), aluminas, magnésia, espinélio, escórias de alto forno e agregados reciclados (tijolos refratários britados). A influência deles nos concretos depende de suas características, tais como: granulometria, textura superficial, formato, porosidade, resistência e presença de impurezas [14, 10].

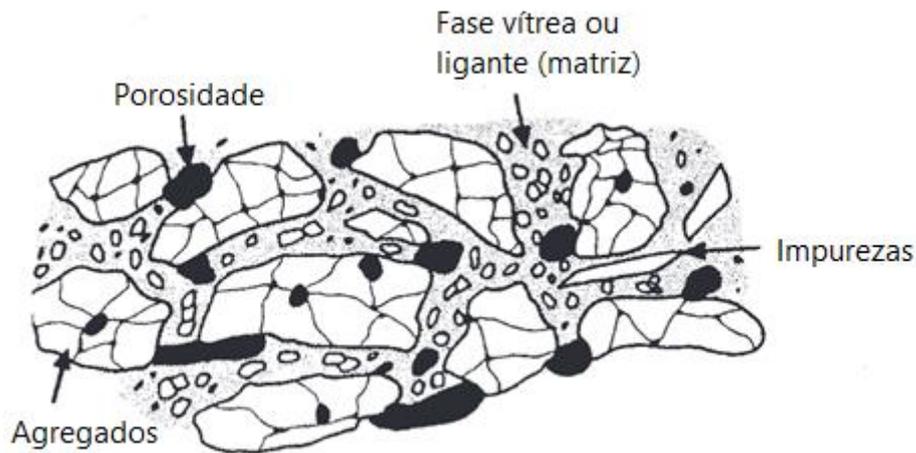


Figura 2.1: Esquema ilustrando a microestrutura típica de um concreto refratário [15].

Já a matriz do concreto é composta por partículas finas, agentes ligantes, aditivos químicos e água. A função dela é preencher os espaços vazios entre os agregados de modo a otimizar o empacotamento do material e aumentar a sua densidade. Além disso, após a queima, estes componentes finos formam uma fase ligante que geralmente é responsável pela resistência mecânica do refratário.

O volume da matriz deve ser suficiente para conferir fluidez adequada ao concreto, quando este está em seu estado fresco, mas não exagerada a ponto de comprometer a resistência química e mecânica do concreto, uma vez que a matriz é caracteristicamente mais susceptível ao ataque químico e a danos estruturais [12].

Os aditivos que são acrescentados à mistura têm ainda a função de otimizar o desempenho dos concretos, de modo a influenciar as características de processamento, como estado de dispersão das partículas, homogeneidade, plasticidade, propriedades reológicas, comportamento de pega e consumo de água [14].

Os concretos refratários apresentam algumas vantagens com relação aos tijolos refratários, são elas:

- Produção mais rápida e de menor gasto energético, já que dispensam a etapa de conformação e queima prévia;
- Grande flexibilidade de design, ou seja, pode ser utilizado em estruturas

bastante complexas;

- Fácil instalação e manutenção;
- Menor custo com mão de obra;
- Ausência de juntas, o que torna o material mais resistente por eliminar pontos vulneráveis da estrutura [16].

2.3 LIGANTES PARA CONCRETOS REFRAATÁRIOS

Dentre os componentes da matriz dos refratários, os ligantes desempenham o papel de proporcionar a coesão da mistura e resistência mecânica a verde adequada para o manuseio das peças produzidas. O desenvolvimento dos concretos refratários se relaciona diretamente com a evolução e descoberta de ligantes que permitam a otimização da aplicação e do desempenho destes materiais quando colocados em serviço.

Dentre as opções disponíveis, o cimento de aluminato de cálcio (CAC), a alumina hidratável e a sílica coloidal são as opções mais amplamente utilizadas [16]. O CAC se destaca como o material mais tradicional e de uso comum em refratários monolíticos ou conformados, porém grandes esforços vêm sendo realizados no sentido do desenvolvimento de ligantes alternativos, como os geopolímeros. A seguir, será dado destaque no texto a descrição das características, processo de fabricação/síntese e propriedades do CAC e de geopolímeros, visto que estes são os materiais explorados neste trabalho.

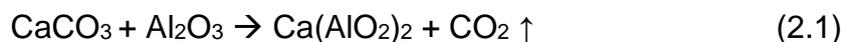
2.4 CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO (CAC)

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é um ligante hidráulico, o qual possui a habilidade de reagir com a água, formando fases hidratadas que, quando precipitadas na microestrutura dos refratários, promoverão a coesão do corpo cerâmico. Este é o agente ligante mais utilizado em aplicações industriais, devido a sua grande disponibilidade, baixo custo, capacidade de conferir alta resistência mecânica a verde e resistência ao ataque de agentes agressivos [17].

O CAC pode ser produzido através da fusão de uma mistura de Al_2O_3 e $CaCO_3$,

ou através de um processo de calcinação dessa mesma mistura em temperaturas que variam entre 1315 e 1425°C, sendo este último o processo mais viável para a obtenção de CACs com composições mais reprodutíveis, uniformes e de maior pureza [17, 18]. O Clínquer ou Sínter obtido nesse processo é moído em moinhos de bolas até alcançar a granulometria desejada, com ou sem o uso de aditivos. A granulometria final do produto é um aspecto muito importante já que afeta o processo de hidratação do cimento quando em contato com a água, devido a mudanças na reatividade do material [18].

De forma geral, a formação do CAC pode ser descrita por meio da seguinte reação química:



Apesar da simplicidade da reação química descrita acima, a formação do cimento ocorre de uma maneira complexa. Durante os processos de fusão e sinterização, as matérias-primas reagem dando origem a fases ricas em alumina conforme a temperatura do forno aumenta. Nesse processo a quantidade e o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio formado irá depender da razão entre CaO e Al₂O₃ na mistura, da temperatura alcançada e do procedimento de resfriamento do material obtido. O resfriamento interfere no tipo de fase cristalina que será formada uma vez que, dependendo do gradiente de temperatura, a cristalização ocorre em maior ou menor grau. O diagrama de fases mostrado na Figura 2.2, prevê as quantidades e os tipos de fases de aluminato de cálcio formadas durante esse processo [17, 18].

Sílica, óxido de ferro, titânia e álcalis (geralmente derivados das matérias-primas iniciais) podem afetar os compostos reativos do clínquer formados no processo de sinterização e, conseqüentemente o desempenho final do cimento. Altas quantidades de SiO₂ e TiO₂, por exemplo, podem levar a formação de fases não hidratáveis como a gehlenita (C₂AS, onde C = CaO, A = Al₂O₃ e S = SiO₂) e o titanato de cálcio (CT, onde T = TiO₂). Por outro lado, a presença de ferritas induzem a geração de fases com baixo ou nenhum tempo de pega, C₄AF e C₂F, respectivamente, onde F = Fe₂O₃. Portanto, a presença de impurezas no clínquer reduz a quantidade de aluminato de cálcio disponível para a hidratação adequada do cimento, influenciando o tempo de amassamento e a resistência mecânica a verde do

material [18].

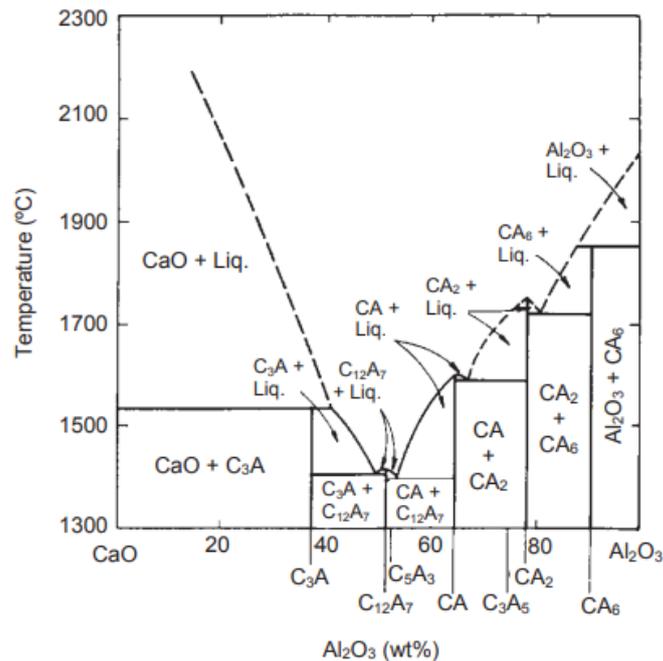


Figura 2.2 – Diagrama de fases binário CaO-Al₂O₃ [18]

A Tabela 2.1 mostra as faixas de composição de diferentes tipos de CAC, sendo que as composições com média e alta quantidades de Al₂O₃ são comumente empregadas como ligantes de concretos refratários.

