

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Influência das Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de
Concretos Refratários Aluminosos”

Autor: Henrique Jardim Raad

Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos. Ph. D. (UFMG)

Belo Horizonte - MG

Março / 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Henrique Jardim Raad

“Influência das Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de
Concretos Refratários Aluminosos”

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós Graduação em
Construção Civil da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Materiais de Construção Civil – Materiais Cimentícios
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos. Ph. D. (UFMG)

Belo Horizonte – Minas Gerais
Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais
2008

HENRIQUE JARDIM RAAD

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE MISTURA E MOLDAGEM NA PERMEABILIDADE DE CONCRETOS REFRAATÓRIOS ALUMINOSOS

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais de Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Prof. Dr. Adriano de Paula e Silva

Coordenador do Programa de Pós-graduação em Construção Civil

Banca examinadora:

Prof. Wander Luiz Vasconcelos – Ph. D. – DEMET/UFMG

Orientador

Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva – MAGNESITA S/A

Prof. Dr. Abdias Magalhães Gomes – DEMC/UFMG

Dra. Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos – DEMET/UFMG

DEDICATÓRIA

À Deus, pela minha vida;
À minha esposa, Melissa, pelo amor;
Aos meus pais Helena, Ruy (*in memoriam*), Murta, pelo carinho;
Aos meus irmãos Rodrigo, Eduardo, Túlio, Maurício, pelos conselhos sempre
paternais;
Aos amigos especiais Igor e Débora, pelas alegrias;
Às minhas famílias do coração, Raad, Jardim, Rocha e GLACUS, pela minha
identidade;
Aos amigos da PBH, pelo convívio profissional;
Aos amigos que contribuíram diretamente com este trabalho, Alamar Kasan Duarte,
Carlos Augusto de Souza Oliveira, Paulo Antônio de Pádua, pelo apoio técnico;
Ao Professor Wander Luiz Vasconcelos, pela brilhante orientação;
À Magnesita S. A., pelo apoio tecnológico;
À UFMG, pela instrução.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Alamar Kasan Duarte, pelos encaminhamentos pertinentes no início dos trabalhos;

À Magnesita S. A., e toda a equipe técnica envolvida na produção das amostras pesquisadas, pelo apoio técnico e fornecimento de materiais e mão de obra para confecção dos materiais para análise;

Ao Dr. Carlos Augusto de Souza Oliveira, pelas sugestões oportunas de metodologias de análise;

Ao Prof. Wander Luiz Vasconcelos, por toda a orientação e condução das análises fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Sr. Paulo Antônio de Pádua, técnico do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, pelo auxílio na realização dos ensaios deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Abdias Magalhães Gomes, ao Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva, e à Dra. Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos pelas sugestões e auxílio sobre as questões técnicas desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE NOTAÇÕES	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Introdução aos Materiais Refratários	5
3.1.1 Materiais Refratários Conformados	8
3.1.2 Materiais Refratários Monolíticos	12
3.2 Concretos Refratários	15
3.2.1 Conceituação e Composição	15
3.2.1.1 Material Ligante	15
3.2.1.2 Água	20
3.2.1.3 Aditivos	21
3.2.1.4 Agregado	26
3.2.1.5 Outras Adições: Fibras	28
3.2.2 Tipos de Concretos e Processos de Mistura e Moldagem	29
3.2.3 Principais Propriedades dos Concretos Refratários	33
3.3 Permeabilidade de Concretos Refratários	40
4 METODOLOGIA	48
4.1 Preparo das Amostras	49
4.2 Ensaio de Imersão Total em Água (APIT)	57
4.3 Análise da Permeabilidade pelo Efeito de Capilaridade (APC)	59
4.4 Picnometria de Mercúrio (PICM)	61
4.5 Porosimetria de Mercúrio (PDM)	63
4.6 Ensaio de Picnometria a Hélio (PICH)	64
4.7 Determinação da Área Superficial Específica pelo Método de Adsorção de Nitrogênio – BET (Brunnauer, Emmet e Teller)	66
5 RESULTADOS	69
5.1 Preparo das Amostras	69

5.2	Ensaio de Imersão Total em Água (APIT)-----	73
5.3	Análise da Permeabilidade pelo Efeito de Capilaridade (APC) -----	76
5.4	Picnometria de Mercúrio (PICM)-----	86
5.5	Porosimetria de Mercúrio (PDM)-----	87
5.6	Picnometria a Hélio (PICH)-----	91
5.7	Determinação da Área Superficial Específica pelo Método de Adsorção de Nitrogênio – BET (Brunnauer, Emmet e Teller) -----	93
5.8	Discussão Geral dos Resultados -----	94
6	CONCLUSÕES -----	111
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS-----	113
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	115
	ANEXO I: Glossário de Termos Técnicos Utilizados -----	123
	ANEXO II: Ficha Técnica – Concreto de Baixo Teor de Cimento -----	135
	ANEXO III: Dicionário Português-Inglês de Termos Técnicos Utilizados-----	136

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.2.1.1.1: Diagrama ternário do sistema CaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂	17
Figura 3.3.1: Tamanho dos poros e fenômenos de permeabilidade.	44
Figura 4.1.1: Misturador planetário, duas velocidades, capacidade 5 kg.	50
Figura 4.1.2: Mesa vibratória com intensidade variável para moldagem de cp's. .	51
Figura 4.1.3: Separação dos materiais pesados e dosados.	51
Figura 4.1.4: Cura dos cp's: 1A-C (e); 2A-C (c); 3A-C (d).	53
Figura 4.1.5: Cura dos cp's: 4A-C (e); 5A-E (c); 6A-E (d).	54
Figura 4.1.6: Cura dos cp's: 7A-E (e); 8A-E (c); 9A-C (d).	54
Figura 4.1.7: Cura dos cp's: 10A-C (e); 11A-C (c); 12A-C (d).	54
Figura 4.1.8: Cura dos cp's.	55
Figura 4.2.1: Recipiente utilizado para imersão total dos cp's.	58
Figura 4.3.1: Ensaio de absorção por capilaridade.	60
Figura 5.1.1: Primeira secagem em estufa dos cp's (90°C).	71
Figura 5.1.2: Balança de pesagem dos cp's (precisão 0,01 g).	71
Figura 5.1.3: Desprendimento de material superf. durante aquec. dos cp's (I).	72
Figura 5.1.4: Desprendimento de material superf. durante aquec. dos cp's (II).	72
Figura 5.2.1: Permeabilidade das amostras pelo ensaio APIT.	74
Figura 5.3.1: Permeabilidade das amostras pelo ensaio APC.	78
Figura 5.3.2: Velocidade da absorção capilar: Grupo I.	79
Figura 5.3.3: Velocidade da absorção capilar: Grupo II.	81
Figura 5.3.4: Velocidade da absorção capilar: Grupo III.	82
Figura 5.3.5: Propagação capilar nas superfícies não conformadas (I).	83
Figura 5.3.6: Propagação capilar nas superfícies não conformadas (II).	84
Figura 5.3.7: Propagação capilar nas superfícies não conformadas (III).	85
Figura 5.4.1: Densidade aparente das amostras pelo ensaio PICM.	87
Figura 5.5.1: Porosidade das amostras segundo ensaio PDM.	90
Figura 5.6.1: Densidade absoluta pelo ensaio PICH.	92
Figura 5.8.1: Conclusões sobre o ensaio APIT para o grupo I.	95
Figura 5.8.2: Conclusões de APIT para o grupo II sem correção de água.	96
Figura 5.8.3: Conclusões de APIT para o grupo II com correção de água.	97
Figura 5.8.4: Conclusões sobre o ensaio APIT para o grupo III.	98
Figura 5.8.5: Percentual de absorção APIT x APC.	99

Figura 5.8.6: Densidade real por APIT e densidade aparente por PICM.	102
Figura 5.8.7: Volume de poros x absorção de água: poros fechados.	103
Figura 5.8.8: Porosidade pelos ensaios APIT e PDM.	104
Figura 5.8.9: Densidades aparente e real dadas por APIT, PDM e PICH.	106
Figura 5.8.10: Densidades APIT x PICH e poros fechados.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1 – Classificação dos refratários pesados.....	7
Tabela 3.1.2 – Composições de cinco materiais refratários típicos.....	8
Tabela 3.2.1.1.1 – Cimentos hidráulicos.	18
Tabela 3.2.2.1 – Classificação dos concretos refratários, conforme norma ASTM C-401 91.	29
Tabela 3.2.3.1 – Refratariedade de alguns materiais.....	34
Tabela 3.2.3.2 – Pontos de fusão de alguns compostos com propriedades refratárias.....	34
Tabela 3.3.1 – Classificação dos poros de acordo com suas dimensões.	46
Tabela 4.1.1 – Amostras – resumo geral.	49
Tabela 4.1.2 – Informações do processo de mistura.....	52
Tabela 4.1.3 – Amostras para os ensaios realizados.....	56
Tabela 5.1.1 – Resultados relacionados com o preparo das amostras.....	69
Tabela 5.1.2 – Resumo da escolha das amostras.	73
Tabela 5.2.1 – Resultados do ensaio de absorção por imersão total.....	74
Tabela 5.2.2 – Valores extremos de permeabilidade pelo ensaio de absorção por imersão total.....	76
Tabela 5.3.1 – Resultados do ensaio de absorção por capilaridade.....	76
Tabela 5.3.2 – Valores extremos de permeabilidade pelo ensaio de absorção por capilaridade.....	80
Tabela 5.4.1 – Resultados do ensaio de picnometria de mercúrio.....	86
Tabela 5.5.1 – Escolha das variáveis para o ensaio PDM.	88
Tabela 5.5.2 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 1C.	88
Tabela 5.5.3 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 2C.	89
Tabela 5.5.4 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 5C.	89
Tabela 5.5.5 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 6A.	89
Tabela 5.5.6 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 10B.	89

Tabela 5.5.7 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 12B.	90
Tabela 5.5.8 – Resumo dos resultados.	90
Tabela 5.6.1 – Escolha das variáveis para o ensaio de picnometria de hélio.	91
Tabela 5.6.2 – Resultados encontrados no ensaio de picnometria de hélio.	92
Tabela 5.7.1 –Variáveis escolhidas para o ensaio de BET.	93
Tabela 5.7.2 –Resultados do ensaio de BET.	94
Tabela 5.8.1 –Densidades APIT x PICH e volume de poros fechados.	107

LISTA DE NOTAÇÕES

- Å:** ângström, equivalente a 10^{-10} metros
- adap.:** adaptado de
- APC:** ensaio de absorção por capilaridade
- APIT:** ensaio de absorção por imersão total
- ASE:** área superficial específica
- C:** CaO
- CA:** $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
- CAC:** cimento de aluminato de cálcio
- CH:** hidróxido de cálcio, ou portlandita, dado por $\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- cp:** corpo-de-prova; (cp's) corpos-de-prova
- et al.:** (et alli) e outros
- g:** grama(s)
- g/cm³:** gramas por centímetro cúbico
- H:** H_2O
- in:** em
- kg:** quilograma
- l/dm³:** litros por decímetro cúbico
- ml:** mililitro(s)
- µm:** micrômetro (mícron), equivalente a 10^{-6} metros
- nm:** nanômetro, equivalente a 10^{-9} metros
- PICH:** ensaio de picnometria a hélio
- PICM:** ensaio de picnometria de mercúrio
- PDM:** ensaio de porosimetria de mercúrio
- psi:** libras por polegada quadrada
- S:** SiO_2
- sic:** assim
- UBTC:** ultra baixo teor de cimento
- ZC:** zero cimento (concreto refratário)
- [v].:** vide
- [v. g.]:** vide glossário de termos técnicos
- [v. t.]:** vide também em
- [...]:** supressão de parte do texto em uma citação

RESUMO

Os fatores teor de água de mistura e método de lançamento têm grande influência nas características finais do concreto refratário nos estados fresco e endurecido, considerando seu desempenho frente às condições de lançamento e de utilização, sendo, além de fomentadores de aspectos como a perda de resistência mecânica, agentes diretos no surgimento de poros e microfissuras, elementos estes responsáveis para a permissividade do material à penetração de materiais nocivos à sua estrutura mineralógica e cristalina. Outros aspectos, agora ligados à dosagem industrial, podem influenciar também tais fenômenos, como, por exemplo, a forma e a reatividade de adições de pós finos, que podem ser essenciais para bons desempenhos da mistura dos concretos refratários quando delas se extrai o uso consciente de tais aditivos. Este trabalho buscou avaliar a influência das três variáveis teor de água, método de vibração e variações qualitativa e quantitativa de pós finos, sobre o surgimento de poros em concretos refratários aluminosos de baixo teor de cimento e os resultados relacionados ao aumento da permeabilidade apresentado pelos mesmos. Foram tomadas amostras derivadas de um concreto existente utilizado na indústria de refratários e correlacionados os resultados das mesmas com os do material padrão analisado. As variações se dividiram em doze grupos principais, pela conjugação dos três fatores, sendo realizados ensaios relacionados à penetração de gases e água em tais materiais e comparação para verificação da influência das variáveis no comportamento das amostras. Os resultados apontaram a grande influência no teor de água da mistura no surgimento de poros abertos e fechados dos materiais, sendo esta a principal responsável pelo fenômeno de geração de poros. Em segundo plano, foi comprovado que a influência das condições de vibração no surgimento de poros no material, apesar de significativa, é bem menor do que a influência da variável teor de água. A variação qualitativa dos finos também resultou em surgimento de poros devido à perda de propriedades de fluidez e empacotamento, já a variação quantitativa destes demonstrou a grande importância dos mesmos para a redução drástica do volume de poros no material. A eficácia dos ensaios utilizados na pesquisa foi confirmada, podendo estes, devido à simplicidade de execução, ser reproduzidos em frentes de serviço com pouca estrutura laboratorial.

ABSTRACT

The factors mixture water grade and launch method have great influence on final characteristics of refractory concrete in the fresh and harden states considering its performance in relation to launch and utilization conditions, being, besides aspects like the lost of mechanical resistance, directs agents on the appearance of pores and microfissures, elements responsible to material permissiviness, harmful material penetration and its mineral and crystalline structure. Other aspects, related to the industrial dosage, can also influence in these phenomenons like, for example, the form and reactivity of addition of thin powders which can be essential for good performance of the refractory concrete mixture when it is extracted the conscious use of additives from them. This work has searched evaluate the influence of three variables: water grade, vibration method, qualitative and quantitative variations of thin dust on the appearance of pores in aluminous refractory concretes of low cement grade and the results related to the growth of permeability seen from them. Samples derived of a concrete utilized on industrial refractories have been collected and they have been correlated with the analyzed standard material. The variations have been divided in twelve main groups, by three factors, which have been done tests related to the penetration of gases and water in these materials and compared for the verification of influence of the variables on the behavior of the samples. The results have showed the great influence of mixture water grade on the appearance of opened and close pores of the materials, being these the main responsible for the generation phenomenon of pores. In the background, it have been evidenced that the influence of vibration conditions on the appearance of pores in the material is much smaller than the influence of the variable water grade although being very significant. The qualitative variation of thin powders has also resulted in the appearance of pores due to the lost of fluidity and packing properties. The quantitative variation of theses has showed great importance of them for the huge reduction of the pore volume in the material. The efficacy of the tests used in this research has been confirmed and they can be reproduced in local works with little laboratorial structures due to the simplicity of execution.

1 INTRODUÇÃO

Materiais refratários são materiais cerâmicos [v. g.] que possuem como principais propriedades a de resistirem a temperaturas elevadas sem fundir-se ou decompor-se, e a de permanecerem não-reativos e inertes quando expostos a ambientes severos. A utilização desses materiais está relacionada diretamente com essas duas características, sendo também importante a capacidade dos mesmos de proporcionar isolamento térmico (CALLISTER, JR., 2002). A ABCERAM classifica como refratários os materiais que têm propriedades e usos ligados à resistência a altas temperaturas dentro de condições específicas dos processos de operações dos equipamentos industriais, que vão desde esforços mecânicos até ataques químicos e variações bruscas de temperatura, além de outros tipos de solicitações.