Apesar do grande número de fases possíveis de serem formadas, os cimentos comerciais são constituídos geralmente por três fases principais, as quais são responsáveis pelo processo de pega hidráulica: a fase estequiométrica CA, que constitui cerca de 40 a 70%-p do cimento; a fase CA₂, que é a segunda em proporção (>25%-p); e a fase C₁₂A₇ presente em quantidades entre 1 e 10%-p [19].

A ação ligante do cimento decorre da hidratação de suas partículas quando em contato com água. Este processo envolve três etapas distintas: (i) dissolução das partículas anidras do CAC, (ii) nucleação e (iii) precipitação das fases hidratadas.

- (i) **Dissolução:** Tão logo as partículas de cimento entram em contato com a água, fases anidras de aluminato de cálcio (CaO.Al₂O₃ e CaO.2Al₂O₃) começam a se dissociar e liberar íons cálcio (Ca²⁺) e tetra hidróxido aluminato (Al(OH)₄⁻) no meio líquido. O processo de dissolução ocorre até que a concentração desses íons na solução aquosa alcance um certo nível de saturação [20].

Tabela 2.1: Intervalos de composição para cimentos de aluminato de cálcio (%-peso) [18]

CLASSE	AL ₂ O ₃	CAO	SIO ₂	FE ₂ O ₃ + FEO	TIO ₂	MGO	NA ₂ O	K ₂ O
BAIXA ALUMINA	36-42	36-42	3-8	12-20	<2	~1	~0,1	~0,15
BAIXA ALUMINA, BAIXO FERRO	48-60	36-42	3-8	1-3	<2	~0,1	~0,1	~0,05
MÉDIA ALUMINA	65-75	25-35	<0,5	<0,5	<0,05	~0,1	<0,3	~0,05
ALTA ALUMINA	≥80	<20	<0,2	<0,2	<0,05	<0,1	<0,2	~0,05

(ii) Nucleação: Durante o processo de nucleação, íons Ca²⁺ e Al³⁺, assim como as moléculas de água estão em constante movimento e a frequência de colisão entre elas aumenta com a temperatura e a sua concentração. Desta forma as ligações entre elas ocorrem de forma aleatória, sendo formadas e rompidas constantemente. Em algum momento um conjunto de espécies pode permanecer unido por um tempo maior que o médio, permitindo assim o aumento de seu tamanho por meio da ligação de outras espécies. Ao atingir um determinado tamanho crítico verifica-se a formação de um núcleo estável, quando isso acontece a energia de ativação, E_a, para esse processo é vencida, sendo que quanto maior a E_a mais lenta é a cinética para um determinado processo [18, 19].

(iii) Precipitação: A partir da formação dos primeiros núcleos estáveis, a velocidade de precipitação passa a não ser mais limitada pela E_a, já que agora os núcleos já estão formados. Desta forma, os núcleos formados crescem rapidamente retirando os íons Ca²⁺ e Al(OH)₄⁻ da solução, favorecendo a dissolução das partículas de cimento, e a precipitação dos hidratos.

A composição de fase do CAC, a temperatura de cura e o tempo, assim como o

teor de água em suspensão são alguns dos principais parâmetros que afetam a formação dos hidratos. A Figura 2.3 mostra a quantidade de moles de água (H = H₂O) necessários para induzir a hidratação de CA e CA₂, onde o aumento do tempo e da temperatura favorecem a formação de fases estáveis e menos solúveis, C₃AH₆ e AH₃. A razão molar entre CaO e Al₂O₃ do cimento define qual o tipo de composto (CAH₁₀, C₂AH₈, C₄AH_x com x= 7, 11, 12 ou 19, C₃AH₆ e AH₃ gel/cristalino) prevalece em determinada temperatura [18].

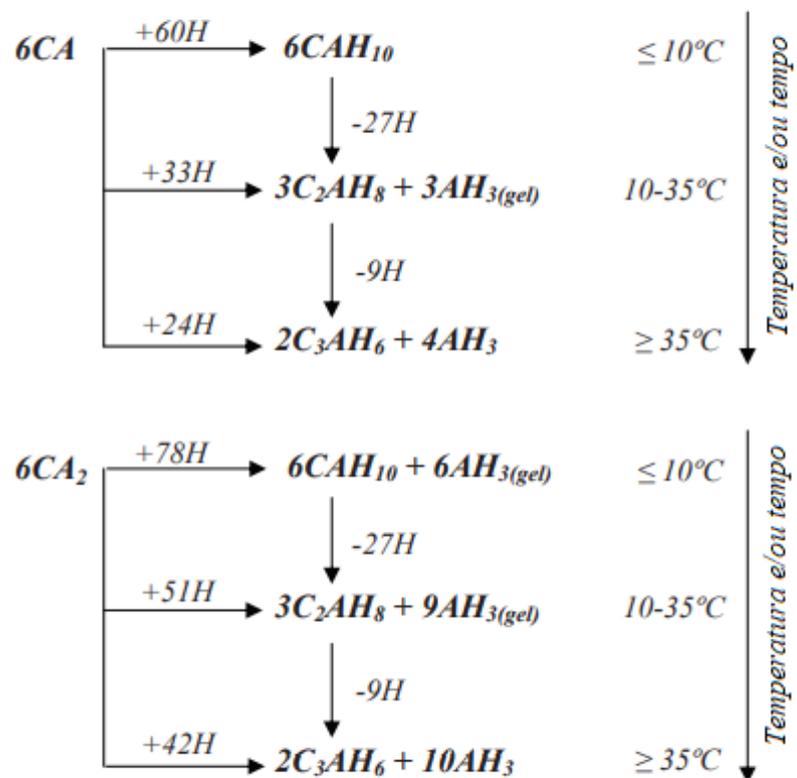


Figura 2.3 – Equações gerais que representam as reações de geração de hidratos para as principais fases dos cimentos de aluminato de cálcio. (C = CaO, A = Al₂O₃, H = H₂O) [18].

Segundo a imagem acima, o hidrato CAH₁₀ se forma no início da precipitação, sendo o produto majoritário quando a cura é realizada em baixas temperaturas e com teor suficiente de água. Também é o hidrato menos denso e o segundo mais solúvel. Já o hidrato C₂AH₈ se forma em temperaturas entre 10-35°C, possui um valor intermediário de densidade e é o terceiro mais solúvel. O C₃AH₆ é o hidrato formado majoritariamente em temperaturas maiores que 35 °C ou na presença de teores

reduzidos de água, é o hidrato mais denso e o menos solúvel. E, por fim, temos o hidrato AH_3 ele é o mais solúvel entre os quatro. Este hidrato forma-se em toda a faixa de temperatura e teores de água, embora o aumento da temperatura e o passar do tempo possa modificar sua estrutura, de amorfa para cristalina. Nesta mudança de estrutura o AH_3 sofre uma diminuição de solubilidade e um aumento de densidade [19].

Apesar de ser amplamente utilizado, o CAC é um ligante limitado devido ao seu alto teor de CaO . Isto porque, quando este ligante está contido em composições que apresentem sílica como matéria-prima inicial, fases de baixo ponto de fusão são formadas durante o aquecimento (anortita e gehlenita), prejudicando o desempenho dos refratários em altas temperaturas. Além disso, os refratários ligados com CAC apresentam baixa permeabilidade após a ligação hidráulica, o que gera a necessidade de um longo tempo de secagem para que a água possa ser liberada da estrutura sem risco de explosão em temperaturas intermediárias. Além disso, a quebra das ligações hidráulicas, como resultado da desidratação, normalmente leva a um aumento de porosidade do material, o que resulta em uma diminuição de sua resistência mecânica nestas condições [21, 12].

Para acompanhar todas essas características dos concretos ligados com CAC quando submetidos a condições de serviço, a técnica de excitação por impulso se mostra muito eficaz, já que com ela é possível observar todas as mudanças sofridas pelo concreto ao longo de uma rampa de aquecimento, sem a necessidade um número elevado de amostras, por esta se tratar de um ensaio não destrutivo. Essa técnica consiste em excitar o corpo de prova com um leve impulso mecânico e em calcular os módulos de elasticidade a partir das frequências naturais de vibração do material, que dependem da massa, das dimensões e da geometria da amostra utilizada no ensaio.

No trabalho de Alves [22] foi utilizado este método para acompanhar a consolidação da microestrutura de um concreto aluminoso com baixo teor de cimento quando submetido a quatro ciclos de aquecimento e resfriamento. Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na Figura 2.4.