Os materiais refratários são classificados em dois grupos principais: o grupo dos materiais conformados, ou moldados, definidos como materiais refratários moldados antes de sua aplicação final, como, por exemplo, tijolos, placas, válvulas, blocos, etc., e o grupo dos materiais não-moldados, ou monolíticos, caracterizados por serem moldados no momento da aplicação, como por exemplo os concretos, as argamassas, as massas de socar, as massas de projeção e moldagem, entre outras (FREITAS, 1993).

Os concretos refratários são atualmente responsáveis por grande fatia do mercado mundial de refratários (LANKARD, 1993), e, por isso sua aplicação tem exigido cada vez mais o aumento do controle de sua produção, desde a escolha das matérias-primas até a sua aplicação e uso, passando pelos processos de manufatura industrial. Segundo STUART₁ et al. (1998), a grande praticidade na aplicação dos concretos tem sido uma das principais justificativas da substituição das peças conformadas por refratários monolíticos.

Um concreto refratário é composto basicamente de uma porção mais fina denominada matriz, uma porção mais graúda formada pelos grãos de maiores

dimensões do agregado, e, por fim, por uma porção de água¹.

A matriz é constituída por um agente ligante (aglomerante), água, aditivos e a parte mais fina do agregado. Como os ligantes mais utilizados destacam-se os cimentos refratários hidratáveis. A água, responsável pela hidratação deste ligante, também tem a função de aumentar a fluidez do concreto fresco e de garantir a continuidade da matriz do mesmo, garantindo o seu envolvimento em torno dos agregados inertes. Os aditivos podem ser químicos, com influência sobre as propriedades reológicas e mecânicas do sistema (como por exemplo os “dispersantes”, que agem como controladores do teor de água na pasta fresca), ou de atuação física, como os pós cerâmicos finos, que são constituintes não-hidráulicos e alteram tanto os níveis de reologia da matriz, quanto as características físicas, químicas e microestruturais do concreto.

Os estudos tecnológicos nos concretos refratários baseiam-se principalmente na melhoria de seu desempenho, principalmente nos fatores resistência mecânica, segregação intergranular, fluidez na aplicação, e, mais recentemente, a reologia do mesmo, com especial atenção ao aumento de sua vida útil (aumento do número de ciclos de aquecimento). Neste último aspecto, diversas variáveis são objeto de discussões em todo o mundo, considerando-se a ocorrência de patologias nas matrizes destes concretos e a necessidade de otimizar o uso dos mesmos para reduzir-se os custos de suas trocas periódicas, já que as despesas com a troca de tais materiais somadas aos custos diretos e indiretos provenientes da paralisação de fornos para reparos são extremamente altos, chegando a onerar consideravelmente o custo dos produtos obtidos nos fornos em questão. Dentre estas variáveis, podemos citar o índice de pureza dos materiais utilizados, o controle de dosagem, a qualificação da mão-de-obra de aplicação, o controle de aplicação, entre outros,

¹ A definição “concreto” utilizada para os materiais refratários diferencia-se da definição utilizada para materiais à base de cimento Portland no que diz respeito à composição granulométrica do traço utilizado. Nos concretos de cimento Portland, a matriz é formada basicamente por cimento e agregado miúdo constituindo um ligante para uma outra fase formada por agregados graúdos, enquanto que nos concretos refratários não há utilização de agregado graúdo, sendo a matriz utilizada como ligante para os grãos de maior diâmetro dentre os agregados do mesmo. A nomenclatura “concreto” no caso dos materiais refratários vem traduzir a palavra “*castable*”, definição original dada em inglês para tais materiais. Não foi adequado, quando da tradução da mesma, utilizar-se a palavra “argamassa” (termo teoricamente mais adequado considerando as definições de concretos convencionais), já que na definição original em inglês, um segundo sub-produto refratário com utilizações diferentes já recebera o nome “*mortar*” (nota do autor).

todos estes classificados como variáveis diretas no processo de surgimento de imperfeições nos concretos, quer em sua composição química, quer em sua estrutura física. Dentro deste contexto, um tipo especial de imperfeição tem destaque nas análises de fenômenos patológicos em concretos secos: a porosidade. *CALLISTER, JR. (2002)* define tal imperfeição como um “defeito volumétrico ou de massa”, e relaciona o surgimento da mesma às etapas de processamento e fabricação do concreto.

A porosidade e a permeabilidade têm papéis fundamentais para o aparecimento de patologias no concreto seco, já que elas são as maiores responsáveis por permitir o fluxo de materiais do meio externo para o interior da matriz do concreto. Estes materiais são muitas vezes nocivos ou reativos com as substâncias até então inertes dentro das matrizes do concreto refratário.

Diante deste contexto, o estudo aqui proposto objetiva avaliar o aparecimento de tais imperfeições mediante métodos de análise baseados na alteração de fatores químicos e físicos, como, respectivamente, a substituição de materiais constituintes e variações na adição de água na moldagem e na forma de vibração do concreto, para que seja possível definir estratégias de fabricação e moldagem que minimizem o surgimento destes tipos de defeitos. O estudo aqui proposto, por seu caráter multidisciplinar, conta com glossário dos termos técnicos utilizados para facilitar seu entendimento enquanto fonte de consulta para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

Este estudo visa analisar a porosidade e a permeabilidade em um tipo de material refratário, os concretos refratários aluminosos de baixo teor de cimento, com ênfase para o tamanho, a conectividade, o volume total e a distribuição espacial dos poros, discutindo métodos de análise envolvendo variações de mistura e moldagem objetivando a caracterização de tais parâmetros para estudos posteriores de otimização de desempenho, durabilidade e redução de patologias ligadas diretamente com essas propriedades.

Os métodos experimentais utilizados objetivam caracterizar o surgimento do efeito permeável pela variação dos fatores acima citados através de processos facilmente reproduzíveis *“in loco”*, devido à simplicidade das ferramentas e equipamentos necessários à realização dos mesmos, o que aumenta consideravelmente a importância desta pesquisa para avaliações de porosidade de materiais refratários sem a necessidade de grandes estruturas laboratoriais próximas às frentes de aplicação dos mesmos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o intuito de embasar os estudos laboratoriais e objetivos da pesquisa, fez-se necessário realizar revisão bibliográfica sobre os temas “materiais refratários”, com destaque para o estudo dos concretos refratários, e “porosidade”.

Neste capítulo, serão apresentados os conceitos principais sobre os materiais refratários, com ênfase especial para os concretos aluminosos, além do tema porosidade em tais materiais. Os materiais refratários serão definidos tanto pela ótica microestrutural, com estudo de seus constituintes, como pela sua forma de fabricação e moldagem. A porosidade será observada com destaque para as capacidades de absorção de gases e líquidos do meio externo, considerando a relação entre as diversas patologias e a penetração de líquidos e gases em tais materiais.

3.1 Introdução aos Materiais Refratários

Refratários, ou cerâmicas refratárias, são materiais cerâmicos² que possuem entre suas principais características as capacidades de resistir a temperaturas elevadas sem se fundir ou decompor-se e de permanecerem não-reativos e inertes quando expostos a ambientes severos (CALLISTER, JR., 2002). Tais características definem os fins a que se propõem, sendo os mesmos utilizados para revestimento de fornos, refino de metais, fabricação de vidros, tratamentos térmicos de metais e geração de energia. A *ABCERAM* considera como refratários os materiais com propriedades e usos ligados à resistência a altas temperaturas dentro das condições específicas dos processos de operações dos equipamentos industriais, indo desde esforços mecânicos até ataques químicos e variações bruscas de temperatura, além de outras classes de solicitações.

Dentre os diversos elementos químicos encontrados na superfície da Terra, poucos

² Materiais cerâmicos são os compostos formados por elementos metálicos e não-metálicos, freqüentemente óxidos, nitretos e carbetos, sendo tipicamente isolantes à passagem de calor e de eletricidade, sendo na maioria dos casos mais resistentes a altas temperaturas e a ambientes abrasivos do que os outros tipos (metais e polímeros) de materiais (CALLISTER, JR., 2002).

podem ser utilizados para fabricação de refratários, entre eles: silício (Si), alumínio (Al), magnésio (Mg), cálcio (Ca), cromo (Cr), zircônio (Zr) e carbono (C) (NORTON¹, 1968). Estes elementos formam óxidos [v. g.] com propriedades refratárias, como o SiO₂, o Al₂O₃, o MgO e o ZrO₂. Neste grupo de materiais, podem ser formadas combinações com bom desempenho frente a altas temperaturas. O óxido de cromo (Cr₂O₃), por exemplo, é volátil, porém, pode ser combinado vantajosamente a materiais como o magnésio para formar a cromita (Cr₂O₃·MgO), um espinélio [v. g.] básico. Já o carbono pode ser usado diretamente após tratamento denominado grafitação [v. g.] ou combinado com Si (silício) formando carbetos de silício (SiC) [v. g.].

A utilização desses materiais e o seu desempenho estão principalmente ligados à sua composição. A classificação mostrada na *Tabela 3.1.1*, que representa os tipos de tijolos refratários pesados segundo os seus usos, exemplifica uma forma de agrupamento por função e composição, forma esta aceita nos EUA, conforme normas ASTM³ C27-60, C 416-60, C 445-62 e C 545-64T.

Já CALLISTER, JR. (2002) classifica os refratários em quatro categorias: argila refratária, sílica, básica e refratários especiais. Uma terceira classificação é dada pela matéria-prima ou componentes químicos principais, sendo divididos tais materiais em de sílica, sílico-aluminosos, de mulita, magnésio-cromíticos, cromítico-magnésianos, de carbetos de silício, de grafita, de carbono, de zircônia, de zirconita, de espinélio, e outras (WOJCICKI, 2005). As composições para alguns tipos de refratários estão exemplificadas na *Tabela 3.1.2*.

Os materiais refratários podem ainda ser agrupados pela forma de produção em dois grupos:

a) materiais refratários conformados, que são os refratários submetidos a processos de queima e definições de forma e dimensões controladas, como tijolos, válvulas, placas e peças em geral;

³ ASTM: American Society for Testing Materials.

Tabela 3.1.1 – Classificação dos refratários pesados (adap. NORTON¹, 1968).

Tijolos de argila refratária (“fireclay brick”) [v. g.]	“Pouring Pit” [v. g.] - PCE ⁴ inferior a 15	
	“Low-duty” [v. g.]	
	“Medium-duty” – PCE 29 [v. g.]	
	Semi-silica (SiO ₂ mínimo de 72%)	
	“High-duty” – PCE 31 ½ [v. g.]	Regular Resistente à fratura superficial Resistente a escória (“slag-resistant”) “High-fired”
“Superduty”	Regular “High-fired”	
Caulim (“high-grog”, “high-fired”)		
Alta-alumina	50% Al ₂ O ₃ - PCE 34	
	60% Al ₂ O ₃ - PCE 35	
	70% Al ₂ O ₃ - PCE 36	
	80% Al ₂ O ₃ - PCE 37	
	85% Al ₂ O ₃	
	90% Al ₂ O ₃	
	99% Al ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ a 97% no mínimo)	
Sílica	Convencional (0,5 a 1,0% de Al ₂ O ₃ , TiO ₂ e álcalis)	Regular “Hot-patch” (mais resistente à termoclase)
	“Superduty” (0,2 a 0,5% de Al ₂ O ₃ , TiO ₂ e álcalis)	Regular “Hot-patch” (mais resistente à termoclase)
	Leve (“Lightweight”) – baixa condutividade térmica	
Básicos	Magnésia	1. Queimado, aglutinado com silicato 2. Queimado, diretamente aglutinado 3. Aglutinado com Tar (“tar-bonded”) 4. Queimado, impregnado com tar 5. Fundido 6. “Steel cased” [v. g.]
	Magnésia-cromita	
	Cromita-magnésia	
	Cromita	
	Forsterita (2MgO·SiO ₂)	
	Dolomita (CaO, MgO)	
Carbono	Carbono	
	Grafite	
Especial	Zircônia	
	Zircão	
	ZrO ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	
	Carbeto de silício (SiC)	Aglutinado com argila Aglutinado por fritagem ⁵ (“Frit-bonded” [v. t. in fritagem]) Aglutinado por nitreto [v. g.] Aglutinado por oxinitreto [v. g.] Recristalizado
	Tijolo anti-ácido (denso, resistente a ácidos)	

b) materiais refratários monolíticos, que são produzidos por blendagem [v. g.] e mistura de agregados secos sem a necessidade de processos de moldagem, prensagem e queima. Os materiais monolíticos apresentam normalmente custos menores devido à ausência de tais etapas em seu processo de produção (PAGLIOSA NETO, 1997).

⁴ Cone Pirométrico Equivalente (“Pyrometric Cone Equivalent”, ASTM Método C 24) [v. g.]

⁵ Processo de alteração de fases de um mineral por derretimento [v. t. in fritagem].

Tabela 3.1.2 – Composições de cinco materiais refratários típicos (sic. CALLISTER, JR., 2002).

Tipo de material refratário	Composição (%)							Porosidade aparente (%)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	
Argila refratária	25-45	70-50	0-1	-	0-1	0-1	1-2	10-25
Argila refratária com alto teor de alumina	90-50	10-45	0-1	-	0-1	0-1	1-4	18-25
Sílica	0,2	96,3	0,6	-	-	2,2	-	25
Periclásio	1,0	3,0	90,0	0,3	3,0	2,5	-	22
Minério de magnetita-cromo	9,0	5,0	73,0	8,2	2,0	2,2	-	21

Há ainda uma outra modalidade de materiais com funções similares, os materiais isolantes ou de isolamento térmico, que possuem função de conservação de energia calorífica. Neste grupo encontram-se as mantas isolantes, os tijolos isolantes, entre outros.

Nos sub-tópicos a seguir serão descritos os principais tipos de materiais refratários utilizados atualmente, seguindo a classificação pela forma de produção. Ao final serão descritos os concretos refratários, objeto principal deste trabalho. Os materiais de isolamento térmico não serão abordados neste trabalho devido ao fato de o estudo de porosidade aqui desenvolvido envolver apenas concretos refratários, estes analisados também na forma de materiais conformados.

3.1.1 Materiais Refratários Conformados

Os materiais refratários são comercializados em diversos formatos e composições, porém, até os dias atuais, utiliza-se mais comumente materiais na forma de tijolos, com funções principalmente ligadas ao revestimento de fornos para refino de metais, fabricação de vidro, tratamentos térmicos de metais e geração de energia (CALLISTER, Jr., 2002).

A fabricação de tijolos refratários utiliza-se basicamente de argilas refratárias duras (“flint fireclay”), argilas refratárias “semi-duras”, argilas refratárias plásticas, e caulim para geração de material com composição principal de alumina [v. g.] (Al₂O₃) em níveis variando de 18% a 44% e sílica [v. g.] (SiO₂) entre 50% e 80%.

A utilização dos refratários de argila está ligada principalmente à construção de fornos, confinamento de atmosferas quentes e isolamento térmico de peças estruturais para temperaturas excessivas (CALLISTER, JR., 2002).

Dentre estes, os tijolos conhecidos como “*high-duty*” [v. g.] e “*superduty*” [v. g.] são formados por porção considerável de argilas refratárias duras e semi-duras com PCE [v. g.] entre 33 e 35 e baixa retração ao fogo, e, por terem baixa plasticidade, são normalmente assentados com argamassas de argilas refratárias plásticas com PCE entre 29 e 33, com adição, em alguns casos, de caulim (PCE entre 34 e 35) para redução da alta retração⁶. Muitas vezes, tais tijolos recebem adição de argila calcinada [v. g. *in calcinação*] ou grog⁷ [v. g.] para reduzir o índice de retração por queima e garantir maior estabilidade na utilização. Também é usual buscar na produção destes tijolos uma baixa porosidade para que estes se tornem mais resistentes à ação de escórias, com aumento no controle do tamanho dos grãos do grog, na intensidade de prensagem, e na temperatura de queima (NORTON₁, 1968).

As classes inferiores de tijolos de argila refratária (“*pouring-pit*” [v. g.], “*low-duty*” [v. g.], “*medium-duty*” [v. g.] e semi-sílica) são formadas por um só tipo de argila refratária ou por uma mistura de diversas argilas (nem sempre refratárias). Como exemplos, temos os tijolos tipo concha, que são produzidos com um tipo específico de argila plástica, com relativa ductilidade, e os tijolos de semi-sílica, produzidos com um tipo de caulim silicioso.

Os tijolos de alta-alumina apresentam melhor desempenho em serviço do que os tijolos de argila refratária (NORTON₁, 1968), possuindo concentrações de alumina (Al₂O₃) que variam de 50% a 99%. Como matéria-prima para estes tipos de tijolos utilizava-se inicialmente o diaspório [v. g.] – AlO(OH), porém, estando atualmente praticamente esgotadas as suas fontes, explora-se a bauxita [v. g.] ou as argilas de bauxita, apesar de seu alto índice de retração por aquecimento. A kianita [v. g.]

⁶ O teor da adição de caulim na argamassa de assentamento deverá observar a capacidade refratária da mesma, de forma a não gerar grande variação, para que sua resistência às altas temperaturas acompanhe a dos tijolos assentados e as condições mínimas exigidas para o revestimento.

⁷ Também designado “chamote”.

$4(\text{Al}_2\text{SiO}_5)$, a silimanita [v. g.] (Al_2SiO_5) e a andaluzita [v. g.] (Al_2SiO_5)⁸, bem como, em alguns casos, a mulita [v. g.] sintética ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) são também utilizadas para fabricação dos tijolos de alta-alumina.

Os tijolos de sílica são normalmente fabricados de ganister [v. g.], rocha rica em sílica. Neste grupo de materiais, os tijolos do tipo “*superduty*” são produzidos efetuando-se lavagem do material para redução do teor de alumina (NORTON₁, 1968).

Estes materiais são também agrupados como refratários ácidos, sendo formados predominantemente por sílica e possuindo a capacidade de resistir a cargas a altas temperaturas, além de serem resistentes a escórias ricas em sílica (escórias ácidas). O caráter ácido dos tijolos de sílica, no entanto, atribui aos mesmos baixa capacidade de resistir a escórias básicas. A utilização desse tipo de refratário está ligada comumente ao revestimento de tetos em arco de fornos para fabricação de aço e vidro e vaso de contenção para escórias ácidas (CALLISTER, JR., 2002).

No grupo dos tijolos refratários básicos encontramos, entre outros, os tijolos de magnésia, fabricados por queima da magnésia⁹ (MgO) ou periclásio [v. g.] a temperaturas entre 1535°C e 1845°C, dependendo de sua pureza, e os de cromita ($8\text{FeCr}_2\text{O}_4$), ocorrendo também os de cromita-magnésia ou magnésia-cromita, formados pela combinação dos dois em várias proporções, além dos tijolos básicos aglutinados com tar [v. g.]. Podem conter também compostos de cálcio (Ca), bem como cromo (Cr) e ferro (Fe) (NORTON₁, 1968).

Nesses tijolos a presença de sílica é prejudicial ao desempenho a altas temperaturas. Sua utilização está ligada diretamente à sua resistência ao ataque de escórias com concentração elevada de MgO e CaO (CALLISTER, JR., 2002).

No grupo dos tijolos especiais, fabricados em menor escala, têm-se os tijolos refratários produzidos com óxidos de pureza relativamente alta, entre estes a

⁸ A silimanita e a andaluzita, apesar de composição química idêntica, possuem estruturas cristalográficas diferentes.

⁹ Óxido de magnésio.

magnesita [v. g.], a alumina, a sílica, a berília (BeO), a zircônia (ZrO₂), a mulita (3Al₂O₃·2SiO₂), e o carbeto de silício (SiC), entre outros. Paralelamente a este mesmo grupo, encontram-se os tijolos de carbono, que são fabricados em grandes quantidades para utilização em alto-fornos (NORTON₁, 1968).

Normalmente, os refratários especiais são usados para aplicações específicas e possuem custos relativamente altos devido a fatores como produção e preços de matérias-primas (CALLISTER, JR., 2002).

A produção dos refratários conformados é baseada na maioria dos casos em métodos automatizados de prensagem, usando baixos teores de água de emassamento da mistura e processos que otimizam a secagem e a manipulação.

As principais propriedades dos tijolos refratários variam com as matérias-primas, a densidade de formação e a temperatura de queima, podendo ser destacados o ponto de fusão, o “*creep*”, ou fluência (deslocamento sob compressão), a refratariedade sob carga, a resistência a escórias, a estabilidade frente a gases e vapores e a resistência a abrasão (NORTON₁, 1968). Cada aplicação exige a análise destas variáveis para que se obtenham os melhores resultados e desempenhos na utilização, sendo essencial a observância destes aspectos para o aumento da vida útil dos revestimentos e a consecutiva redução dos custos com a troca dos mesmos.

Os tijolos refratários possuem uma diversidade muito grande de formas, cada uma relacionada com o uso dos mesmos. Devido às diversas formas de alvenarias refratárias, sejam elas lineares ou curvas, simples ou complexas, com inserção ou não de elementos como bicos de injeção de combustível, âncoras metálicas, etc., são necessários variados tipos de elementos de alvenaria cujas formas objetivarão satisfazer a cada uma das demandas geradas nas frentes de revestimento de equipamentos.

Dentro desse aspecto, é comum dividir os refratários conformados segundo a forma em refratários de formas padrão (RFP) e refratários de formas especiais (RFE)

(NORTON¹, 1968). Os RFP são aqueles cujas dimensões são bem definidas e padronizadas para todos os produtos. Dentre estes podemos citar os blocos padrão propriamente ditos, os tijolos circulares, os blocos para fornos de cúpula e blocos para fornos rotativos. Os manuais de produtos dos diversos fabricantes ilustram com detalhes todos os tipos de variações de sua linha, com informações sobre dimensões dos materiais e aplicação dos mesmos. Os RFE são aqueles cuja produção não segue padrões de moldes regulares, sendo produzidos de acordo com situações específicas. A escala de produção é um fator importante para a definição do grupo a que tais materiais se enquadram; quanto maior a demanda, maior a tendência de um material adquirir o status de padrão.

3.1.2 Materiais Refratários Monolíticos

Refratários monolíticos são materiais com propriedades refratárias obtidos pela mistura controlada de agregados secos sem a necessidade de moldagem prévia, prensagem, queima e outros. São materiais com custo relativamente menor do que os refratários conformados devido à ausência dessas etapas de produção.

Os materiais refratários monolíticos, além das vantagens descritas acima, possuem outras como a redução do tempo de produção e de aplicação, a redução da quantidade de mão-de-obra empregada, com utilização de processos muitas vezes automatizados (PAGLIOSA, 1997), a possibilidade de execução de reparos com equipamentos ainda aquecidos, a preservação dos equipamentos do desgaste pela temperatura devido à inexistência de juntas, além da semelhança, em alguns casos, no comportamento destes com os materiais conformados, o que possibilita a substituição destes últimos pelos materiais monolíticos.

Dentre os materiais refratários monolíticos, podemos citar concretos, argamassas refratárias, plásticos refratários e revestimentos refratários. Podem ser aplicados por socagem, vertimento, vibração ou projeção pneumática formando revestimentos monolíticos. No presente trabalho serão estudados em profundidade apenas os concretos refratários, dentre os refratários monolíticos, já que o foco do estudo de porosidade aqui desenvolvido baseia-se na estrutura destes materiais, não se

estendendo às argamassas, aos revestimentos e aos plásticos refratários, tópicos que serão apresentados aqui apenas como fonte conceitual.

Argamassas refratárias são materiais refratários utilizados para assentamento de tijolos e peças refratárias e servem para os seguintes propósitos: transformar a alvenaria em um sólido unitário, fazendo com que seus elementos trabalhem solidariamente, para que essa possua maior resistência a choques e esforços; fornecer enchimento entre duas fiadas de tijolos ou peças, promovendo a colagem entre estas; garantir a impermeabilização da parede para evitar a penetração de escórias na mesma (NORTON¹, 1968). As melhores argamassas refratárias são formadas por combinações de argilas plásticas e grog, com o uso de argila refratária crua somente para aplicações a baixas temperaturas. As argamassas são também utilizadas como revestimento sobre a superfície da parede para protegê-la de elementos destrutivos no interior do forno ou equipamento revestido.

As argamassas refratárias podem ser classificadas em três grupos: argamassas de pega a quente¹⁰, argamassas de pega ao ar¹¹, e argamassas especiais (NORTON¹, 1968).

As argamassas endurecidas a quente, caracterizadas pela necessidade de processos de cura influenciados pelo aumento da temperatura para ocorrência de reações de cristalização, são compostas geralmente por grog e uma argila aglomerante, que, após reação de vitrificação, confere resistência ao material. São utilizadas argilas com alta fusão como aglomerante para serviços em baixa temperatura ou quando é necessário o uso de argamassa com boa resistência mecânica, enquanto que para usos em altas temperaturas são necessárias argilas refratárias ou caulim. Nestas argamassas as reações de retração podem ser reduzidas através do aumento dos ingredientes não-plásticos para até 60% do volume da argamassa. O aumento no uso de argilas cruas e a boa distribuição do tamanho dos grãos do grog influenciam diretamente na trabalhabilidade e na

¹⁰ Nome originado do termo “*heat-setting mortars*”.

¹¹ Nome originado do termo “*air-setting mortars*”.

plasticidade da argamassa, gerando aumentos significativos nestas propriedades (NORTON₁, 1968).

As argamassas endurecidas ao ar, materiais cujos processos de secagem e endurecimento dispensam a aplicação de calor (USBM, 1996), são compostas por base de argila refratária pré-calcinada ou argila crua, argila refratária plástica e entre 5% e 20% de solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3) (NORTON₁, 1968).

As argamassas especiais, dosadas para aplicações especiais, são variações das argamassas endurecidas a quente e ao ar, com o uso de bases de magnesita, cromita, sílica, alumina e carbetos de silício, entre outras.

Plásticos refratários são refratários moldáveis, produzidos pela mistura de agregados, argilas e ligantes, fornecidos geralmente prontos para uso, para aplicação por acomodação ou socagem e que possuem como finalidade principal a execução de reparos ou construções monolíticas.

Revestimentos refratários são materiais usados sobre a superfície de determinadas alvenarias refratárias para vedar os poros e tornar tal superfície mais homogênea, reduzindo a propensão da alvenaria a processos de desgaste por abrasão e erosão por escórias.

Os refratários monolíticos citados acima têm comportamentos distintos, bem como formas de aplicação e indicações de uso diversas, porém, muitas propriedades podem ser aproximadas das características dos concretos refratários. No estudo dos concretos refratários, que se desenvolverá a seguir, será possível concluir semelhanças e diferenças entre as características do mesmo e dos demais refratários monolíticos, sendo pertinente a extensão do trabalho de análise de porosidade aqui desenvolvido a estes materiais em estudos futuros (como será visto no tópico específico).

3.2 Concretos Refratários

3.2.1 Conceituação e Composição

Concretos refratários são misturas de agregados e aglomerantes (cimentícios ou não) compostos de duas fases: o agregado, fase discreta e particulada; a matriz, fase finamente granulada e contínua que envolve os agregados (*FREITAS, 1993*).

A matriz de um concreto refratário constitui-se por material ligante, água, aditivos e a parte mais fina do agregado. O material ligante, em conjunto com os finos presentes no agregado, é diluído e dispersado na solução de água e aditivos, constituindo a parte que dará fluidez ao concreto quando em estado fresco.

Nos tópicos a seguir, estes componentes serão descritos mais detalhadamente, tendo como foco, porém, os principais aspectos ligados ao estudo em questão para embasar as análises da porosidade em concretos refratários de baixo teor de cimento (CaO).

3.2.1.1 Material Ligante

Em concretos, material ligante significa todo material que, em uma determinada mistura de materiais, é capaz de reagir com ajuda de outras substâncias presentes nesta formando adesivo químico para a massa, inclusive as substâncias inertes.

HEWLETT (1998) define cimento como substâncias adesivas capazes de unir fragmentos ou pedaços de sólidos em uma massa compacta total.

A escolha do material ligante inicia-se pela definição sobre as propriedades desejadas, passando por condições básicas como a fluidez e a consistência da pasta antes da secagem até exigências de desempenho do concreto quando seco. Normalmente utiliza-se como ligante o cimento, devido a algumas de suas propriedades, como a facilidade de dispersão em água, a baixa viscosidade e alta

resistência mecânica (FREITAS, 1993). O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é o mais utilizado agente ligante para concretos refratários, importância conquistada principalmente pela elevada resistência mecânica que proporciona (ISMAEL₁ et al., 2007). Entretanto, a presença de óxido de cálcio¹² (CaO) na sua composição pode em alguns casos inviabilizar seu uso em elevadas temperaturas nos sistemas Al₂O₃-SiO₂ e Al₂O₃-MgO, devido à formação de fases com baixo ponto de fusão (ISMAEL₂ et al., 2007).

O cimento, em caráter genérico, pode ser definido como qualquer tipo de adesivo usado para garantir a união de duas superfícies, ou a coesão de fragmentos ou grãos de minerais quaisquer formando um único corpo. Pelo crivo da engenharia de materiais, o cimento define-se como mistura de compostos químicos com alta propensão à reação com água, que, em contato com esta, resulta em material adesivo com propriedades cristalizadoras formadas por ligações hidráulicas e produtos de hidratação característicos, como hidratos de silicatos, de aluminatos, de sulfo-aluminatos ou o conjunto de dois ou mais elementos destes grupos, gerando material com boa resistência mecânica em temperatura ambiente (FREITAS, 1993).

Um cimento hidráulico refratário é um material reagente à água à temperatura ambiente e que pode ser exposto a condições de aquecimento a temperaturas elevadas sem estilhaçar ou trincar, mantendo grande parte de suas características mecânicas em níveis satisfatórios (FREITAS, 1993).

Os cimentos hidráulicos, refratários ou não, podem dividir-se em quatro grupos (conforme composições químicas definidas no diagrama de fases ternário CaO – Al₂O₃ – SiO₂ mostrado na Figura 3.2.1.1.1¹³): portland, baixa pureza, pureza intermediária, alta pureza (FREITAS, 1993).

¹² O óxido de cálcio também é conhecido como “cal”.

¹³ Na Figura 3.2.1.1.1, as notações de compostos químicos estão representados por abreviações (conforme lista de notações desta pesquisa), normalmente adotadas no estudo de materiais cerâmicos. É usual, no estudo destes materiais, representar os compostos através da soma de seus óxidos, para depois reduzi-los às abreviações indicadas. Assim, como exemplo, o monoaluminato de cálcio, de composição CaAl₂O₄, torna-se CaO·Al₂O₃, e, posteriormente, CA, pelas abreviações “C” (CaO) e “A” (Al₂O₃). As abreviações de todos os óxidos utilizadas neste trabalho estão descritas na Lista de Notações do mesmo.

O primeiro grupo, o dos cimentos Portland, usado em maior escala pela indústria da construção civil, possui utilização limitada para produtos refratários, já que durante o seu aquecimento, em temperaturas superiores a 500°C, forma-se uma fase de CaO altamente reativa, resultante da desidratação do CH. Esta nova fase, em temperatura ambiente e quando em contato com umidade do ar, reage formando novamente o CH, com grande expansão, o que resulta na segregação do concreto por aumento do volume interno, fato que explica a inviabilidade de seu uso em processos de aquecimento e resfriamento cíclicos a temperaturas acima de 650°C (FREITAS, 1993).