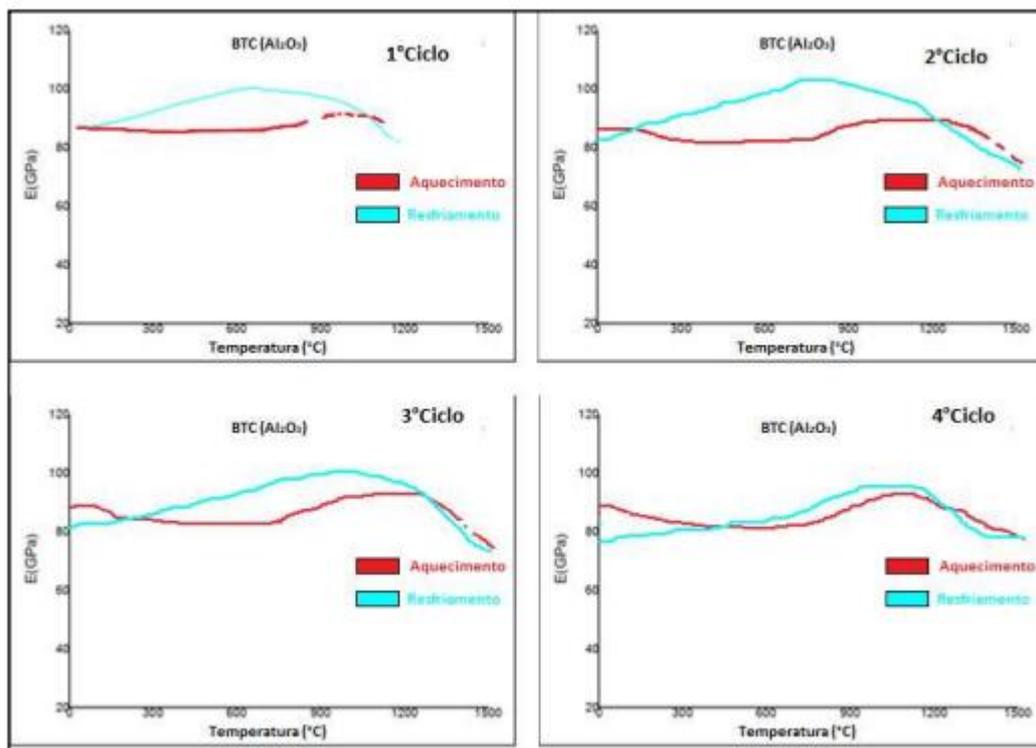


Figura 2.4: Aplicação de quatro ciclos de aquecimento/resfriamento até 1500°C para a consolidação de microestrutura de um concreto com baixo teor de cimento [22].

É possível notar que após o quarto ciclo de aquecimento/resfriamento da amostra houve a estabilização da microestrutura do material. Este autor ainda analisou a diferença nas curvas do módulo elástico em função da temperatura de concretos de baixo teor de cimento com e sem a adição de uma resina polimérica aquosa de Al_2O_3 , produzida pelo método Pechini. A Figura 2.5 indica que, neste caso, a área entre a curva de aquecimento e resfriamento, vermelha e azul respectivamente, para a amostra ligada com água é maior do que para aquela contendo a resina de Al_2O_3 . Esse fenômeno indica uma menor estabilidade químico/mineralógica e microestrutural da primeira composição. Além disso, a queda do módulo elástico em alta temperatura também indica a formação de fase líquida no refratário em questão [22].

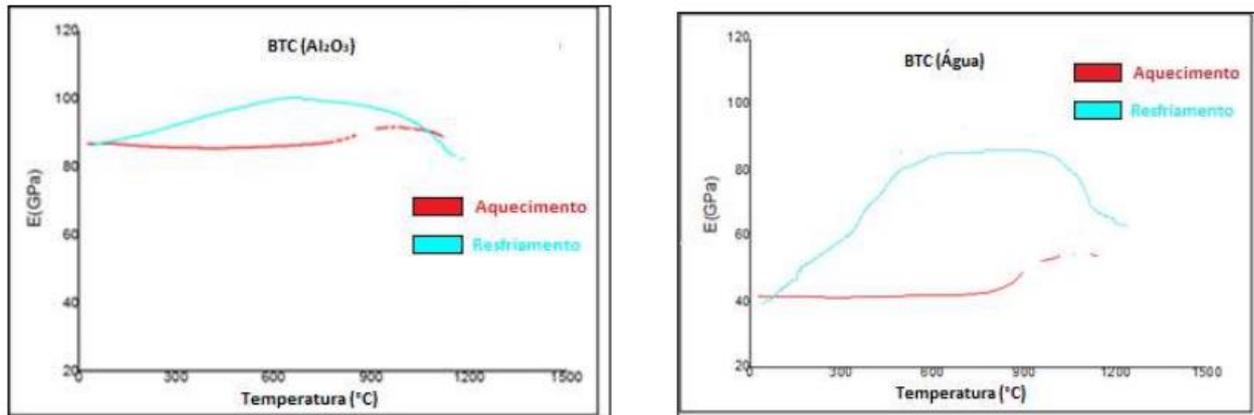


Figura 2.5: Variação do Módulo de Elasticidade com a temperatura para corpos de prova de refratários com baixo teor de cimento (BTC) e com e sem a adição de resina de Al₂O₃ [22].

2.4 GEOPOLÍMEROS

Os geopolímeros, também conhecidos como polímeros inorgânicos, fazem parte de uma nova geração de materiais cimentícios inorgânicos que são resultantes da reação de aluminossilicatos (precursores) com uma solução alcalina (solução ativadora) [13]. O termo geopolímero foi utilizado pois esse material é constituído principalmente por óxidos de alumínio e de silício, que são os principais constituintes da crosta terrestre, derivando assim o prefixo “geo”. O sufixo “polímero” se refere ao processo ocorrido no material durante sua síntese: a polimerização. Estes ligantes podem ser fabricados com qualquer material ou resíduo que apresente uma quantidade adequada de silício e alumínio semicristalinos ou amorfos [23].

A ativação alcalina ou álcali-ativação nada mais é do que a formação de ligantes por meio da mistura de materiais ricos em sílica, alumina e/ou cálcio (metacaulim, sílica ativa, escória de alto forno, cinza volante ou cinzas do bagaço de cana, por exemplo) com soluções alcalinas (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, silicatos, entre outros). Há diversas nomenclaturas relativas aos materiais ativados alcalinamente, tais como: cerâmica alcalina, cimento ativado alcalinamente, concreto de polímero inorgânico, geocimento, geopolímero, entre outros [24, 25]. A Figura 2.6 ilustra a classificação dos materiais ativados alcalinamente e demonstra as diferenças entre estes e os sistemas cimentícios tradicionais (cimento Portland, a base de

sulfoaluminato de cálcio e aluminato de cálcio).

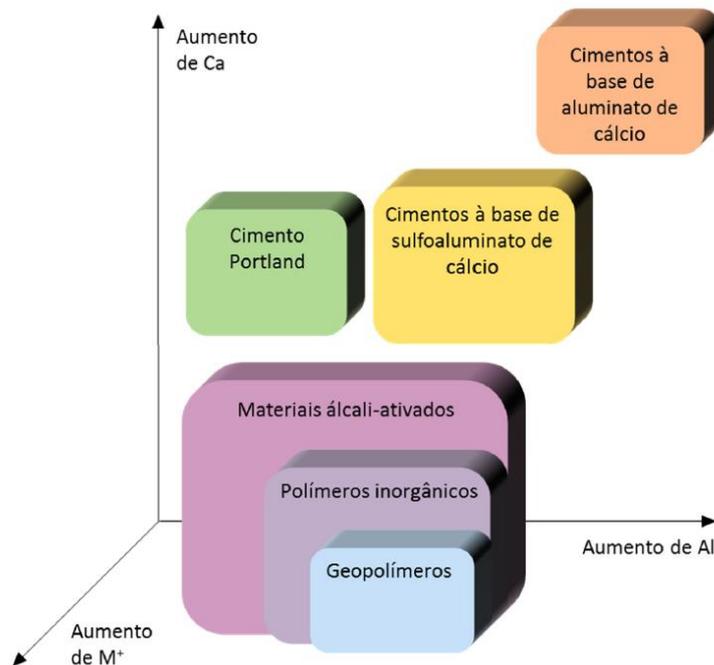


Figura 2.6: Classificação dos materiais ativados alcalinamente e comparação com ligantes a base de cimento [Adaptado de 26-28].

Os geopolímeros possuem boas propriedades quando comparados ao cimento Portland, como por exemplo baixa retração de secagem, resistência ao ataque químico, resistência mecânica elevada, baixa porosidade e absorção de água, baixa emissão de gases tóxicos quando submetidos a altas temperaturas, além de alta durabilidade [29]. Além disso, diversos precursores aluminossilicatos podem ser utilizados para a produção dos geopolímeros e eles se diferem em termos de viabilidade, reatividade e custo ao redor do mundo. Essa variabilidade significa que essa classe de material é muito versátil e localmente adaptável, tornando-o provavelmente um componente-chave para ser empregado em muitas aplicações. A Figura 2.7 evidencia as possíveis utilizações dos materiais geopoliméricos.

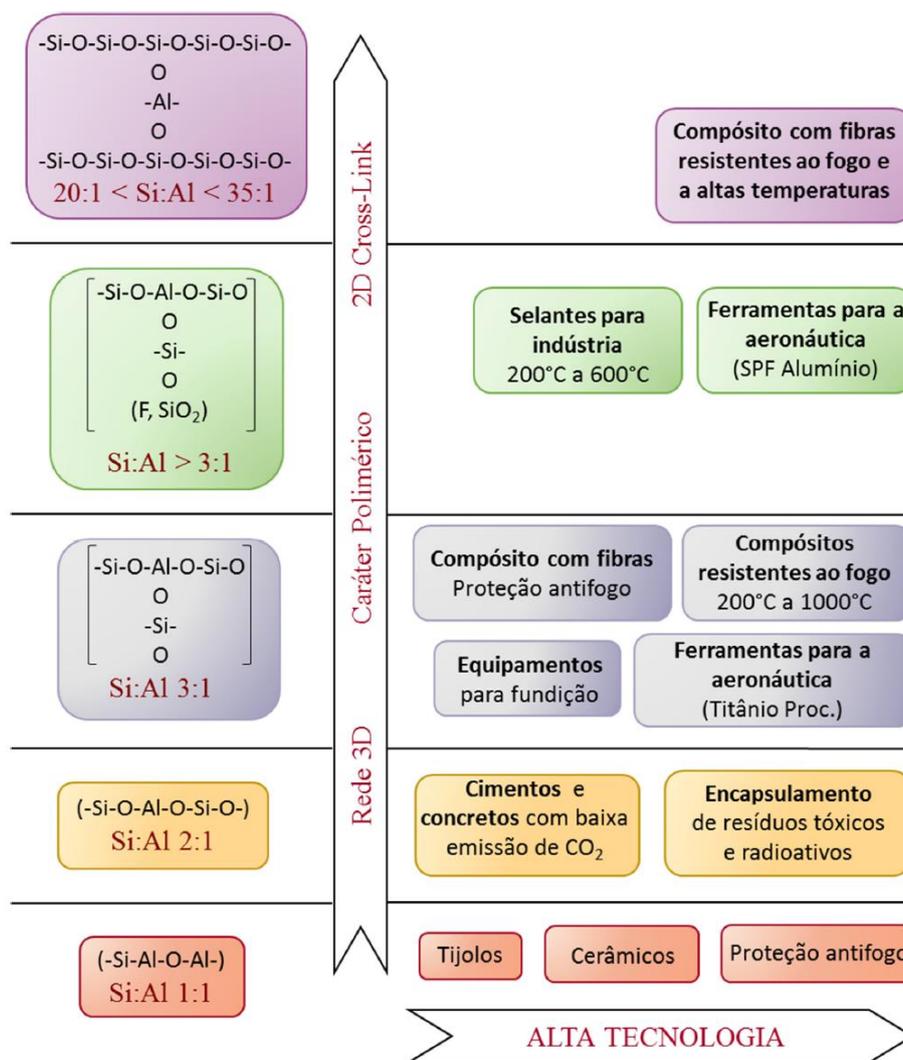


Figura 2.7: Possíveis aplicações dos materiais geopoliméricos (adaptado de [30]).

O processo de polimerização desses materiais envolve a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais contendo Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O. Por este motivo, a razão Si/Al é a principal variável no processo de geopolimerização e o controle do avanço das reações deve ser feito pela escolha das condições de síntese, incluindo parâmetros como temperatura, pressão e composição (razões molares) do geopolímero [31].

A geopolimerização é um processo complexo que acontece em três etapas essenciais: (i) dissolução, onde há geração de espécies reativas através do processo de ativação alcalina que consiste na dissolução de fases amorfas (por exemplo, aluminossilicatos) para produzir sílica e alumina reativa, (ii) difusão ou transporte do complexo de Al³⁺ e Si⁴⁺ dissolvido na solução alcalina da superfície para o interior da

partícula que resulta na formação da fase gel, e (iii) a solidificação que é a fase de endurecimento do gel onde, ocorre o processo de policondensação, levando à formação de polímeros amorfos ou semicristalinos de aluminossilicatos. [20]. A Figura 2.8 ilustra as etapas do processo de geopolimerização.

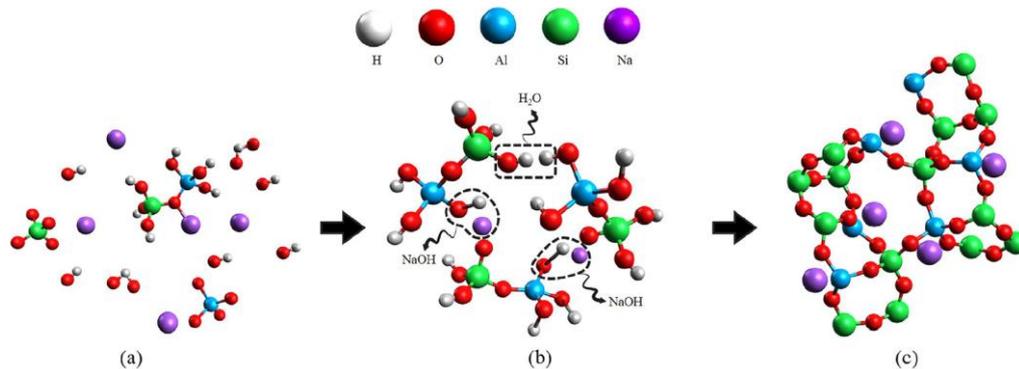
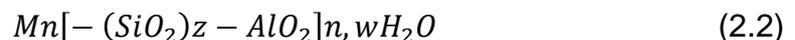


Figura 2.8 – Ilustração do processo de geopolimerização: (a) reorganização do aluminossilicato, (b) formação do gel a partir da condensação de oligômeros, e (c) polimerização [32].

Davidovits [33] propôs um modelo estrutural do processo de geopolimerização, sendo descrito que a fórmula empírica destes materiais consiste em:



onde, z é 1, 2 ou 3, M é um íon positivo ($M = Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^{2+}, H_3O^+$), n é o grau de policondensação e w possui um valor em torno de 7. O fato de o alumínio apresentar coordenação IV em relação ao oxigênio cria uma carga negativa em desequilíbrio e, portanto, a presença de cátions metálicos (por exemplo, K^+, Na^+, Ca^{2+}) ocupando posições da estrutura é essencial para neutralizar esse excesso de carga negativa [33]. Quando z é dois, o composto formado é chamado poli-siloxo-sialato. Quando M é sódio ou sódio e potássio, o polímero é chamado poli-siloxo-sialato de sódio ou de sódio e potássio.

Vários estudos voltados para a avaliação de compósitos contendo matrizes geopoliméricas foram conduzidos nos últimos anos, tendo como objetivo as aplicações destes materiais em concretos e argamassas da área civil [34–37], como produtos resistentes ao fogo [38–40] refratários para a indústria do vidro [10], isolantes térmicos [42–44], e outras aplicações [45]. Entretanto, são poucos os

estudos que reportam o desempenho dos geopolímeros em altas temperaturas e em nenhum deles foi proposto o uso da técnica de excitação por impulso para avaliar o comportamento do módulo elástico (E) destes materiais durante aquecimento e resfriamento. Desta forma, este trabalho visa contribuir para o entendimento do comportamento de concretos refratários ligados com geopolímeros, explorando o uso de medidas in situ de E destes materiais em função da temperatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS SELECIONADOS E FORMULAÇÕES DOS CONCRETOS AVALIADOS

Neste trabalho foram formulados e avaliados concretos refratários vibrados contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC), geopolímero ou a mistura deles como ligante (Tabela 3.1). Aplicou-se o modelo de empacotamento de Alfred ($q = 0,26$) para o ajuste e otimização das composições com o auxílio do software EMMA (Elkem Materials Mix Analyser). As composições elaboradas eram compostas por uma mistura de alumina tabular de diferentes granulometrias (T-60, Almatis, Alemanha), aluminas calcinadas e reativas (CL370 e CT3000SG, respectivamente, Almatis, Alemanha) e os ligantes: cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Imerys Aluminates, França) e o geopolímero sintetizado em laboratório.

Tabela 3.1: Composições dos concretos refratários avaliados neste estudo.

MATÉRIAS-PRIMAS (%-P)	REF (4CAC)	2.7CAC – 1.3G	1.3CAC – 2.7G	4G
AT 6-3	26	26	26	26
AT 3-1	10	10	10	10
AT 1-0,5	20	20	20	20
AT 0,6-0,2	11	11	11	11
AT 0,2-0	14	14	14	14
AT<45	8	8	8	8
ALUMINA (CL370)	5	5	5	5
ALUMINA REATIVA (CT3000SG)	2	2	2	2
CIMENTO (SECAR 71)	4	3	1	0
GEOPOLÍMERO	0	1	3	4

Metacaulim (MK) foi selecionado como o precursor de aluminossilicatos, dado o amplo uso desta matéria-prima em sistemas geopoliméricos de diferentes complexidades. Para isto, caulim ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.43$, MCP40, Minasolo, Brasil) foi calcinado a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ com a aplicação de uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ para a obtenção da fase metaestável metacaulinita. A solução ativadora foi formulada

considerando as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.40$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 15$, baseando-se na mistura de solução aquosa NaOH 12M e sílica coloidal ($\text{SiO}_2 = 40$ %-p, Levasil CS40-125, Nouryon, Brasil). Ressalta-se que o uso de sílica coloidal na preparação de solução ativadora é pouco reportado na literatura.