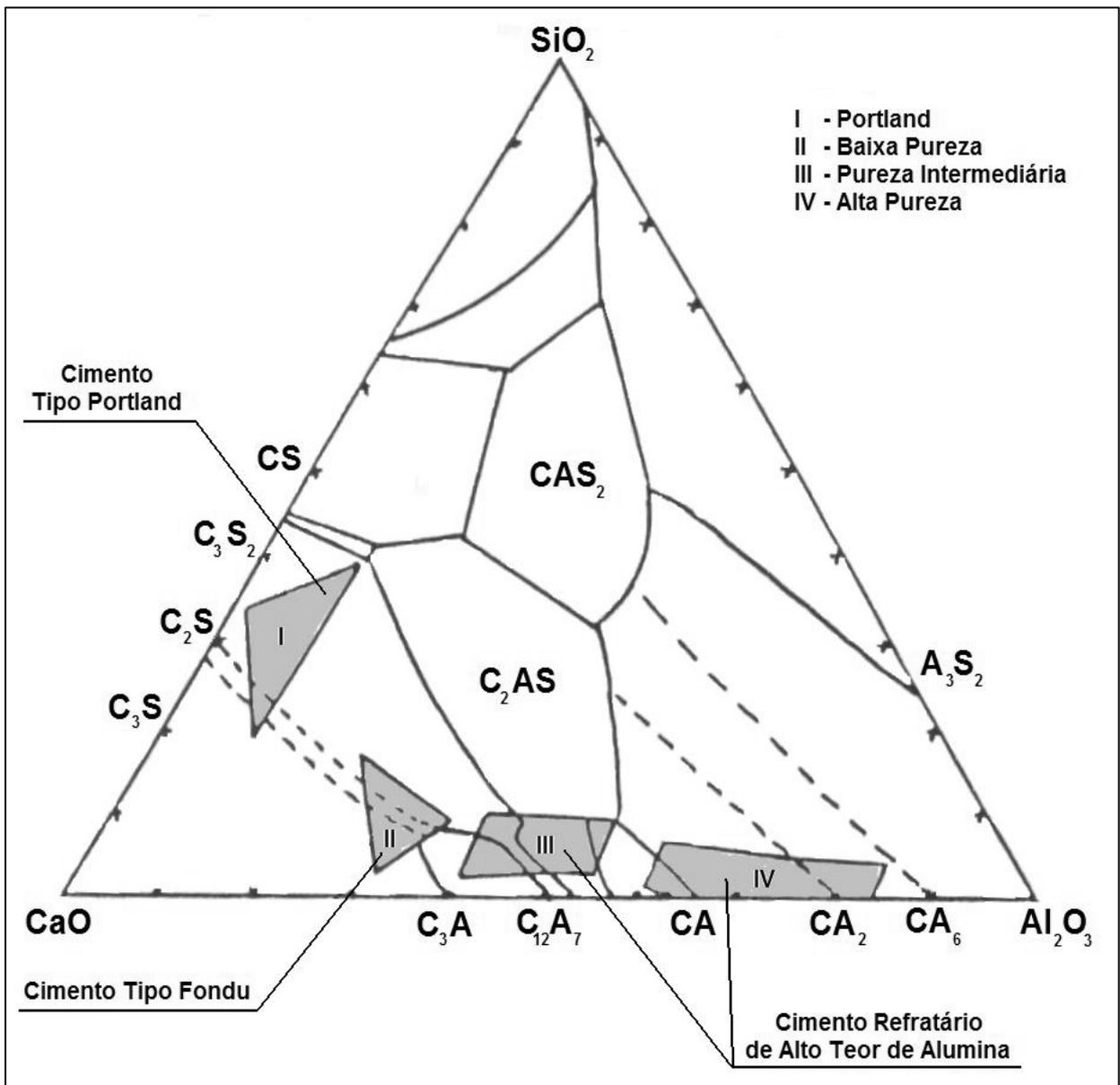


Figura 3.2.1.1.1: Diagrama ternário do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (FREITAS, 1993).

No grupo 2, encontram-se os cimentos denominados “Fondu”, que possuem pega rápida e boas propriedades refratárias, não passando pelos processos comuns ao cimento Portland durante os ciclos de mudança de temperatura. Geralmente, suas temperaturas de trabalho atingem 1270°C (PCE), ou, quando em conjunto com agregados de maior refratariedade, temperaturas superiores a 1400°C (FREITAS, 1993).

Os grupos 3 e 4 são, porém, os mais indicados para uso em concretos refratários, pois, pela alta pureza dos mesmos, a formação das fases indesejadas ocorrem em temperaturas muito altas. Neles, o surgimento de fases de líquidos eutéticos [v. g.] ocorrem em temperaturas superiores aos de Fondu. São também denominados de cimentos de alta alumina, ou ainda, cimentos aluminosos ou, por último, cimentos de aluminato de cálcio (CAC), e possuem como principais características a pega rápida, alta resistência mecânica e resistência a altas temperaturas, sendo os mais utilizados na indústria de refratários (FREITAS, 1993).

A Tabela 3.2.1.1.1 relaciona a refratariedade de alguns tipos de cimentos hidráulicos, a composição principal e os teores de impurezas presente nos mesmos.

Tabela 3.2.1.1.1 – Cimentos hidráulicos (FREITAS, 1993).

Tipo de cimento	Faixa de composição de óxido (%)				Principais fases mineralógicas	Refratariedade (°C)
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃		
I – Portland (não refratário)	5-12	53-63	17-25	2-4	C ₃ S / β-C ₂ S	480 a 560
II – Baixa Pureza (refrat.)	39-50	35-42	4,5-9,0	7-16	CA / CA ₂ / C ₁₂ A ₇	1300 a 1500
III – Pureza Intermediária (refrat.)	55-66	26-36	3,5-6,0	1-3	CA / CA ₂ / C ₁₂ A ₇	1430 a 1550
IV – Alta Pureza (refrat.)	70-90	9-28	< 0,3	< 0,4	CA / CA ₂ / C ₁₂ A ₇ / α-Al ₂ O ₃	1680 a 1900

Além do cimentos, outros ligantes, porém, podem ser utilizados, como a sílica coloidal [v. g.] e a alumina hidratável [v. g.].

A sílica coloidal, quando aplicada em concretos refratários e utilizando-se dispersantes e agentes gelificantes, formam uma rede tridimensional entre as partículas, o que resulta numa diminuição no tempo total de mistura com relação aos concretos com cimento de aluminato de cálcio, além de tornar o concreto menos

suscetível à influência do tempo e da temperatura de cura. Além disso, um outro aspecto muito importante relacionado à substituição do CAC por sílica coloidal é o aumento considerável da porosidade e permeabilidade, já que esta não forma fases hidratadas, promovendo a redução do tempo de processamento, a simplificação da etapa de secagem e, consecutivamente, o risco de explosão. Este aspecto, porém, prejudica o desempenho do concreto a altas temperaturas nos critérios resistência mecânica e deformação (*ISMAEL₁ et al., 2007*). São verificadas também boas resistências a ataques químicos e resistência mecânica a quente quando aplicadas em concretos aluminosos, características derivadas em alguns casos da geração de *mulita in situ* [v. g.].

Já a alumina hidratável, quando utilizada na substituição do CAC, reage em combinação com sílica ativa e forma em grande escala a *mulita in situ*. Possui a propriedade de ser facilmente re-hidratada quando em contato com água, e, por isso, não requer umidade adicional para atingir resistências mecânicas satisfatórias. Além disso, os concretos dosados com alumina hidratável pouco dependem do tempo de cura, atingindo valores máximos das propriedades mecânicas rapidamente (principalmente em temperaturas em torno de 20°C). A reação com a sílica ativa também favorece a propriedade de sinterabilidade, proporcionando menor fluência a quente. Há, entretanto, uma desvantagem, ligada à questão da porosidade, quando tal composto é utilizado como ligante: é necessário grande controle do material na fase de secagem, já que os hidratos formados nas reações de endurecimento reduzem consideravelmente a permeabilidade dos concretos, aumentando radicalmente a propensão à explosão durante o aquecimento inicial, no intervalo entre 200°C e 300°C. Outra desvantagem conhecida é a necessidade de utilização de grandes quantidades de água e de dispersantes na dosagem, além de maior tempo de mistura do que nos concretos com CAC, devido à elevada superfície específica deste agente ligante (entre 200 e 300 m²/g). Também existem perdas relacionadas à resistência mecânica destes materiais em temperaturas intermediárias de aquecimento (entre 300°C e 1000°C) devido à decomposição das fases hidratadas (*ISMAEL₁ et al., 2007*), apesar dos notáveis valores para resistência adquiridos para temperaturas inferiores a 350°C (*ISMAEL₂ et al., 2007*).

É importante ressaltar que o uso conjugado de sílica coloidal e alumina hidratável na substituição dos cimentos de aluminato de cálcio pode, desde que em dosagens adequadas, aliar as vantagens dos dois e minimizar as desvantagens, gerando material com bom desempenho (*ISMAEL₁ et al., 2007*).

3.2.1.2 Água

A água é um componente de grande influência nas propriedades do concreto, quer em estado fresco, quer em endurecido, sendo o principal agente responsável pelo fenômeno de hidratação da ligação hidráulica do aglomerante, além de agir diretamente na fluidez da pasta e ser o meio responsável pela continuidade dos materiais constituintes da matriz e demais componentes do concreto (*FREITAS, 1993*).

Porém, a água é, indiscutivelmente, um dos fatores mais deteriorantes do concreto, sendo responsável pela ocorrência de processos de destruição físicos e químicos deste. A água, além de ser o fluido mais abundante na natureza, é também o material mais solvente conhecido, sendo capaz de diluir mais substâncias do que qualquer outro. Suas moléculas, devido ao seu reduzido tamanho, são capazes de penetrar em poros e cavidades extremamente finos. Tais propriedades, aliadas, tornam a água grande veículo de transporte de substâncias nocivas para o interior do concreto, diluindo gases e outras substâncias e penetrando, junto com estes, dentro dos poros do mesmo. É notório também que, dentre os líquidos comuns, a água possui o maior ponto de ebulição, o que lhe garante, em temperaturas usuais, maior capacidade de permanência em estado líquido no interior de materiais (*MEHTA; MONTEIRO, 1994*).

Há outras características da água relacionada às mudanças em sua estrutura e movimentos internos dentro de um material gerados, por exemplo, por congelamento, ordenação de estruturas em poros finos, pressão osmótica devido a diferenças na concentração iônica e pressão hidrostática (que resultam em pressões de vapor diferenciais), entre outras, as quais geram rupturas devido às tensões internas que proporcionam (*MEHTA; MONTEIRO, 1994*).

A estrutura molecular da água (H – O – H), que possui ligações covalentes [v. g.], pelo caráter polar das moléculas organiza-se no espaço, quando nos estados sólido e líquido, por pontes de hidrogênio¹⁴ [v. g.]. Tais ligações conferem à água a característica de expandir-se quando ultrapassa o limite do estado líquido para o sólido, com redução de sua densidade de 1,0 para 0,97 l/dm³. Esta redução é explicada pela mudança na disposição das moléculas devido às ligações de hidrogênio, onde, na solidificação (gelo), cada molécula é cercada por quatro outras formando estrutura tetraédrica. A mudança inversa no estado físico (sólido para líquido) é caracterizada pelo rompimento gradativo destas ligações de forma que cada molécula adquira mais de quatro vizinhas. À temperatura ambiente a proporção de ligações rompidas atinge aproximadamente 50% do número de ligações ocorridas no gelo, com a ocorrência do chamado desequilíbrio superficial de cargas, gerando energia superficial responsável pela tensão superficial¹⁵ da mesma. A alta tensão superficial da água prejudica sua ação como agente plastificante, sendo necessária a dissolução na mesma de aditivos adequados para otimizar sua capacidade hidratante (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

3.2.1.3 Aditivos

Além da água e do material ligante, outra categoria de componente tem grande influência nas propriedades dos concretos refratários, tanto no estado fresco como no endurecido: a categoria dos aditivos.

Os aditivos são materiais adicionados à mistura de concreto (além da água, agregados, cimentos e fibras) com a finalidade de otimizar ou modificar propriedades do mesmo quando seus elementos primários água, aglomerante e agregados encontram limitações a este propósito nas dosagens envolvendo apenas estes em condições economicamente viáveis.

Entre as diversas funções dos aditivos, podem ser citados o aumento da plasticidade do concreto em estado fresco sem aumentar o teor de água da mistura, a redução

¹⁴ Também conhecidas como ligações de hidrogênio.

¹⁵ A tensão superficial da água é baseada na tendência de um grande número de moléculas aderirem entre si (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

da exsudação e segregação, retardar ou acelerar o tempo de pega, antecipar o alcance de grandes resistências nas primeiras idades, retardar a evolução do calor proveniente das reações de hidratação, aumentar a durabilidade para condições específicas de uso (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Alguns autores classificam os aditivos em dois grupos: os aditivos por agentes químicos, com a função de dispersantes, controlando o teor de água e as propriedades de fluidez; os aditivos de pós finos, que na maior parte dos casos são constituintes não-hidráulicos e agem nas propriedades físicas, químicas, microestruturais do concreto, bem como em sua reologia [v. g.] (FREITAS, 1993). Há, porém, grande dificuldade em se traçar uma classificação devido à grande variação na composição química destes e ao fato de que muitos aditivos desempenham mais de uma função (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

SOBRAL (1977) classifica os aditivos em: a) dispersantes hidráulicos, responsáveis pelo controle do teor de água e influência nas propriedades de fluidez; b) retardadores e aceleradores de pega, com funções de otimização da reação de hidratação; c) incorporadores de ar; d) densificadores, com funções relacionadas com o empacotamento dos grãos. Entretanto, uma terceira classificação, que será a adotada no presente estudo, é sugerida por MEHTA; MONTEIRO (1994), quando agrupa os aditivos em três categorias: aditivos tensoativos, aditivos modificadores de pega e aditivos minerais.

Os aditivos tensoativos, representados por aditivos incorporadores de ar, redutores de água¹⁶ e superplastificantes¹⁷, são constituídos basicamente por moléculas orgânicas de cadeia longa com uma extremidade hidrófila¹⁸ e outra hidrófoba¹⁹, que são adsorvidos [v. g. in adsorção] nas interfaces ar-água e cimento-água, e cuja orientação da molécula determina a maior propensão entre a incorporação de ar ou a fluidificação da mistura. Entre os tensoativos incorporadores de ar encontram-se sais de resinas de madeira, materiais protéicos [v. g. in protéico], ácidos graxos [v. g.

¹⁶ Também chamados “plastificantes” (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

¹⁷ Também chamados de redutores de água de alta eficiência (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

¹⁸ Hidrófilo: que atrai a água.