A sílica e a solução aquosa NaOH 12M (preparada com pelo menos 24h de antecedência ao seu uso) foram adicionadas em um béquer e misturadas por meio de um agitador mecânico até à completa dissolução da sílica e obtenção de um líquido homogêneo, denominado aqui como solução ativadora (SA). O béquer foi recoberto por um plástico filme a fim de evitar possíveis reações indesejadas com a atmosfera ambiente durante a agitação mecânica. A solução ativadora obtida foi reservada até a atingir a temperatura ambiente. A solução ativadora (SA) foi adicionada ao metacaulim (MK) usando a razão mássica SA/MK de 90%.

3.2 PROCESSAMENTO DOS CONCRETOS

Adicionou-se as misturas contendo CAC cerca de 0,2%-p do dispersante Castament FS 60 (BASF, Alemanha). O processo de mistura foi realizado em duas etapas em um misturador planetário para a obtenção de composições homogêneas: (i) mistura em baixa velocidade por 1 minuto e (ii) mistura em alta velocidade por 5 minutos. Os concretos foram vertidos em moldes de diferentes geometrias e dimensões para a realização dos experimentos investigativos. As amostras moldadas foram mantidas sob vibração durante 1 minuto e, posteriormente, aquelas contendo geopolímeros foram seladas com plástico filme e curadas em estufa em $40^\circ\text{C}/24\text{h}$. As amostras do concreto de referência foram mantidas em estufa dentro de sacos plásticos com béquer com água para garantir a presença de umidade durante a cura.

Após a cura, as amostras foram secas a 110°C por 24h e posteriormente submetidas a tratamentos térmicos a 400°C , 800°C , 1100°C e 1250°C por 2h com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS

3.3.1 Fluidiez

O ensaio de fluidez avalia o comportamento reológico dos concretos antes do início da pega, sendo útil para a verificação da condição de aplicação das composições vibradas. Para realização destes ensaios o concreto deve ser vertido em um molde cônico (sem fundo), apoiado sobre uma base, a partir da qual a fluidez é medida após o escoamento.

Determinou-se o teor de água necessário para processar e obter uma mistura de concreto refratário com valores de fluidez vibrada de ~130%.

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 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 3.1, onde D_f e D_i são, respectivamente, o diâmetro final e inicial da amostra.

$$\text{Fluidez (\%)} = \frac{D_f - D_i}{D_i} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.2 Resistencia 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 mm³) por condição de avaliação: resistência mecânica à verde (após cura a 40°C/24h) e após queima (400-1250 °C/2h).

Os experimentos foram realizados em uma máquina universal de ensaios (EMIC) e o módulo de ruptura (σ_R) calculado segundo a Equação 3.2:

$$\sigma_R \text{ (MPa)} = \frac{3}{2} \left(\frac{P_{\text{máx}} \cdot L}{b \cdot h^2} \right) \quad (3.2)$$

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.

3.3.3 Porosidade aparente e densidade aparente

A porosidade aparente (PA) fornece o percentual do volume de poros abertos dos corpos de prova em relação ao seu volume total. Este experimento foi conduzido utilizando o 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 água como líquido de imersão.

A porosidade aparente (PA) das amostras curas e queimadas foi calculada como informado na Equação 3.3.

$$\text{PA (\%)} = \left(\frac{M_u - M_i}{M_u - M_s} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

onde, M_u representa a massa úmida do material, M_s a massa seca e M_i a massa imersa.

A densidade aparente (DA) representa a razão entre a massa de uma amostra e seu volume, incluindo a contribuição do volume vazio entre as partículas. Ela pode ser determinada pela equação 3.4 [18].

$$\text{DA (g/cm}^3\text{)} = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times \rho_{\text{liq}} \quad (3.4)$$

3.3.4 Medida in situ do módulo elástico via técnica de excitação por impulso

Amostras prismáticas (150 mm x 25 mm x 25 mm) sinterizadas a 1100°C por 2h foram analisadas utilizando a técnica de excitação por impulso. Este ensaio foi usado para a determinação in situ do módulo de elasticidade dos refratários preparados durante ciclos de aquecimento e resfriamento a partir da análise das frequências naturais de vibração das amostras. Sua grande vantagem em relação aos demais testes de resistência mecânica (tração, flexão, compressão, etc.) é a característica de

ser um ensaio não destrutivo, o que permite a realização de inúmeros testes sem a necessidade de gastos adicionais.

Neste sentido, as amostras foram posicionadas no interior do equipamento (RFDA1600, ICME), como indicado na Figura 3.1. Elas foram excitadas com um leve impulso mecânico (uma pancada ou batida leve) e a partir das frequências de vibração, calculou-se o módulo de elasticidade [46]. A resposta acústica tem origem nas frequências naturais de vibração de cada amostra, que são função da massa, das dimensões, da geometria e dos módulos de elasticidade dos materiais. Para o cálculo do módulo de elasticidade, que é realizado pelo próprio software do equipamento, é necessário o fornecimento dos seguintes dados: massa, dimensões e geometria do corpo de prova.

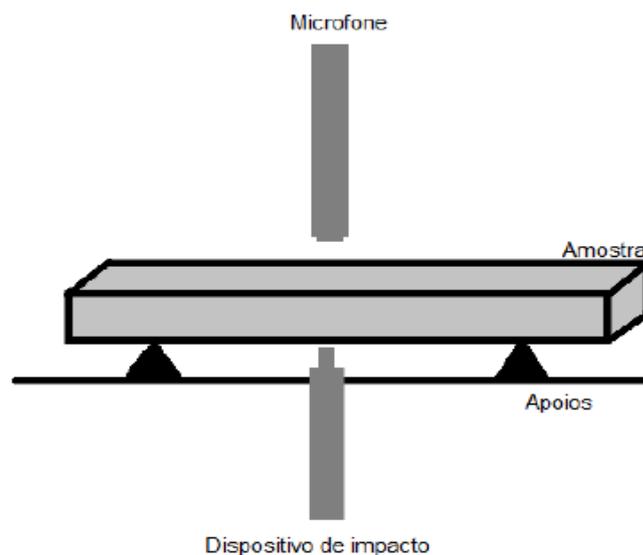


Figura 3.1: Esquema básico do posicionamento da amostra.

As medidas foram realizadas a cada 100 s ao longo de ciclos de aquecimento até 1100°C, seguido de resfriamento até 40°C seguindo taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FLUIDEZ

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos para os testes de fluidez realizados. Observa-se que não houve diferença significativa entre os resultados das amostras, pois decidiu-se dosar a quantidade de líquido incorporado às composições durante a etapa de mistura de maneira que as propriedades reológicas dos concretos se mantivessem similares, independente do ligante utilizado. Porém, isso só foi possível com o aumento da quantidade de líquido (solução ativadora) adicionada no processamento dos refratários contendo geopolímeros.

Tabela 4.1: Teor de líquido usado no processamento e resultados de fluidez para os concretos ligados com CAC e/ou geopolímeros.

COMPOSIÇÕES	TEOR DE LÍQUIDO (%-p)	FLUIDEZ VIBRADA (%)
AT-4CAC	4,4	128,7
AT-2.7CAC-1.3G	7,3	129,1
AT-1.3CAC-2.7G	6,8	129,4
AT-4G	6,2	128,5

Foram obtidas composições que podem ser diretamente comparadas e, em função da reologia semelhante, a qualidade de acabamento superficial das amostras preparadas foi considerada adequada e sem a presença de defeitos que possam influenciar demasiadamente no desempenho dos concretos analisados.

4.2 POROSIDADE APARENTE E DENSIDADE APARENTE

A Figura 4.1 apresenta os resultados obtidos de porosidade e densidade aparente para as amostras preparadas. Nota-se que os concretos ligados apenas com geopolímero ou com uma mistura de CAC + geopolímero apresentaram estruturas mais porosas que o concreto de referência (AT-4CAC), sendo identificado um aumento da ordem de 36% (Figura 4.1a).

A estrutura mais porosa dos concretos contendo geopolímero é resultado da presença de maior quantidade de água na matriz destas composições, que serve

primordialmente como meio de aglutinação dos compostos e se faz necessária. A medida que as reações químicas acontecem essa água é evaporada, deixando vazios em seu lugar [47].