¹⁹ Hidrófoba: que repele a água.

in ácido graxo] e alguns detergentes sintéticos. Já no grupo dos plastificantes, temos sais, modificações e derivados de ácidos lignossulfônicos [*v. g. in ácido lignossulfônico*], ácidos carboxílicos hidroxilados²⁰, e polissacarídeos [*v. g.*], ou combinações entre estes três com ou sem constituintes secundários. Nos superplastificantes destacam-se tensoativos aniônicos [*v. g.*] de cadeia longa com grande número de grupos polares na cadeia do hidrocarboneto [*v. g.*] (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Os aditivos superplastificantes, encontrados nas formas líquida e em pó, devem ser utilizados após análise criteriosa de suas propriedades e de seu desempenho, considerando que cada superplastificante possui eficiência diferente na dispersão de partículas de cimento dentro da mistura, na redução da quantidade de água e na reologia de traços de concreto com baixo fator água-cimento. Além disso, verifica-se em alguns casos a ocorrência de incompatibilidade entre o aditivo superplastificante e o cimento, já que, devido às diferenças físico-químicas entre estes componentes, os mesmos podem desenvolver comportamentos reológicos distintos resultando na perda da trabalhabilidade do concreto. Outro aspecto importante é que o uso de aditivos acima do ponto de saturação da mistura podem, além de não modificar significativamente a plasticidade da mesma, gerar aumento do custo do material, retardamento da pega e aumento da porosidade devido ao aumento do teor de ar incorporado. Da mesma forma, o uso em quantidades insuficientes resultará em baixa alteração na trabalhabilidade, fatores que evidenciam a necessidade de utilização destes aditivos apenas em níveis considerados ótimos (VELASCO, 2002).

Os aditivos tensoativos têm, portanto, como funções diretas a incorporação de ar na mistura, a redução da quantidade de água de emassamento pela otimização do processo de adsorção água-cimento, o aumento da fluidez do concreto fresco, o aumento da resistência mecânica pela otimização do fator água-cimento e a redução do consumo de cimento pela melhoria na hidratação das partículas deste (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Os aditivos modificadores de pega, grupo dividido em aditivos aceleradores e

²⁰ São ácidos carboxílicos [*v. g.*] cuja molécula possui um ou mais grupos hidroxila (OH⁻).

aditivos retardadores de pega, têm funções relacionadas ao retardamento do início de pega do aglomerante, à aceleração deste início e ao aumento da velocidade de desenvolvimento das propriedades mecânicas do concreto nas primeiras idades. Dentre as principais substâncias utilizadas como modificadores de pega citam-se o sulfato de cálcio hidratável ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o cloreto de cálcio (CaCl_2), o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), o carbonato de potássio (K_2CO_3), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o silicato de sódio (NaSiO_3), as substâncias tensoativas com grupos polares na cadeia do hidrocarboneto, entre outros (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Cada tipo de aditivo modificador de pega será utilizado de acordo com as necessidades de aplicação. Por exemplo, retardadores de pega são desejáveis quando trabalha-se com aplicação de grandes volumes de concreto, a fim de que o lançamento de toda a massa fresca possa se dar antes do início da secagem do mesmo. Já aceleradores de pega devem ser utilizados para acentuar características adquiridas na pega nos primeiros momentos após o lançamento do mesmo.

Um uso típico de aditivos aceleradores de pega é feito nos concretos por projeção a úmido, onde é interessante reduzir a perda de concreto por rebote, ou seja, perda pelo desprendimento do mesmo após o lançamento devido à baixa aderência dentro da própria pasta em estado fresco. Tais aditivos reduzem rapidamente a taxa de fluidez dos concretos após sua projeção sobre a superfície, sendo usual medir o desempenho de um acelerador de pega pela resposta dada pelo concreto no quesito aderência sobre a superfície. Porém, algumas propriedades termomecânicas do material em estado endurecido podem ser afetadas pelo uso indiscriminado destas adições, como a resistência mecânica e a fluência [v. g.], que podem ser prejudicadas em temperaturas de trabalho inferiores às normais (MARQUES *et al.*, 2004).

Aditivos minerais são materiais (principalmente silicosos) moídos em pós extremamente finos para adição em quantidades relativamente grandes nos traços comuns de concretos. Existem aditivos minerais pozolânicos [v. g. *in pozolana*], cimentantes, ou cimentantes e pozolânicos. Os fatores determinantes dos efeitos de um aditivo mineral sobre o concreto estão ligados à composição mineralógica e à

característica das partículas. Dentro destes conceitos, podem citar-se: a) como cimentantes, as escórias granuladas de alto-forno; b) como cimentantes e pozolânicos, as cinzas volantes alto-cálcio; c) como pozolanas altamente reativas, a sílica ativa e a cinza de casca de arroz; d) como pozolanas comuns, a cinza volante de baixo teor de cálcio e as pozolanas naturais contendo quartzo, feldspato [v. g.], mica [v. g.] e vidro de aluminossilicato [v. g.]; e) como pozolanas pouco reativas, a escória de alto-forno resfriada lentamente, a cinza de grelha, escória, e cinza de casca de arroz queimada em campo (MEHTA; MONTEIRO, 1994). Outros materiais também utilizados como adição mineral, muitas vezes em substituição à sílica ativa, são o caulim e o metacaulim [v. g.], porém, apesar de os mesmos possuírem custos relativamente menores do que a primeira, tais adições favorecem a redução da resistência mecânica a quente do concreto devido à formação de trincas na matriz, devendo seu uso ser considerado apenas para aplicações específicas (GEROTTO, et al., 2000).

A sílica ativa, também conhecida como sílica volatilizada, ou ainda, pós de sílica condensados, sílica pirogênica, pode ser definida como material composto por partículas pequenas de sílica amorfa, geralmente com diâmetros médios entre 0,1 e 0,2 μm , obtida normalmente pela limpeza, classificação e homogeneização de uma fumaça rica em sílica gerada no processo de produção de ferro-silício e silício metálico à temperatura de 2000°C em fornos de fundição (FREITAS, 1993; PAGLIOSA NETO, 1997; VELASCO, 2002).

A sílica ativa é formada por mistura de esferas submicrométricas e pequenos agregados primários altamente reativos (devido ao tamanho, forma e superfície das partículas), com percentual de sílica entre 95% e 98%. Pode ser classificada por sua composição química e por sua densidade (0,2 a 0,3 g/cm^3 para a forma não densificada e 0,5 a 0,6 g/cm^3 para a forma densificada) (PAGLIOSA NETO, 1997).

A sílica ativa exerce papel de grande influência nas propriedades do concreto, principalmente sobre o comportamento reológico do concreto fresco, a distribuição de poros (como será visto no capítulo “metodologia”), os produtos formados durante a hidratação, as propriedades mecânicas e a durabilidade do mesmo (FREITAS,

1993). É também responsável pela redução no consumo de cimento no concreto em cerca de 75% com relação a um concreto convencional, devido à reação pozolânica da sílica e sua propensão ao aumento do empacotamento (distribuição da sílica ativa nos vazios, denominado efeito “*filler*”), bem como sua alta reatividade (PAGLIOSA NETO, 1997; VELASCO, 2002).

FREITAS (1993) destaca ainda que no concreto fresco a influência da sílica ativa está ligada à melhoria da trabalhabilidade, aumento da coesão e redução da tendência à segregação, também pelo fato de a mesma possuir partículas extremamente finas e sílica altamente reativa. Na fase endurecida, existem ganhos relacionados à resistência mecânica, à resistência à erosão, e ao comportamento frente a choques térmicos, bem como redução do índice de retração.

A sílica ativa é comercializada em forma de pó (em forma compactada) ou pasta aquosa (com melhoria da dispersão deste aditivo na massa do concreto), não existindo diferenças significativas nas propriedades do concreto endurecido, sendo, porém, bem diferenciadas em seu papel no concreto em estado fresco, com sua escolha definida pela disponibilidade, economia e considerações de serviço (VELASCO, 2002).

A adição de sílica ativa aumenta, contudo, a demanda de água para se manter uma determinada fluência no concreto, em progressão linear a este acréscimo, devendo-se, por isso, utilizar aditivos dispersantes para corrigir a fluidez sem utilização de água excessiva e que não entrará em reação com o cimento.

3.2.1.4 Agregado

Discutidos, pois, os três componentes do concreto, água, aglomerante e aditivo, resta agora o último componente essencial ao mesmo: o agregado.

Agregados são materiais inertes a reações químicas complexas com a água, sendo utilizados normalmente como material de enchimento dos concretos (MEHTA; MONTEIRO, 1994). Dentre os mais utilizados nos concretos refratários citam-se os

tijolos refratários britados, as argilas calcinadas, os minérios de cromo, a silimanita, a cianita [v. g.], a mulita, o bauxito calcinado, as aluminas fundidas ou sinterizadas [v. g. *in sinterização*], a magnésia sinterizada, cimentos Portland e escórias de alto-forno (FREITAS, 1993). PASCOAL; PANDOLFELLI (2000) citam como agregados para concretos refratários a alumina eletrofundida e a bauxita refratária, com destaque para esta última, devido à sua alta refratariedade e seu custo inferior.

Os agregados provenientes de britagem de tijolos, conhecidos como agregados reciclados, apresentam características variadas e peculiares devido à diversidade de aspectos envolvidos em sua produção, como o tipo do material britado e o processo de britagem (tipo de britador, dispositivo para extração de impurezas, etc.), e seu emprego deve considerar suas diferenças com relação às de agregados primários (LEITE, 2001).

As principais características dos agregados que influenciam diretamente no desempenho do concreto são a porosidade, composição granulométrica, absorção de água, forma e textura superficial das partículas, resistência à compressão, módulo de elasticidade, refratariedade e a presença de substâncias deletérias e impurezas nestes.

CUNHA-DUNCAN; BRADT (2003), em estudo feito sobre o comportamento de fratura de refratários, destacam a influência dos agregados pela relação entre o tamanho, a natureza e a distribuição dos mesmos, e a resistência mecânica e a tenacidade à fratura de concretos refratários, bem como a importância dos aspectos microestruturais destes para desempenhos satisfatórios nestes mesmos critérios. CUNHA-DUNCAN; BRADT (2003) verificaram que composições de refratários com maiores tamanhos de agregados apresentam menor resistência mecânica do que traços com agregados finos exclusivamente. Entretanto, é notório que concretos mais resistentes mecanicamente apresentam menor resistência ao choque térmico, derivando daí a opção pela utilização em grande parte dos casos de agregados com maiores dimensões.

Outro aspecto de grande influência é a distribuição granulométrica dos agregados,

que estão diretamente ligadas a questões como reologia, porosidade, resistência e segregação durante a mistura. A presença de curvas granulométricas descontínuas com maior ocorrência de agregados de grandes dimensões, por exemplo, possuem menor pseudoplasticidade [v. g.] e tixotropia [v. g.] do que traços com curvas contínuas, já que as forças mássicas como a fricção e a colisão elástica aumentam com o tamanho das partículas utilizadas (PILEGGI; PANDOLFELLI, 2002).

A proporção entre agregado e matriz também tem grande influência na segregação do concreto em estado fresco, já que quanto menor o teor da matriz no concreto maior será a propensão à segregação, o que limita a quantidade de agregados, principalmente em concretos bombeáveis (PILEGGI; PANDOLFELLI, 2002).

Outro fator importante na escolha de um agregado é a sua densidade, que não deve divergir muito da densidade da matriz, a fim de evitar também o processo de segregação em estado fluido (PILEGGI; PANDOLFELLI, 2002).

3.2.1.5 Outras Adições: Fibras

Por fim, um material não essencial ao concreto refratário, mas utilizado em situações específicas são as fibras. Tais materiais são muitas vezes adicionados à mistura do concreto para otimizar o desempenho dos mesmos frente a solicitações por força cisalhante ou processos de explosão por aquecimento. Dentre as fibras utilizadas, citam-se as fibras metálicas e as fibras poliméricas. Estas últimas foram estudadas por DOMICIANO *et al.* (2003), que concluíram que há aumento da porosidade e redução da explosão por secagem quando da utilização de fibras poliméricas no concreto. Ainda no mesmo estudo notou-se que a adição de fibras poliméricas, apesar dos ganhos em desempenho, dificulta o processo de mistura da pasta.

As fibras metálicas também são alternativa à resistência ao choque térmico, porém, mesmo apresentando potencial de reforço para secagem por manterem valores altos de resistência mecânica e de módulo de elasticidade na faixa de temperatura crítica, entre 150°C e 200°C, não superam o desempenho das fibras poliméricas utilizadas para o mesmo propósito (PERET; PANDOLFELLI, 2005).

Enfim, devido à grande variedade e complexidade dos componentes dos concretos, os conceitos que serão desenvolvidos neste trabalho são limitados apenas aos componentes existentes nos materiais estudados, conforme ficha técnica anexa (Anexo II) do concreto refratário aluminoso de baixo teor de cimento CEKAST-50-LC-BFC²¹ e detalhamento da pesquisa no *capítulo 4* deste.

3.2.2 Tipos de Concretos e Processos de Mistura e Moldagem

De acordo com a norma ASTM C-401 91 (ASTM, 1995), os concretos refratários são classificados em quatro categorias, conforme *Tabela 3.2.2.1*: convencional, baixo teor de cimento, ultra baixo teor de cimento, e sem cimento.

Tabela 3.2.2.1 – Classificação dos concretos refratários, conforme norma ASTM C-401 91.

Classificação dos concretos refratários	Teor de óxido de cálcio (CaO) (%)
Convencional	> 2,5
Baixo Teor de Cimento	1,0 < CaO ≤ 2,5
Ultra Baixo Teor de Cimento	0,2 ≤ CaO ≤ 1,0
Sem Cimento	< 0,2

Pode ocorrer ainda classificação dos mesmos conforme sua composição química, seu estado físico, método de aplicação, tipo de pega e densidade. Quanto à forma de aplicação, por exemplo, os concretos podem ser vertidos, vibrados, projetados ou socados. Ocorre ainda a produção dos concretos chamados “multifuncionais”, que são concretos que podem ser vertidos, projetados, vibrados ou socados, variando-se apenas, para isso, a quantidade de água de emassamento (INNOCENTINI₂ et al., 2001). Em qualquer situação, porém, independentemente da classificação adotada, devem ser atendidos na concepção do concreto os requisitos de uso e aplicação impostos pelas frentes de serviço, como, por exemplo, a temperatura de uso, o ambiente de trabalho, as condições dos ciclos de aquecimento e resfriamento (ciclagem térmica), o tempo requerido para a moldagem, a trabalhabilidade do mesmo, a forma de aplicação, bem como diversos outros fatores específicos, dentre eles, o seu custo final. O somatório destas variáveis definirá, ao fim, a melhor opção de utilização de matérias-primas, de curvas granulométricas, intensidade de aditivos,

²¹ Concreto convencional produzido pela IKERA S. A., empresa do grupo Magnesita S.A.

formas de mistura e tipos de aplicação, entre outras (*PAGLIOSA NETO, 1997*).

Concretos refratários convencionais são refratários monolíticos consistindo essencialmente de agregado e de cimento hidráulico, com o uso, em alguns casos, de pequenas quantidades de aditivo para melhoria de desempenho. Neles, a presença do cimento como ligante é fundamental para a garantia das propriedades refratárias no mesmo. Os cimentos de pega hidráulica mais utilizados nestes concretos são os cimentos aluminosos de baixa, média e alta pureza²², constituindo faixa entre 15% e 30% do volume total da mistura (*FREITAS, 1993*).

Usualmente considera-se que os resultados finais em serviço de concretos refratários convencionais dependem diretamente do controle dispensado nas etapas de instalação, cura e queima, não sendo equivocada a afirmação de que tais cuidados são igualmente importantes para o desempenho dos demais tipos de concretos refratários (*FREITAS, 1993*).

Na instalação ou moldagem do concreto, os principais aspectos a serem controlados são a quantidade de água adicionada na mistura²³, a forma e a intensidade de homogeneização, o tempo de pega e o método de conformação do concreto.

A cura, que para concretos refratários é definida como o processo de hidratação do cimento, desde seu primeiro contato com a umidade da mistura até aproximadamente 24 horas de seu início de pega, tem melhor aproveitamento se a temperatura ambiente do local de aplicação se encontrar entre 21°C e 32°C. Em temperaturas inferiores a 21°C, a cura é insuficiente e a porosidade da matriz é reduzida, com a formação de quantidades excessivas de gel aluminoso pela decomposição do hidrato formado nestas temperaturas, o que aumenta a propensão à ocorrência de explosão (estilhaçamentos explosivos) nas primeiras temperaturas de aquecimento (*FREITAS, 1993*). Quanto menor a temperatura, menor a taxa de hidratação do cimento (*BRITO, 1991*).