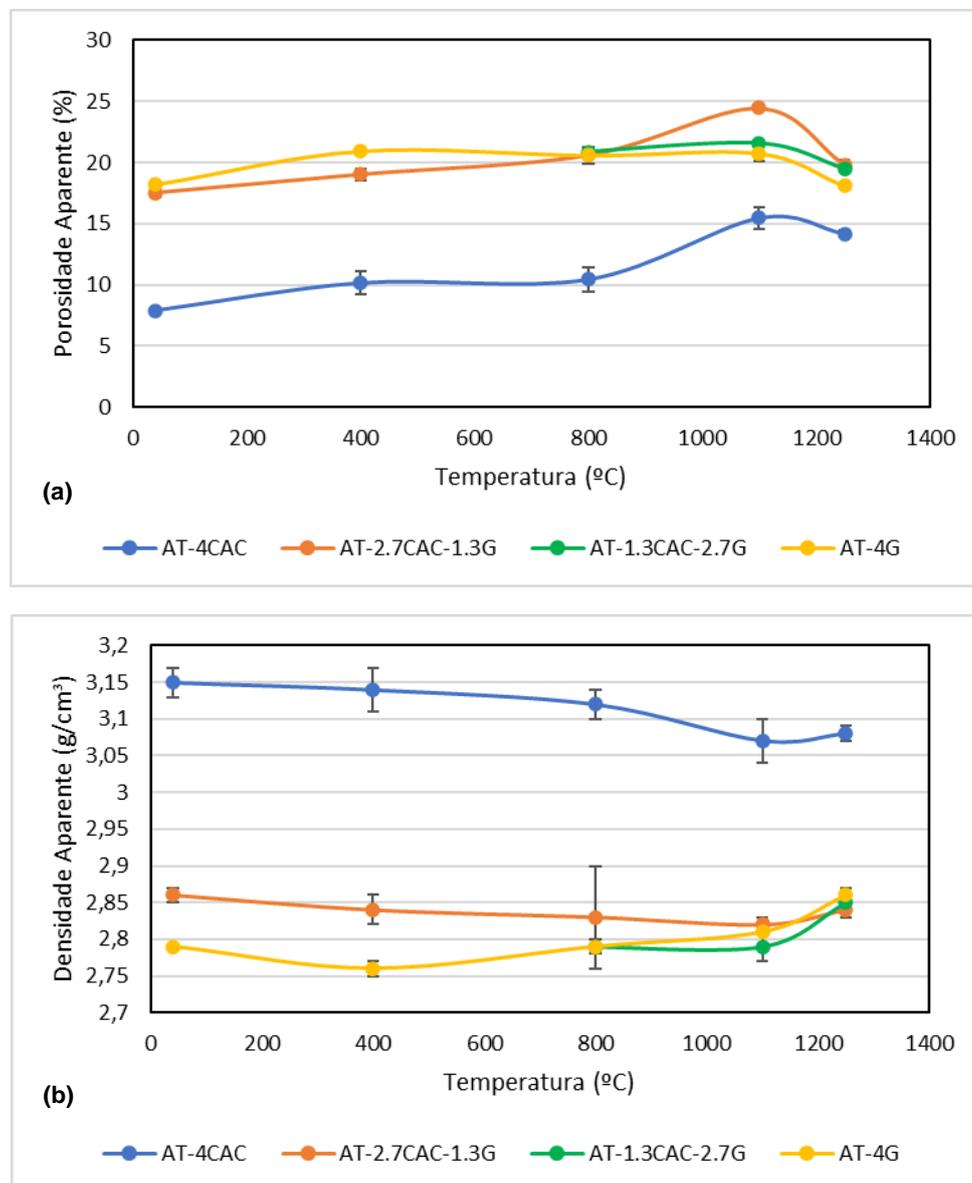


Figura 4.1: (a) Porosidade aparente e (b) densidade aparente dos concretos ligados com CAC e/ou geopolímeros após cura (40°C) ou queima (400-1250°C).

Além disso, também pode-se observar que à medida que a temperatura do tratamento térmico dos refratários aumenta, a porosidade aparente dos corpos de prova também cresce até atingir o valor máximo a 1100°C. Esse aumento de porosidade no caso dos concretos contendo CAC pode ser explicado pela perda de

água quimicamente ligada ou decomposição dos hidratos. No caso da amostra ligada apenas com geopolímero, AT-4G, a porosidade se mostra praticamente constante entre 400 e 1100°C, isso porque a água presente não participa das reações químicas de geopolimerização, sendo somente um meio para se levar os álcalis aos aluminossilicatos. A cadeia geopolimérica é composta apenas por Al-Si-O, balanceada pelos elementos alcalinos, por esse motivo o comportamento mecânico do concreto ligado com geopolímero é mais estável em função do aumento da temperatura [48]. Já a diminuição da porosidade de todas as composições acima de 1200°C pode ser explicada pelo início do processo de sinterização do material.

Não foi possível determinar a porosidade e a densidade aparente da composição AT-1.3CAC-2.7G entre 40 e 600°C, isso porque durante o ensaio, quando em contato com a água, as amostras se dissolveram, impossibilitando as medições. Tal comportamento pode ser justificado pela ausência ou limitada geopolimerização do concreto.

A evolução da densidade aparente dos concretos em função da temperatura de tratamento térmico (Figura 4.1b) está em sintonia com os valores de porosidade. Para a amostra de referência e a AT-2.7CAC-1.3G houve a diminuição da densidade do material em função do aumento da porosidade, com subsequente aumento de densidade devido ao processo de sinterização. Para a amostra AT-4G ocorreu inicialmente a diminuição da densidade com subsequente aumento.

4.3 RESISTENCIA À FLEXÃO

A Figura 4.2 mostra os resultados das medidas de módulo de ruptura (MOR) dos concretos após ensaios de flexão em três pontos. Observou-se que as amostras contendo geopolímero apresentaram resistência mecânica aproximadamente 10 vezes menor que aquelas ligada apenas com CAC após cura (40°C) e queima a 400°C. Após queima a 800°C, foi verificado o início do aumento do MOR dos materiais contendo geopolímeros e as amostras com CAC estavam em seu estado de menor resistência mecânica devido a fragilização da estrutura resultante da eliminação da água quimicamente ligada. O incremento do MOR pode ser identificado principalmente acima de 800°C para todos os sistemas estudados, sendo que a amostra sem CAC apresentou comportamento mais promissor. Porém, em toda faixa

de temperatura avaliada, os sistemas contendo geopolímero em sua composição obtiveram menor resistência mecânica do que o material de referência.

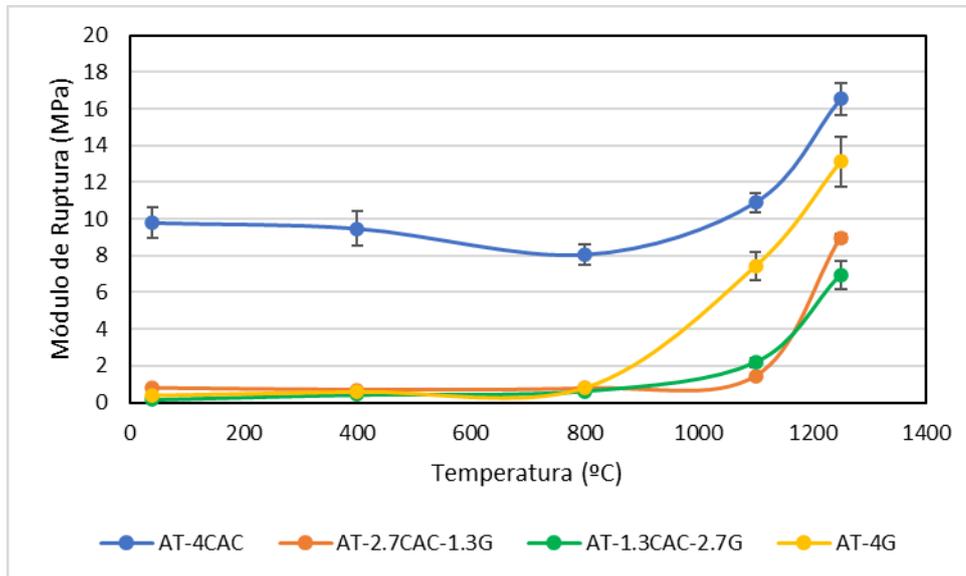


Figura 4.2: Módulo de ruptura em função da temperatura de queima de concretos ligados com CAC e/ou geopolímeros.

4.4. MEDIDAS IN SITU DO MÓDULO ELÁSTICO VIA TÉCNICA DE EXCITAÇÃO POR IMPULSO

A Figura 4.3 mostra a evolução do módulo elástico em função da temperatura para as amostras de concreto estudadas. Os corpos de prova submetidos a técnica de excitação por impulso passaram previamente por tratamento térmico a 1100° por 2h. Por esse motivo, todas as curvas obtidas permanecem aproximadamente constantes ao longo de toda faixa de temperatura, já que os principais processos de saída de água e mudanças microestruturais aconteceram no primeiro ciclo de aquecimento.

Foram realizadas algumas tentativas para analisar o módulo elástico em função da temperatura de amostras submetidas apenas ao processo de secagem (110°C), para que se pudesse acompanhar as transformações fases durante o primeiro ciclo de aquecimento dos refratários. No entanto, com o equipamento utilizado não foi possível registrar os dados, não sendo possível obter as curvas completas para estes materiais.