²² Cimentos aluminosos de alta pureza produzem melhores desempenhos que os demais (*FREITAS, 1993*).

²³ Posteriormente, no capítulo de resultados, será detalhada a importância deste controle na prevenção ao surgimento de porosidade não prevista para a matriz.

Em contrapartida, a temperaturas superiores a 32°C ocorre uma redução no tempo de pega e uma necessidade de aumento no teor de água na mistura, além de redução na área superficial dos hidratos formados, com o aumento do número de vazios ao redor dos cristais e consecutiva diminuição da resistência mecânica do concreto (*FREITAS, 1993*).

Além destes fatores, o teor de umidade utilizado na mistura deve ser acompanhado por controle rigoroso, para que a água não seja dosada em quantidades inferiores ou superiores à ótima, com prejuízos consideráveis no desempenho do concreto.

Após o período de cura, a água residual no concreto, que permanecera inerte nas reações, apresenta-se como elemento com potencial de fuga latente, e, por esse motivo, divide-se em água quimicamente ligada e água livre. A primeira, no período de aquecimento, entra em ebulição lentamente, sendo expelida gradativamente pelos poros do material. A segunda, no entanto, quando o aquecimento atinge temperaturas entre 100°C e 150°C, é rapidamente evaporada, com aumento considerável de volume, e pode gerar danos à estrutura do concreto caso esta oponha resistência a sua fuga. Por isso, as taxas de aquecimento²⁴ (além de outras razões) devem ser controladas em velocidades que serão definidas de acordo com as variáveis de cada concreto, entre elas o teor de água e a espessura da camada instalada (*FREITAS, 1993*). Estas taxas de queima são normalmente recomendadas pelo fabricante segundo as características específicas do produto medidas em laboratório, podendo chegar a períodos superiores a 4 dias. Após o processo de queima, os refratários podem ser utilizados nos processos operacionais por estarem livres de água da mistura.

Além dos concretos refratários convencionais, outro grupo tem destaque na utilização de monolíticos refratários: os concretos refratários baixo teor de cimento (CRBTC). Estes são misturas com adição de partículas ultrafinas reativas, sílica volatilizada e aditivos químicos, cujas propriedades a quente são otimizadas pelo uso de baixos teores de cimento. Isto se explica pelo fato de que a presença de cimento aluminoso é prejudicial para as propriedades físicas do concreto a altas

²⁴ Também chamada taxa de queima.

temperaturas ou após aquecimento, devido aos produtos de baixa refratariedade gerados pela reação entre estes cimentos e os agregados do concreto quando aquecido (FREITAS, 1993).

São normalmente produzidos com adição de pós finos, como SiO_2 e Al_2O_3 , dispersantes, além do uso de cimentos de aluminato de cálcio mais puros, gerando redução do teor de cimento e de água necessários na mistura. Contêm, geralmente, entre 4% e 8% de CAC e requerem entre 3% a 7% de água para moldagem, sendo que o fator água/cimento é otimizado devido à boa distribuição granulométrica das partículas constituintes dos mesmos (FREITAS, 1993).

Por último, além das duas categorias apresentadas acima, outras duas completam a classificação dada pela norma ASTM C-401 91: os concretos de ultra baixo teor de cimento (UBTC) e sem cimento, ou cimento zero (ZC). Numa definição sucinta para tais concretos pode-se dizer que estes são concretos igualmente dosados com utilização de pós finos e aditivos, sendo que estes são produzidos com base no fato de que a redução do CaO proveniente do cimento evita a produção de fase líquida na faixa de temperaturas de serviço.

Nos concretos UBTC, apesar do reduzido índice de utilização de cimento, existem ligações hidráulicas que prejudicam o desempenho do mesmo em temperaturas intermediárias, entre 300°C e 800°C. Já nos concretos ZC tais ligações não existem ou são desprezíveis, gerando materiais cuja resistência é relacionada especificamente ao grau de empacotamento das partículas, influenciado normalmente pela distribuição granulométrica e pela defloculação [v. g.] da matriz (STUDART₂ et al., 2001). Os concretos UBTC e ZC não serão estudados com aprofundamento aqui por se tratarem de materiais diversos aos analisados nesta pesquisa, não sendo descartada, entretanto, a possibilidade de avaliação da generalização dos resultados aqui encontrados a estes concretos em trabalhos futuros.

3.2.3 Principais Propriedades dos Concretos Refratários

As diversas propriedades dos concretos refratários são as responsáveis pela escolha destes na aplicação nos variados serviços e sob as diversas condições de uso a altas temperaturas ou ambientes severos, sendo tais propriedades diretamente relacionadas com as características químicas e mineralógicas dos seus constituintes, o que, consecutivamente, diferencia cada um dos tipos de concretos refratários existentes. A diferenciação entre tipos de concretos também se relaciona com a qualidade dos materiais empregados, incluído a pureza dos mesmos, bem como as tecnologias utilizadas em sua fabricação e no seu preparo (inclusive mistura e moldagem) (BUDNIKOV, 1964).

As principais propriedades dos concretos refratários são aquelas que determinam diretamente sua habilidade de resistir a fatores destrutivos quando de seu uso como revestimento de equipamentos, podendo ser destacadas a refratariedade, sua resistência mecânica a altas temperaturas, o coeficiente de dilatação em temperaturas elevadas, a termoclase, a resistência à explosão e à abrasão e a resistência ao ataque de escórias, sendo as duas últimas as que mais exigem cuidados de fabricação e moldagem para serem alcançadas em valores satisfatórios (BUDNIKOV, 1964).

A resistência ao ataque de escórias pode ser avaliada indiretamente pela análise de outras propriedades do material, como a densidade e as resistências estrutural, térmica e mecânica, que por sua vez são determinadas pela porosidade, densidade aparente [v. g.], massa específica²⁵ [v. g.], permeabilidade a gases, resistência (à compressão, à tração ou à flexão), resistência a abrasão, e resistência a impactos. A resistência à compressão e a porosidade, variáveis facilmente determináveis, geram informações seguras sobre a qualidade do produto e dos processos de produção e moldagem destes. A termoclase [v. g.] e a propriedade de isolamento térmico são normalmente avaliadas com base na expansão térmica, no módulo de elasticidade, na condutividade térmica e capacidade calorífica [v. g.] (BUDNIKOV, 1964).

²⁵ Também chamada densidade relativa.

A **refratariedade** de um material é a sua habilidade de resistir aos efeitos das altas temperaturas sem se fundir completamente. É determinada com o auxílio de uma amostra de tamanho e forma padrões aquecida a uma taxa predefinida. Esta amostra, denominada “cone”, tem a forma tronco-piramidal com três lados, com 30 mm de altura, 8 mm de largura em cada um dos lados da base inferior e 2 mm nos da base superior. Em altas temperaturas o material sofre amolecimento, e como a viscosidade é reduzida, o peso do mesmo faz com que ocorra escoamento da estrutura, aumentando a seção da base inferior. A temperatura na qual o material começa a ceder-se e o topo do cone desce ao nível da base é tomado como o ponto de amolecimento padrão do material, ou a refratariedade deste. A medição é feita por um pirômetro ótico (BUDNIKOV, 1964).

Tabela 3.2.3.1 – Refratariedade de alguns materiais (BUDNIKOV, 1964).

Material refratário	Refratariedade (°C)
Quartzito	1730-1750
Produtos de alta alumina	1780-2000
Produtos de magnesita	Acima de 2300
Argila refratária	1580-1750
Caulim	1740-1770
Produtos semi-ácidos	1610-1710
Produtos de cromo-magnesita	Acima de 2000
Produtos de dolomita	Acima de 2000
Produtos de chamote [v. g.]	1610-1750

Tabela 3.2.3.2 – Pontos de fusão de alguns compostos com propriedades refratárias (BUDNIKOV, 1964).

Composto	Ponto de fusão (°C)	Composto	Ponto de fusão (°C)	Composto	Ponto de fusão (°C)
SiO ₂	1713	2CaO·SiO ₂	2130	Cr ₂ O ₃	2300
Al ₂ O ₃	2050	3CaO·SiO ₂	1930	Fe ₂ O ₃	1560
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1910	MgO·Al ₂ O ₃	2135	FeO·Fe ₂ O ₃	1538
MgO	2800	ZrO ₂	2715	MgO·Fe ₂ O ₃	1570
CaO	2570	ZrO ₂ ·SiO ₂	2430	MgO·Cr ₂ O ₃	2330
MgO·CaO	2300	BeO	2610	FeO·Cr ₂ O ₃	2250
MgO·SiO ₂	1557	ThO	3050	SiC*	2700
2MgO·SiO ₂	1890	TiO ₂	1850	C*	3500

* No carbono e no carbeto de silício ocorre sublimação na temperatura indicada (não há fusão).

A refratariedade de um material está diretamente relacionada com a composição química e a pureza das substâncias primárias constituintes do mesmo. A Tabela

3.2.3.1 apresenta os índices de refratariedade de alguns materiais com propriedades refratárias. Outra característica importante, o ponto de fusão, está relacionada para algumas substâncias constituintes dos principais refratários conhecidos na *Tabela 3.2.3.2*.

A **resistência estrutural a altas temperaturas, ou refratariedade sob cargas (“creep”; fluência)**, definida pela capacidade de resistência mecânica atingida por um material sob a aplicação de temperaturas elevadas, é garantida após exposição de amostra à temperatura pela qual ocorre amolecimento da estrutura sob a aplicação de carga estática de 2 kg/cm^2 , valor que, na prática, não é atingido pelas estruturas de revestimento de fornos. Esta propriedade é influenciada pelas características químicas e mineralógicas do material, pela presença de fases cristalinas e, também, pela razão numérica entre a quantidade de suas fases cristalina e vítrea e a viscosidade da fase líquida formada quando as fases cristalinas e vítreas de baixa fusão se liquefazem (BUDNIKOV, 1964).

A **constância de volume a altas temperaturas** é a propriedade relacionada com as variações do volume de um material (retração e expansão) quando exposto a curvas de aquecimento que culminam em temperaturas elevadas, variações estas derivadas das mudanças de composição de fases, recristalizações e sinterizações no material aquecido. Estas mudanças de volume afetam diretamente o comportamento do material frente às solicitações de uso do mesmo. Por exemplo, a retração pode gerar desde problemas como descentralização de cargas até o colapso da estrutura e desintegração prematura da mesma. Por outro lado, a expansão, quando moderada, pode gerar efeitos positivos à estrutura, mas, em valores excessivos, gera distorções na forma e na distribuição de cargas, além de dilatação do equipamento (esforço sobre as juntas do mesmo). As variações ocorridas pelo aquecimento por tempo prolongado podem atingir níveis irreversíveis, devido à formação de fases estáveis no interior do material (BUDNIKOV, 1964).

A **resistência à explosão** pode ser definida como a resistência do refratário ao efeito de explosão interna por aumento de volume quando exposto ao aumento de temperatura. Esta propriedade está ligada à quantidade de poros interconectados do

material, que possibilitarão o alívio das pressões internas quando gases e elementos como a água se tornem expansíveis frente às condições de aumento de temperatura. Em concretos refratários, o tempo de secagem²⁶ da estrutura deve ser extremamente lento, devido à rápida expulsão da água livre em temperaturas acima de 100°C e à retenção de água no interior de fases de cimento com baixa densidade (AKIYOSHI₁, et al., 2002), sendo bastante importante o controle de aspectos estruturais como a porosidade para otimização desta propriedade (DOMICIANO et al., 2003).

A **resistência à termoclase**²⁷ é a capacidade de um refratário de resistir ao lascamento com perda de fragmentos das faces do material pela propagação de trincas em sua estrutura, provenientes da ação de choque térmico. Os refratários apresentam maior resistência à termoclase no processo de aquecimento do que no resfriamento por apresentarem maior resistência à compressão do que de tração, flexão ou torção, considerando que durante o aquecimento os esforços e tensões gerados na superfície são predominantemente de compressão devido aos movimentos expansivos internos do material, ao passo que no resfriamento têm-se tração pelo retorno ao estado inicial do material em temperaturas inferiores (NASCIMENTO, 2007).

A termoclase pode apresentar-se em três tipos: termoclase térmica, gerada por tensões provenientes de taxas não uniformes de expansão e contração (ligadas a variações de temperatura); termoclase mecânica, gerada por pressão ou impacto em situações onde o sub-dimensionamento do coeficiente de dilatação resulta no surgimento de trincas na face quente, principalmente durante o aquecimento; e termoclase estrutural, resultante de tensões advindas de alterações na microestrutura ao longo do material (NASCIMENTO, 2007; NORTON₂, 1993).

A **resistência ao choque térmico** é a capacidade de um material refratário suportar as tensões térmicas internas geradas pelas variações térmicas cíclicas responsáveis

²⁶ O termo secagem aqui descrito refere-se ao processo de eliminação de água livre e adsorvida por aquecimento, não representando o período de cura (reação de água com o cimento), como normalmente é usado para estudos de concretos de cimento Portland.

²⁷ Termoclase, em inglês, traduz-se como “*spalling*”.

pelo surgimento de fissuras e trincas no material, reduzindo seu desempenho. Esta propriedade está diretamente relacionada com a condutividade térmica, sendo que, quanto maior a condutividade, mais homogênea será a distribuição de tensões e consecutivamente menor a tensão máxima desenvolvida no sistema (*QUINTELA et al., 2001*).

BUDNIKOV (1964) define a resistência ao choque térmico como a capacidade do material refratário resistir a repetidas variações de temperatura sem se romper ou fraturar-se, estando tal capacidade diretamente relacionada com o coeficiente de difusividade térmica do material, que ditará a velocidade de propagação do calor através da estrutura e consecutivamente o ritmo de aquecimento e resfriamento adequados para a mesma.

NASCIMENTO (2007) destaca que a resistência ao choque térmico é proporcional à resistência à ruptura do material, considerando que quanto maior a resistência ao choque térmico, menor a elasticidade e menor o coeficiente de expansão térmica.

A **resistência à corrosão por escórias** é a capacidade de um material refratário resistir às ações destrutivas por efeitos físicos ou químicos de materiais como escórias formadas durante a fusão de metais, óxidos formados através do aquecimento de lingotes [*v. g.*], cinzas ou escórias provenientes de combustíveis (após utilização), entre outros materiais presentes em processos de aquecimento e queima (dolomita), sinterização (clínquer para cimento Portland), ou fusão a altas temperaturas (vidros). Poeiras e vapores destes materiais, quando expostos a variações de temperaturas, acomodam-se sobre os revestimentos refratários, reagindo quimicamente com estes conforme sua maior ou menor propensão a tais reações, formando acúmulos de resíduos destas combinações químicas sobre a superfície. Tais reações dependem diretamente das composições químicas dos refratários e dos materiais produzidos nos fornos (a definição do tipo de refratário deve acompanhar os materiais produzidos para compatibilizar materiais menos reagentes), bem como das temperaturas de serviços, devido à formação de fases reativas nestas duas categorias de materiais, além da intensidade de operação dos processos nestes fornos (*BUDNIKOV, 1964*).

A **expansão térmica** é o aumento reversível de volume de um material quando submetido a aquecimento, não envolvendo reações irreversíveis como mudanças de fases geradoras de composições secundárias que necessitam de alta energia para reversão. Esta propriedade tem grande influência na fadiga gerada em processos de aquecimento ou resfriamento rápidos, bem como na resistência à termoclase do material. A expansão térmica depende exclusivamente da composição química e mineralógica do material (BUDNIKOV, 1964).