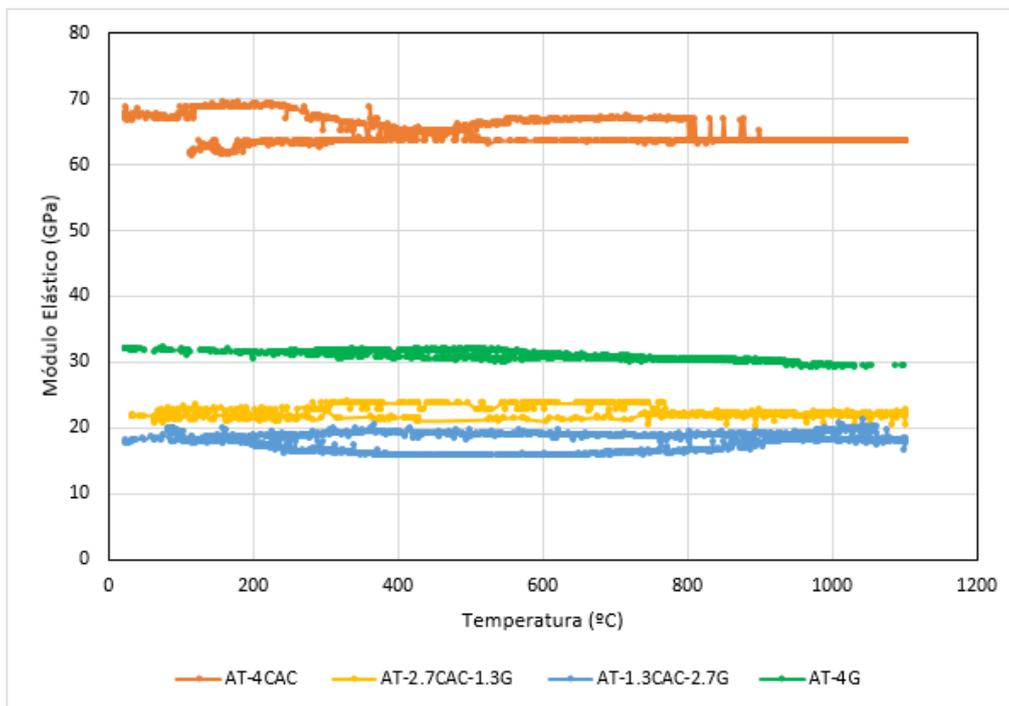
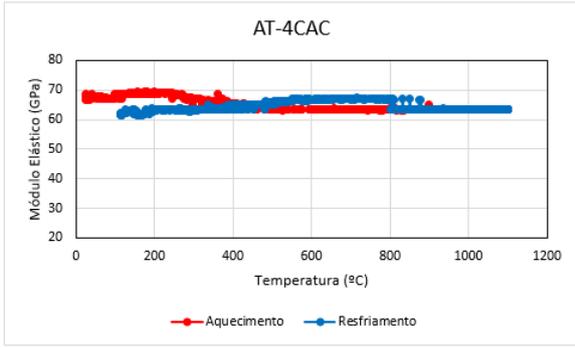


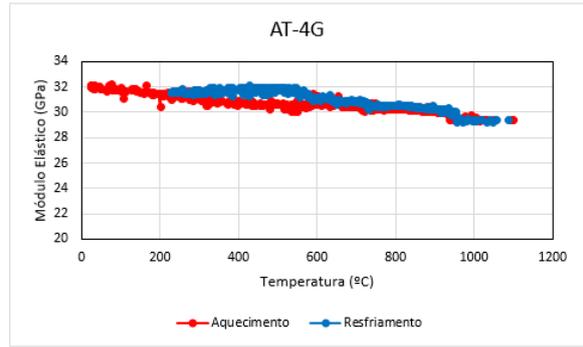
Figura 4.3: Módulo elástico em função da temperatura de concretos ligados com CAC e/ou geopolímeros.

Pode-se observar que a amostra ligada apenas com CAC, AT-4CAC, apresentou módulo elástico superior a todas as outras composições em toda faixa de temperatura, sendo que a diferença no módulo elástico foi de pelo menos 50% (Figura 4.3). Além disso, entre as composições que contém geopolímero a que apresentou maior módulo elástico foi a AT-4G.

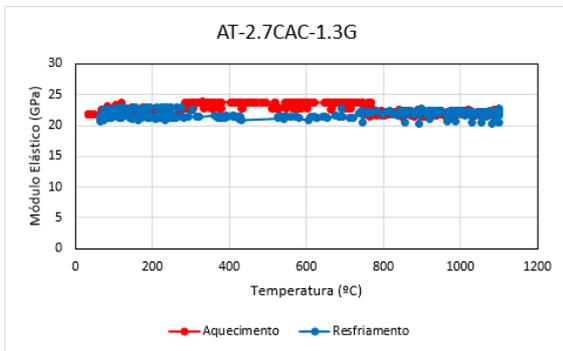
Quando foi efetuada a ampliação da escala do gráfico onde é apresentado as curvas de $E \times T$ do concreto AT-4G (Figura 4.4b), notou-se que a partir de 800°C houve uma queda do módulo elástico deste material devido ao “amolecimento” da estrutura. Tal comportamento pode estar associado a formação de fase líquida nesta composição. É possível notar nas Figuras 4.4a, 4.4c e 4.4d que não ocorreu a queda de módulo elástico acima de 800°C para os concretos contendo CAC, o que indica que tais sistemas são mais estáveis em altas temperaturas.



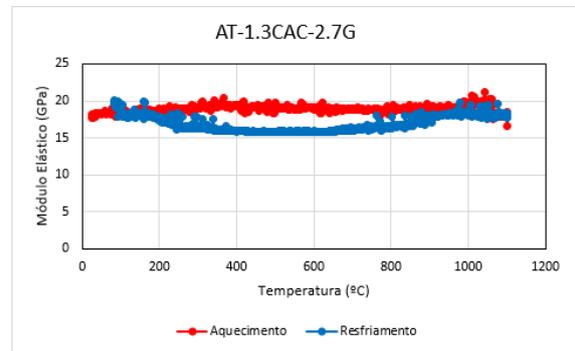
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.4: Módulo elástico em função da temperatura, em diferentes escalas, para os concretos: (a) AT-4CAC, (b) AT-4G, (c) AT-2.7CAC-1.3G e (d) AT-1.3CAC-2.7G.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a análise dos testes realizados, para as condições experimentais adotadas nesse trabalho, conclui-se que o concreto refratário ligado apenas com geopolímeros (AT-4G) apresentou estrutura estável quando submetido a uma faixa de temperatura de 25 a 800°C, porém seu módulo elástico é consideravelmente mais baixo quando comparado com o concreto ligado com CAC (referência). Além disso, quando submetido a temperaturas maiores que 800°C, identificou-se o aparecimento de fase líquida, induzindo o amolecimento do material.

A substituição parcial do geopolímero com CAC (concretos AT-1.3CAC-2.7G ou AT-2.7CAC-1.3G) permitiu obter composições mais estáveis termicamente, minimizando a formação de fase líquida. Mas, devido a maior quantidade de água empregada na preparação destes materiais, foram obtidos corpos de prova porosos e com menor rigidez e resistência mecânica nas condições avaliadas.

A técnica de excitação por impulso, se mostrou muito útil para analisar o comportamento de concretos previamente queimados, isso porque a partir dela é possível prever qual será o comportamento mecânico do material quando submetido às condições de serviço. Além disso, por se tratar de um ensaio não-destrutivo, não são necessários inúmeros corpos de prova para obter tais informações.