A **condutividade térmica** de refratários é definida como a propriedade de um material conduzir calor, sendo uma variável importante na determinação do tipo de revestimento de um equipamento com base na transferência de calor a qual o mesmo está sujeito. Esta propriedade, em conjunto com expansão térmica, afeta a termoclase do mesmo, determinando o cisalhamento relativo do refratário. A condutividade do calor é reduzida com o aumento da porosidade (BUDNIKOV, 1964).

A **condutividade elétrica**, propriedade que mensura a capacidade de condução elétrica pelo material, aumenta nos refratários à medida que a temperatura é acrescida, devido à formação de fases líquidas ao longo do aquecimento do material a altas temperaturas (geralmente acima de 1000°C) (BUDNIKOV, 1964).

As **deformações elástica e plástica** são de difícil determinação devido aos valores reduzidos que são característicos nestes materiais. O aumento da temperatura para níveis elevados amplia a capacidade de deformação dos refratários, o que pode gerar um grande efeito em sua termoclase. A aquisição das propriedades plásticas pelos mesmos quando aquecidos é causada pelo amolecimento das fases vítreas formadas em seu interior (BUDNIKOV, 1964).

A **resistência à compressão** é uma característica importante dos materiais refratários, que depende da qualidade da mistura do molde, homogeneidade da estrutura e boa queima (quando em materiais conformados). Esta característica é normalmente atingida pelos mesmos nos estágios de recristalização e sinterização durante a exposição a altas temperaturas. As exigências em serviço para as

propriedades de resistência à compressão, apesar de apresentarem valores razoáveis, são normalmente mais ligadas à influência positiva nas resistências à abrasão, ao impacto e a outros fatores mecânicos, do que às solicitações de carregamento compressivo (*BUDNIKOV, 1964*).

As **resistências à tração, flexão e torção**, propriedades baseadas na capacidade de o material resistir a esforços com tais tensões, são importantes principalmente pelo fato de que esforços deste tipo são comuns no processo de aquecimento devido a efeitos de dilatação diferentes em diversas partes do material, proveniente da velocidade de condução de calor de cada refratário e a velocidade de aquecimento em serviço do equipamento revestido. Nos casos de revestimentos em contato direto com os produtos da linha, com destaque para materiais em fase líquida, como os vidros, ocorrem também esforços gerados pela movimentação e mecânica destes, como, por exemplo, efeitos de pressão hidrostática (*BUDNIKOV, 1964*).

A **resistência à abrasão e à erosão** é a habilidade do revestimento refratário de resistir ao efeito abrasivo de outros materiais, podendo estes ser materiais aparentemente duros (abrasão) ou até mesmos gases (quando em determinada quantidade de movimento – erosão), definindo em alguns casos sua vida útil (que poderá ser menor do que a gerada pelas fraturas térmicas dos ciclos de reaquecimento). Depende não somente da densidade e resistência à compressão, mas também da estrutura e da colagem dos grãos do material. Estudos realizados em materiais aquecidos demonstram que em temperaturas entre 700°C e 900°C ocorre redução da resistência à abrasão dos materiais refratários, devido à formação de fases vítreas com certa viscosidade; em temperaturas superiores, entre 800°C e 1000°C, o refratário retoma a resistência à abrasão, atingindo valores até mesmo superiores aos verificados em temperatura ambiente; acima destes valores, verifica-se novamente redução desta resistência, pelos efeitos da viscosidade (*BUDNIKOV, 1964*).

A **resistência a impactos** é caracterizada pela capacidade do revestimento resistir a colisões do material aquecido no forno (sólidos, líquidos ou gases) contra sua

superfície exposta, variando com a sua viscosidade (BUDNIKOV, 1964).

A **densidade** de um material refratário, que define principalmente sua compacidade, é dada pela razão entre a massa e o volume do material, sendo normalmente medida pela sua facilidade de absorção de água, sua densidade aparente e sua porosidade real e aparente (a porosidade será estudada com detalhes no capítulo seguinte), sendo fator determinante de outras propriedades, como as resistências à compressão e a impacto (BUDNIKOV, 1964).

No capítulo seguinte será estudada com detalhes a propriedade porosidade, objeto desta pesquisa.

3.3 Permeabilidade de Concretos Refratários

A porosidade é um fator de extrema importância no desempenho dos materiais refratários em geral, principalmente nos concretos, onde o surgimento de poros é mais evidente, devido a etapas de produção, como a adição de água e a forma de lançamento do mesmo. Esta propriedade pode afetar direta ou indiretamente outras do material refratário, como a resistência à abrasão, resistência à compressão, resistência à explosão, etc., e é medida normalmente com relação à permeabilidade, propriedade esta de grande influência em grande parte dos fenômenos patológicos dos concretos refratários²⁸.

GOMES (1995) define a permeabilidade como *[sic]* “a propriedade que identifica a possibilidade de passagem de água através de um dado material” [...], podendo ocorrer por infiltração sob pressão, por capilaridade ou por difusão do vapor d’água.

²⁸ Diversas patologias características de materiais refratários, bem como a própria durabilidade de tais materiais estão diretamente relacionados com os índices e tipos de porosidade encontrados na matriz e interface dos mesmos, quer seja pela variação volumétrica e de massa, quer seja pela variação na permeabilidade à entrada de agentes externos como água e gases (GREGG; SING, 1995). Não raro, observa-se o surgimento de patologias ligadas ao transporte de substâncias para o interior dos materiais, tendo-se para isso a presença da água, veículo importante e eficaz para os processos de movimentação interna dessas substâncias no interior dos poros do material. Efeitos como a lixiviação (processo onde substâncias inertes presentes no interior de um sólido são diluídas em um líquido e consecutivamente retiradas do interior deste sólido pela movimentação do líquido solvente) e a carbonatação (também conhecido como “eflorescência”) são diretamente e proporcionalmente relacionados à quantidade e tipo de porosidade presente em um determinado material (BOLTE; DIENEMANN, 2004).

AKIYOSHI₂ et al. (2001) avaliam em sua pesquisa, entre outros, a influência da porosidade na condutividade térmica de materiais refratários. *PASCOAL; PANDOLFELLI (2000)* relacionam o aumento da porosidade ao uso de bauxitas refratárias em substituição a agregados de alumina, destacando que o aumento da quantidade de poros promove a diminuição da resistência mecânica, da refratariedade sob carga e da resistência à penetração por escória no material.

DOMICIANO et al. (2003) relacionam aumentos da resistência à explosão pelo aumento da porosidade gerada pela adição de fibras poliméricas na mistura refratária, analisando a forma de adição destas fibras para que garantam o desempenho destas no concreto seco sem prejudicar as condições de mistura do concreto fresco.

Outro estudo importante foi realizado por *SALVINI et al. (2000)*, quando correlacionaram a influência da porosidade e a resistência mecânica de materiais refratários utilizados como filtros, uma vez que a porosidade é extremamente necessária para que estes materiais atendam à função a que se propõem, principalmente com base no número de poros e no diâmetro destes em tais materiais. Esta propriedade, contudo, afeta a resistência mecânica, e, por isso, deve ser controlada para que se obtenham níveis ótimos para tais materiais de modo a garantir que os mesmos tenham resistência suficiente e porosidade adequada à sua função de filtros.

INNOCENTINI₁; PANDOLFELLI (1999) destacam que a “durabilidade do revestimento refratário está diretamente ligada à capacidade do mesmo em não reagir com líquidos ou gases, que podem causar a degradação da estrutura porosa” [sic]. Por isso, destacam que a realização de ensaios e estudos sobre a porosidade são de grande importância para a execução de refratários mais duráveis, levando em conta o alto custo característico da substituição de revestimentos refratários, devido principalmente às paradas na linha de produção de um equipamento necessárias para tais reparos. Segundo os autores, nestes ensaios é possível associar a penetração de agentes corrosivos no interior do material refratário com suas propriedades estruturais, como a composição, granulometria dos constituintes,

empacotamento dos grãos, bem como variáveis de processamento, como temperatura de secagem e calcinação.

No mesmo estudo, *INNOCENTINI₁; PANDOLFELLI (1999)* destacam a importância da permeabilidade nas etapas de secagem e queima, onde a evaporação de líquidos e vapores deve ser permitida sem afetar a estrutura do refratário. Certos padrões de permeabilidade, por exemplo, reduzem em muito a velocidade de secagem, tornando o uso do material inviável economicamente, pois gera aumento nos tempos de parada dos equipamentos revestidos. Outros padrões, como a porosidade fechada podem gerar problemas de aumento da pressão interna do material quando aquecido, gerando a explosão do mesmo. Por outro lado, o excesso de poros, apesar de favorecer a saída dos vapores, prejudica a resistência mecânica do material.

Outro estudo importante, feito por *STUDART₁, et al. (1998)*, destaca que a redução da porosidade obtida em estruturas de concretos sem cimento com relação a outro de ultra baixo valor de cimento resulta em ganho na resistência mecânica em temperaturas acima de 300°C, isto devido à presença de água nos concretos UBTC para hidratação do cimento.

Com o objetivo, pois, de estudar o tema porosidade, é interessante definir um conceito paralelo, caracterizado por alguns autores como um sinônimo, mas que pode ser melhor caracterizado como consequência da mesma: a permeabilidade. Toma-se, então, como conceito de **permeabilidade** a interação dinâmica entre o meio poroso e um fluido, onde este último atravessa o primeiro, preenchendo os vazios interconectados deste. Este conceito tem grande aplicação, uma vez que a estimativa da durabilidade de um revestimento refratário depende diretamente da facilidade que oferece à penetração de gases ou líquidos corrosivos no interior de sua estrutura. Outros aspectos envolvidos na análise são a viscosidade do fluido e a compressibilidade do mesmo. Este conceito também é importante no entendimento da cinética de secagem do refratário (*INNOCENTINI₁; PANDOLFELLI, 1999; PARDO et al., 2001*).

A permeabilidade pode ser trabalhada, pois, com atuação direta na porosidade do material. Por exemplo, o efeito “*filler*” (discutido no sub-tópico aditivos) diminui a porosidade total pelo aumento do empacotamento e redução da continuidade dos poros, devido ao alojamento de partículas que se posicionam nos interstícios da pasta, preenchendo os macroporos e poros capilares. A redução na quantidade de poros capilares culmina na redução da permeabilidade e da velocidade de penetração de agentes agressivos às estruturas do concreto, tornando-as mais resistentes (VELASCO, 2002). INNOCENTINI₃ et al. (2002) destacam que em concretos quimicamente similares, o ataque por um mesmo agente corrosivo ocorrerá mais facilmente no concreto com maior porosidade.

O índice de transporte de agentes agressivos por meio da absorção e de permeabilidade é governado pela taxa de penetração de fluidos, já que é somente através da presença de líquidos que os agentes são transportados para o interior do concreto. A presença de umidade nos poros do concreto na forma de vapor, além da água no estado líquido, influi também no ingresso destes agentes, principalmente do gás carbônico, devido ao fato de que a difusão é o principal processo pelo qual o dióxido de carbono penetra no concreto, atravessando os poros com ar e também com água (SATO).

Uma representação esquemática da dimensão dos poros e sua correlação com fenômenos de permeabilidade, que foi baseada em SATO (*sic*), encontra-se na *Figura 3.3.1*. Pela análise da figura é possível concluir, além de outras análises, que existem faixas de porosidade onde, apesar de grande propensão à absorção de água por imersão ou por pressão, não há ocorrência do fenômeno de capilaridade, pois a energia capilar é insuficiente devido ao grande diâmetro dos poros.

A mudança na estrutura do espaço poroso de um material pode ser feita tanto por meio da diminuição do volume total de vazios como também pela modificação na distribuição do tamanho dos poros (HELENE, 1993), através de alterações na sua composição e das condições de cura e de exposição. Por exemplo, nos concretos curados ao ar (como é o caso do concreto analisado nesta pesquisa), a porosidade varia com a distância em relação à superfície exposta devido às alterações no grau

de hidratação, causadas pelo gradiente de umidade que existe nesta região em função do transporte de umidade que ocorre entre o material e o meio externo. A porosidade pode ainda ser alterada em decorrência de reações químicas entre as substâncias presentes no meio ambiente e no concreto, através do transporte dessas para o interior do material com auxílio da água e de seu potencial solubilizador (SATO).

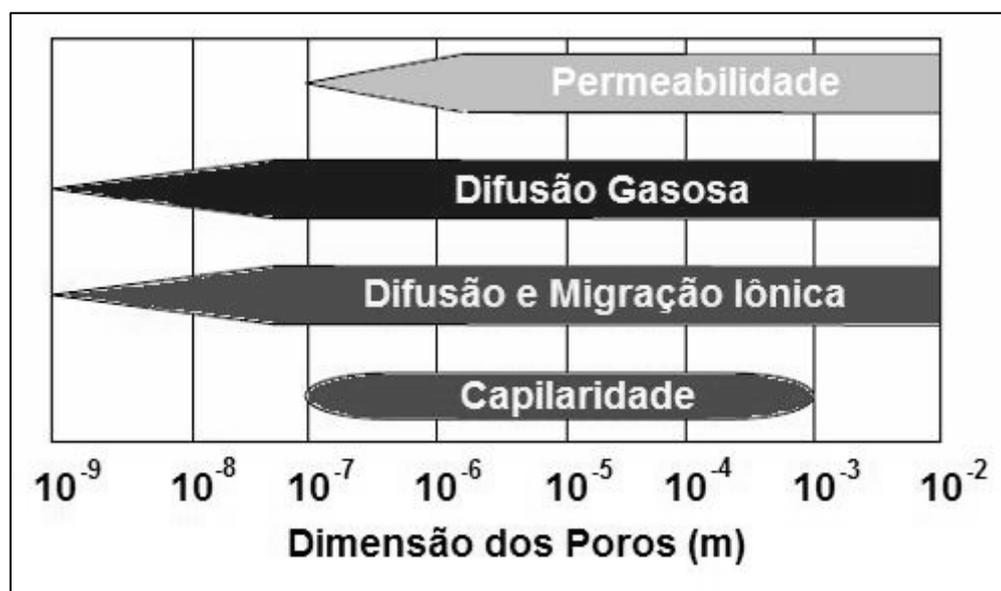


Figura 3.3.1: Tamanho dos poros e fenômenos de permeabilidade (SATO, sic).

INNOCENTINI₂ et al. (2001) concluem em seus estudos que a distribuição granulométrica e o teor de água adicionado na mistura são os principais fatores determinantes da permeabilidade de concretos, e consecutivamente, de sua porosidade. Estes autores destacam a influência da presença de poros no material sobre a velocidade de aquecimento e a temperatura máxima permitida ao revestimento refratário, bem com sua suscetibilidade à corrosão e ao ataque químico pela penetração de agentes reativos com o mesmo. Tal estudo se desenvolveu com análise das variáveis teor de água, vibração e empacotamento da mistura.

GEROTTO₂ et al. (2000) destacam em seus estudos que aumentos no teor de sílica ativa adicionada à mistura de concreto refratário geram a redução da porosidade devido ao aumento do empacotamento e aproximação da curva granulométrica de padrões ótimos. Neste estudo constatou-se que a sílica ativa gera aumento do

empacotamento principalmente pela sua forma e tamanho.

Um melhor empacotamento dos grãos, porém, torna os processos de secagem e aquecimento críticos, já que, quanto mais poroso é o revestimento, mais rápidas serão estas etapas. Esta característica tem grande influência econômica, pois, quanto maior o tempo de parada do equipamento, mais oneroso é o processo de reparo para a sua linha de produção (PARDO *et al.*, 2001).

É conhecido também o fato de que o aquecimento reduz a porosidade do concreto, principalmente após a sinterização, pois o tratamento térmico é normalmente acompanhado pela redução da quantidade e do tamanho dos poros. MACEDO; HERNANDES (2000), em estudo desenvolvido nesta linha, destacam a ocorrência de fechamento dos poros do material após processo induzido de sinterização a laser. SILVA₂; ALVES Jr. (1998) destacam a influência da sinterização por fase líquida na diminuição da porosidade, já que neste tipo de processo de sinterização a presença de fase líquida (fusão de um dos constituintes ou reação entre mais de um componente) no interior do material gera fechamento dos poros por penetração. GEROTTO₁ *et al.* (2000) também citam a influência da sinterização na redução da porosidade.