No entanto, a técnica se mostrou limitada nesse trabalho, isso porque não foi possível completar o ensaio para amostras submetidas apenas ao processo de secagem. Neste caso, as curvas obtidas apresentaram falhas ou falta de dados, devido à dificuldade do equipamento em realizar as medições, principalmente em faixas de temperatura onde se esperava um módulo elástico mais baixo, como por exemplo durante a saída da água de hidratação do material. Pontos que são relevantes para futuras investigações e que este trabalho pôde identificar.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apesar do desempenho mecânico limitado dos concretos refratários ligados com geopolímeros ou com uma combinação de CAC e geopolímero aqui avaliados, alguns ajustes ainda podem ser feitos para melhorar o desempenho destes materiais. Neste sentido, sugere-se os seguintes tópicos para investigação:

- A influência do meio alcalino no processo de hidratação do CAC;
- A variação da concentração da solução ativadora na preparação dos geopolímeros;
- A identificação das fases geradas na microestrutura dos concretos ligados com geopolímeros acima de 800°C.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Magliano, M.V. and Pandolfelli, V.C., 2010. **Sistemas ligantes para concretos refratários multizáveis**. Cerâmica, 56, pp.112-117.
- [2] SILVA, Signey Nascimento et al. **Beneficiamento e Comercialização Dos Resíduos Refratários Gerados Na Usina Presidente Vargas (UPV) Da CSN**. 43rd Steelmaking Seminar - International, Belo Horizonte, 2012.
- [3] GOMES, Guilherme et al. **Reutilização de Rejeito de Fundição na Produção de Refratários Silicoaluminosos**. 26° SIC UDESC - Seminário de Iniciação Científica Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina, 2016.
- [4] LOBATO, Emílio. **“Cadeia de Refratários” - Relatório Técnico 71 Refratários**, publicação do MME e SGM, 2009.
- [5] ZHANG, Z.; PROVIS, J. L.; REID, A.; WANG, H. **Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction**. *Construction and building Materials*, v. 56, p.113-127, 2014.
- [6] PROVIS, J. L. **Geopolymeros and others álcali activated materials: why, how and what?** *Materials and Structures*, v. 47, p. 11-25, 2014.
- [7] ROCHA, T.D. **A influência da nano-TiO₂ em pastas geopoliméricas**. 2016. 55 p. Trabalho de Conclusão de Curso (bacharel em Engenharia de Infraestrutura) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville, Joinville, 2016.
- [8] DUXSON, Peter et al. **Geopolymer technology: the current state of the art**. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007a.
- [9] TORRES-CARRASCO, M. **Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad**. Tese (Doutorado). Madrid: Universidad Autónoma De Madrid, 2015.
- [10] SCHACHT, C., 2004. **Refractories handbook**. CRC Press.
- [11] SUGITA, K., 2008. **Historical overview of refractory technology in the steel industry**. *Shinnittetsu Giho*, 388, p.8.
- [12] GONÇALVES, L.R.G. **Erosimetria a quente: equipamento, adequações e correlações dos valores obtidos com as propriedades de concretos refratários**. 2011. 148 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [13] RAAD, H.J. **Influência das Condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminosos**. 2008. 151 p. Dissertação de

Mestrado (Mestre em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

[14] AMARAL, Elisa Monteiro do. **Análise Da Influência Da Granulometria E Dispersão Das Partículas Nas Propriedades De Concretos Refratários**. 2016. 50 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

[15] W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K.G. Ahari, H. Sarpoolaky & C. Parr, **Castable refractory concretes**, *International Materials Reviews*, V. 46, [3], (2001) p. 145-167.

[16] FERNANDES, N. G. **Desenvolvimento De Concreto Refratário Multifuncional Utilizando Sílica Coloidal Como Ligante Para Aplicações Na Indústria Cimenteira**. 2015. 54 p. Trabalho de conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

[17] XIV Encontro Latino Americano De Iniciação Científica E X Encontro Latino Americano De Pós-Graduação – Universidade Do Vale Do Paraíba, 2020, Vale Do Paraíba. **Síntese E Caracterização De Fases De Cimento De Aluminato De Cálcio [...]**. [S. l.: s. n.], 2020.

[18] DA LUZ, A.P., BRAULIO, M.D.A.L. and PANDOLFELLI, V.C., 2015. **Refractory castable engineering (cap. 4)**. Baden-Baden, Germany: FIRE, Federation for International Refractory Research and Education.

[19] GARCIA, J.R., DE OLIVEIRA, I.R. and PANDOLFELLI, V.C., 2007. **Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio**. *Cerâmica*, 53, pp.42-56.

[20] OLIVEIRA, I.R., GARCIA, J.R. AND PANDOLFELLI, V.C., 2007. **Cinética de hidratação de ligantes a base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio**. *Cerâmica*, 53, pp.20-28.

[21] CORREA, A.M., BRITO, M.A.D.M., SILVA, S.L.C.D., LINS, V.D.F.C. AND DOMINGUES, R.Z., 2022. **Mechanical properties of chemically bonded phosphate refractory castables**. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 27.

[22] ALVES JÚNIOR, JOSÉ ANTONIO. **Concretos refratários avançados contendo nano-óxidos produzidos pelo Método Pechini**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11255>.

[23] PAIVA, M.V.D., CARVALHO, C.M., SIMAS, T.B., **Geopolímeros: Uma revisão das características e aplicações na construção civil**. II Congresso Araguaense de Ciências Exata, Tecnológica e Social Aplicada universidade e Conectividade: Conhecimento e Interação com a Comunidade Santana do Araguaia. Santana do Araguaia. 2020. 23-28.

[24] BARROS, JOÃO ALFREDO DE ALMEIDA. **Estudo do Aproveitamento do Rejeito da Mineração de Esmeraldas na Produção de Refratários Conformados Isolantes**. 2013. 90 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

[25] DEUTOU JGN, KAZE RC, KAMSEU E, SGLAVO VM. **Controlling the Thermal Stability of Kyanite-Based Refractory Geopolymers**. Materials (Basel). 2021 May 28;14(11):2903. doi: 10.3390/ma14112903. PMID: 34071390; PMCID: PMC8197970.

[26] PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali Activated Materials: State of the Art Report**. RILEM TC 224-AAM. Springer, 2014.

[27] VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; BRICE, D. G. **Chemical Research and Climate Change as Drivers in the commercial adoption of alkali activated materials**. Waste Biomass Valor, v. 1, p. 145-155, 2010.

[28] SILVA, J. V. **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio**. Dissertação mestrado UFMG, 2019, p. 1-102.

[29] VALADARES, J. **Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio**. 2019. 102p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Construção Civil) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2019.

[30] DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications**. Market Trends and Potential Breakthroughs. Geopolymer 2002 Conference, p. 1 – 16, 2002.

[31] SILVA, A.M., PEREIRA, C.E., COSTA, F. AND SOUSA, B.V., **Síntese De Geopolímero Usando Como Precursor a Escória**. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmicas. Bento Gonçalves. 2014.

[32] N.B. SINGH, B. MIDDENDORF, **Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview**, Constr. Build. Mater. 237 (2020) 117455. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455>.

[33] J. DAVIDOVITS. **Geopolymers inorganic polymeric new materials**, J. Therm. Anal. Calorim. 37 (1994) 1633–1656.

[34] T.S. ROCHA. **Argamassas geopoliméricas com diferentes ativadores alcalinos e seus comportamentos frente à elevação da temperatura**, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2017.

[35] S.A. BERNAL, J. BEJARANO, C. GARZON, R.M. DE GUTIERREZ, S. DELVASTRO, E.D. RODRIHUEZ, **Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites**, Compos. Part B. 43 (2012) 1919–1928.

[36] M.A. LONGHI, **Álcali-ativação do lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**, Dissertação de

Mestrado (Meste em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 184p. 2015.

[37] I. OZER, S. SOYER-UZUN, **Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios**, Ceram. Int. 41 (2015) 10192–10198.

[38] R. LYON, U. SORATHIA, A. FODEN, P.N. BALAGURU, J. DAVIDOVITS, M. DAVIDOVICS, **Fire resistant aluminosilicate composites**, Fire Mater. 21 (1997) 67–73.

[39] J.A. HAMMELL, P.N. BALAGURU, R.E. LYON, **Strength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions**, Compos. Part B. 31 (2000) 102–111.

[40] M. HUSSAIN, R.J. VARLEY, Y.B. CHENG, G.P. SIMON, **Investigation of thermal and fire performance of novel hybrid geopolymer composites**, J. Mater. Sci. 39 (2004) 4721–4726.

[41] W.M. KRIVEN, J.L. BELL, M. GORDON, **Geopolymer refractories for the glass manufacturing industry**, Ceram Eng. Sci. Proc. 25 (2004) 57–79.

[42] D.C. COMRIE, W.M. KRIVEN, **Composite cold ceramic geopolymer in a refractory application**, Ceram. Trans. 153 (2003) 211–225.

[43] D.S. PERERA, R.L. TRAUTMAN, **Geopolymers with the potential for use as refractory castable**, Adv. Tech. Mater. Process. 23 (2010) 1146–1151.

[44] V. VAOU, D. PANIAS, **Thermal insulating foamy geopolymer from perlite**, Miner. Eng. 23 (2010) 1146–1151.

[45] G. KOVALCHUK, P. V. KRIVENKO, **Producing fire- and heat-resistant geopolymers**. in: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.), Geopolymers Struct. Process. Prop. Ind. Appl., Woodhead, Cambridge, UK, 2009: pp. 227–263.

[46] Seminário De Iniciação Científica Universidade Do Estado De Santa Catarina, 2017, Santa Catarina. Caracterização Do Módulo De Elasticidade De Blendas Poliméricas Através Da Técnica De Excitação Por Impulso. [...]. [S. L.: S. N.], 2017.

[47] AMORIM JÚNIOR, N.S.D. **Avaliação da durabilidade de concretos geopoliméricos obtidos a partir de metacaulim**. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal da Bahia. 186p. 2020.

[48] BORGES, P.H.R. AND ALVES, T.M.R., 2013, AUGUST. **Potencial refratário de concretos geopoliméricos**. In IX Semana de Ciência & Tecnologia-CEFET-MG.