Outro aspecto notório pode ser registrado quando se expõem concretos similares a processos de cura em diferentes temperaturas. AKIYOSHI₁ *et al.* (2002) concluem que concretos curados em temperaturas inferiores a 21°C apresentam uma permeabilidade menor que os concretos curados em temperaturas superiores, apesar de possuírem a mesma porosidade. Isto se explica pelo fato de que a interligação dos poros e interstícios nos concretos curados em temperaturas inferiores a 21°C é obstruída pela presença de hidratos com maior quantidade de água estrutural.

Com base nessas informações, percebe-se que a permeabilidade do concreto deverá ser suficiente para reduzir as tensões internas provenientes da secagem a valores inferiores aos da resistência à tração e explosão do revestimento (PARDO *et al.*, 2001).

É por isso que a busca por valores ótimos de permeabilidade e porosidade é necessária, já que o surgimento não controlado desta pode acarretar problemas no revestimento nos dois extremos de sua ocorrência.

A permeabilidade é usualmente governada por equações que relacionam a queda de pressão e a velocidade do fluido durante seu escoamento dentro do meio poroso (PARDO *et al.*, 2001).

Diversos processos e ensaios de mensuração de permeabilidade são conhecidos. INNOCENTINI₃ *et al.* (2002) destacam entre estes os métodos de imersão total (Arquimedes), para determinação de porosidade aparente, expulsão de água, para determinação do diâmetro máximo de poro, e intrusão de mercúrio (porosimetria), destacando que a utilização conjunta dos dois primeiros se mostra mais adequada do que a última técnica.

Os poros de um material podem dividir-se em dois grupos com relação à sua capacidade permeável: a) poros abertos ou interconectados, onde a permeabilidade é possível por fenômenos como capilaridade e evaporação; b) poros fechados ou sólidos, onde não existe comunicação permeável. Esta, porém, não é a única variável relacionada com os poros, sendo importante considerar outros três aspectos: o tamanho, a forma e a distribuição dos poros. A *Tabela 3.3.1* apresenta as categorias de poros por dimensão.

Tabela 3.3.1 – Classificação dos poros de acordo com suas dimensões (GREGG; SING, 1995).

Classificação	Diâmetro médio dos poros
Microporo	Menor que 2 nm
Mesoporo	Entre 2 e 50 nm
Macroporo	Maior que 50 nm

A classificação pelo tamanho dos poros citada na *Tabela 3.3.1* é importante quando é necessário analisar características de um material como a absorção por capilaridade ou por imersão do mesmo em meio líquido. GREGG & SING (1995) destacam que a variação das velocidades e propensões à absorção nestas condições são diretamente influenciadas pela proximidade das paredes dos poros,

com destaque para maior absorção por capilaridade em mesoporos e maior absorção por imersão ou pressão nos macroporos.

4 METODOLOGIA

Grande parte das patologias e defeitos no desempenho apresentados por concretos refratários estão relacionadas com a sua porosidade e permeabilidade. Por isso, a alteração da porosidade do concreto pode ser uma solução econômica, eficiente e simples para aumentar a durabilidade do mesmo, considerando que a redução do fluxo de água no interior do material é benéfico se tomado o fato de que ela é um dos maiores veículos de substâncias nocivas para dentro deste, apesar de tal efeito se limitar apenas ao período compreendido entre o fim da cura e o início do processo de aquecimento do material (em serviço).

Assim, neste estudo de permeabilidade e porosidade buscou-se analisar a influência do volume total de vazios e das dimensões dos poros nas propriedades de transporte de água, com base na análise de três vertentes primárias desta propriedade: a porosidade total, que mede o percentual de vazios por unidade de massa de concreto; a dimensão dos poros, que define o diâmetro médio dos vazios existentes na massa estudada; a interconectividade dos poros, que avalia o grau de ligação entre os diversos poros do material.

O objetivo da pesquisa é relacionar a influência da porosidade e da permeabilidade com a forma de dosagem e de lançamento, bem como a presença de material fino na matriz dos concretos estudados, considerando o grande número de fenômenos relacionados com a penetração e movimentação de água ou outras substâncias nos poros do material.

Para isso, foram definidos na pesquisa a utilização de três produtos distintos: concreto CEKAST-50-LC-BFC (CD-30-LC-M), com sílica ativa Elken 965 (dito padrão); concreto padrão com sílica ativa 696 ND; concreto padrão sem sílica ativa. Nestes concretos, variou-se a intensidade de vibração e o fator água/cimento para verificação da influência das mesmas na formação de poros no material, já que estas são variáveis com controle reduzido por serem realizadas no local de aplicação dos concretos. O concreto analisado é classificado como Baixo Teor de Cimento e possui sílica ativa em sua composição normal.

A opção por mudança do tipo de sílica ativa de Elken 965 para 696 ND foi escolhida para medir basicamente a variação de empacotamento entre dois tipos de materiais com a mesma função (a influência da quantidade de álcalis presentes em cada um dos traços também poderá ser avaliada, em trabalhos futuros, através desta variação, já que estas variáveis participam diretamente de reações como a de carbonatação). A opção pela utilização de traço sem sílica ativa objetivou avaliar o aumento do tamanho dos poros e a quantidade devido à redução da capacidade de empacotamento (em trabalhos futuros esta variável poderá ser usada para avaliar reações como a de carbonatação, devido à redução do índice de álcalis solúveis do material), e, como será visto, em parte das amostras nestes traços foi feita correção da quantidade de água de mistura devido à perda de fluidez e reologia da pasta devido à retirada dos finos²⁹.

4.1 Preparo das Amostras

O estudo experimental da permeabilidade aqui desenvolvido iniciou-se com a escolha das variáveis e o preparo das amostras. As amostras selecionadas para os ensaios dividem-se em 12 grupos distintos, sendo todos eles variações do concreto apresentado no Anexo II (conforme *Tabela 4.1.1*).

Tabela 4.1.1 – Amostras – resumo geral.

Sílica ativa	Vibração	Fator água / cimento	Nome da amostra	Nº de amostras
Elken 965 (Padrão) – grupo I	Vibrado	Normal	1 (A, B, C)	3
		Aumentado	2 (A, B, C)	3
	Acomodado	Normal	3 (A, B, C)	3
		Aumentado	4 (A, B, C)	3
Sem sílica ativa – grupo II	Vibrado	Normal	5 (A, B, C, D, E)	3 + 2 (a/c corrigido – “D”, “E”)
		Aumentado	6 (A, B, C, D, E)	3 + 2 (a/c corrigido – “D”, “E”)
	Acomodado	Normal	7 (A, B, C, D, E)	3 + 2 (a/c corrigido – “D”, “E”)
		Aumentado	8 (A, B, C, D, E)	3 + 2 (a/c corrigido – “D”, “E”)
696 ND – grupo III	Vibrado	Normal	9 (A, B, C)	3
		Aumentado	10 (A, B, C)	3
	Acomodado	Normal	11 (A, B, C)	3
		Aumentado	12 (A, B, C)	3

²⁹ Conforme descrito em FREITAS (1993) e no tópico 3.2.1.3.

O preparo das amostras foi feito conforme *Tabela 4.1.1*, sendo cada amostra nomeada por um número (indicando a variação dos materiais estudados) e uma letra (diferenciando corpos de prova de uma mesma variável). A moldagem dos corpos de prova citados foi efetuada nas instalações do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento – CPqD – da Magnesita S. A., na cidade de Contagem / MG, com utilização de equipamentos devidamente regulados e calibrados, normalmente utilizados nos processos padrões de medição e análise de materiais deste centro.

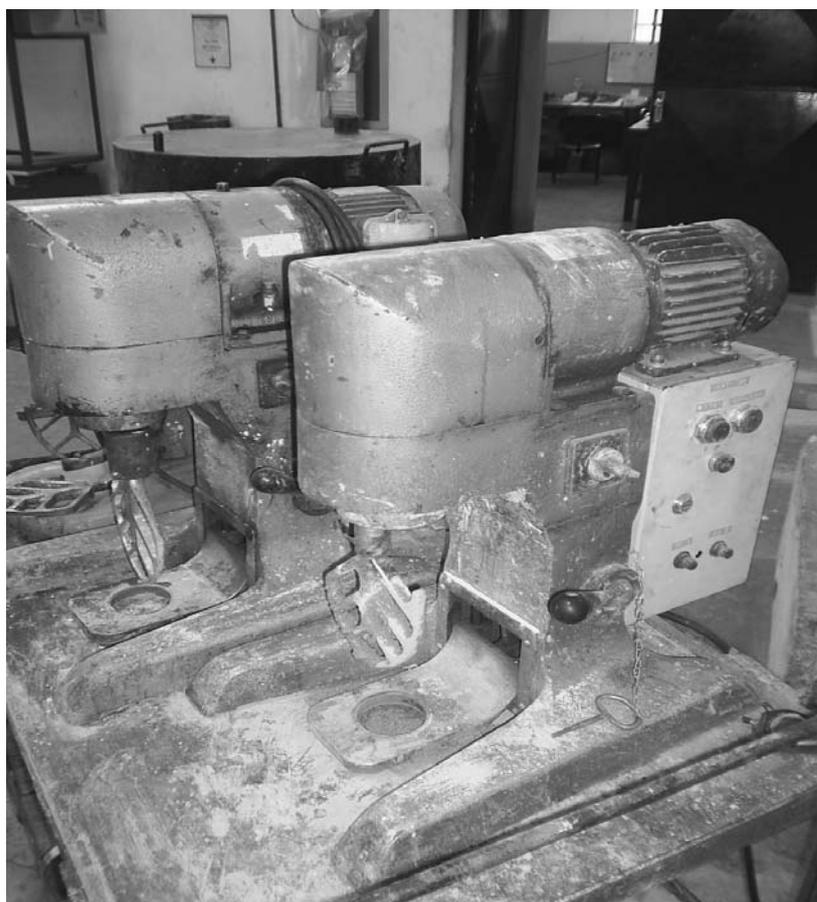


Figura 4.1.1: Misturador planetário, duas velocidades, capac. 5 kg.

Dentre estes equipamentos, podemos citar o misturador planetário (*Figura 4.1.1*) com capacidade para 5 kg e duas velocidades, pipeta em vidro transparente graduada com capacidade de 200 ml, balança com precisão de 0,01 g para pesagem dos diversos constituintes das misturas, formas em acrílico para moldagem de corpos-de-prova (cp's) prismáticos, mesa vibratória com intensidade variável (*Figura 4.1.2*), equipamento de jateamento de ar comprimido para secagem dos equipamentos, além de gamelas e espátulas de acrílico.



Figura 4.1.2: Mesa vibratória com intens. variável para moldagem de cp's.

O processo de preparo das amostras teve início com a pesagem dos diversos constituintes dos concretos a serem moldados e separação destes constituintes em 12 embalagens plásticas herméticas com indicação das composições de pesagem dos mesmos (Figura 4.1.3) e dos respectivos corpos de prova a serem confeccionados.



Figura 4.1.3: Separação dos materiais pesados e dosados.

Após a etapa de pesagem e dosagem de material seco, teve início a mistura de cada um dos tipos de concreto dosados. O equipamento de mistura mostrado na *Figura 4.1.1* foi devidamente calibrado e foi realizada limpeza em suas pás de mistura e gamela, com secagem desta através de jateamento de ar sob pressão. Após cada uma das misturas de material todo o equipamento de mistura foi novamente lavado e secado para evitar contaminação dos materiais moldados. O processo de mistura do concreto pelo misturador foi feito em todas as moldagens em duas etapas: a primeira, com colocação do material seco e da água no traço calculado e início do processo de mistura em velocidade baixa; a segunda, após raspagem da gamela para desprendimento do material possivelmente agarrado ao fundo da mesma (e que não se faz devidamente misturado, portanto), com reativação do equipamento, em velocidade alta. Os valores de peso de material seco, quantidade de água adicionada, tempo de mistura e de vibração estão relacionados na *Tabela 4.1.2*.

Tabela 4.1.2 – Informações do processo de mistura.

Nome da amostra	Peso material seco (g)	Volume de água adicionada (ml)	Teor de água (%)	Tempo (segundos)	
				Mistura	Vibração
1A / 1B / 1C	3.000,00*	195,0	6,50	270	45
2A / 2B / 2C	3.000,00*	215,0 (195 + 20)	7,17	270	45
3A / 3B / 3C	3.000,00*	195,0	6,50	270	-
4A / 4B / 4C	3.000,00*	215,0 (195 + 20)	7,17	270	-
5A / 5B / 5C	3.000,00*	195,0	6,50	270	45
5D / 5E	1.500,00**	142,5 (97,5 + 45)	9,50	270 + 120	45 + 20
6A / 6B / 6C	3.000,00*	215,0 (195 + 20)	7,17	270	45
6D / 6E	1.500,00**	152,5 (107,5 + 45)	10,17	270 + 120	45 + 20
7A / 7B / 7C	3.000,00*	195,0	6,50	270	-
7D / 7E	1.500,00**	142,5 (97,5 + 45)	9,50	270 + 120	-
8A / 8B / 8C	1.500,00**	215,0 (195 + 20)	7,17	270	-
8D / 8E	3.000,00*	152,5 (107,5 + 45)	10,17	270 + 120	-
9A / 9B / 9C	3.000,00*	195,0	6,50	270	45
10A / 10B / 10C	3.000,00*	215,0 (195 + 20)	7,17	270	45
11A / 11B / 11C	3.000,00*	195,0	6,50	270	-
12A / 12B / 12C	3.000,00*	215,0 (195 + 20)	7,17	270	-

* Quantidade total para confecção das três amostras.

** Quantidade total para confecção de duas amostras.

Os cp's confeccionados sem a adição de sílica ativa (5 a 8) foram estudados em duas formas de moldagem diferentes, com variação da quantidade de água, já que,

com a supressão deste constituinte a quantidade de água prevista para o concreto padrão (utilizada nos cp's "A", "B" e "C") foi insuficiente para garantir a fluidez e reologia mínimas para uma boa mistura dos constituintes, o que, como será visto, interferiu consideravelmente no surgimento de poros no material. Por isso, estudou-se também o traço com maior adição de água (cp's "D" e "E").

Após misturado o material de cada variação, o mesmo foi distribuído em formas acrílicas prismáticas com dimensões nominais de 40 x 40 x 160 mm, previamente limpas e secas (não é recomendável umedecer as mesmas como ocorre em processos de lançamento de concretos de cimento Portland), e vibrado em mesa vibratória ou simplesmente acomodado com ajuda de espátula de plástico, dependendo do tipo da amostra (conforme *Tabela 4.1.1*). Não há trabalho de acabamento ou desempenamento na superfície exposta do cp, sendo este um procedimento orientado para avaliação visual da velocidade de propagação da umidade nas faces sem acabamento (conforme será visto posteriormente).

Após lançamento na forma, os cp's foram acomodados em mesa fixa para secagem por 24 horas (*Figuras 4.1.4 a 4.1.8*), cura normal prevista pelo fornecedor do material, em temperatura ambiente dentro da faixa normal descrita no *item 3.2.2* (21°C a 32°C).



Figura 4.1.4: Cura dos cp's: 1A, 1B e 1C (esquerda); 2A, 2B e 2C (centro); 3A, 3B e 3C (direita).

A cura, assim como para outros tipos de concretos refratários, dispensou aplicação

de água sobre a superfície exposta, processo normalmente necessário nos concretos de cimento Portland, sendo, por este motivo, denominada tecnicamente de “cura ao ar”.

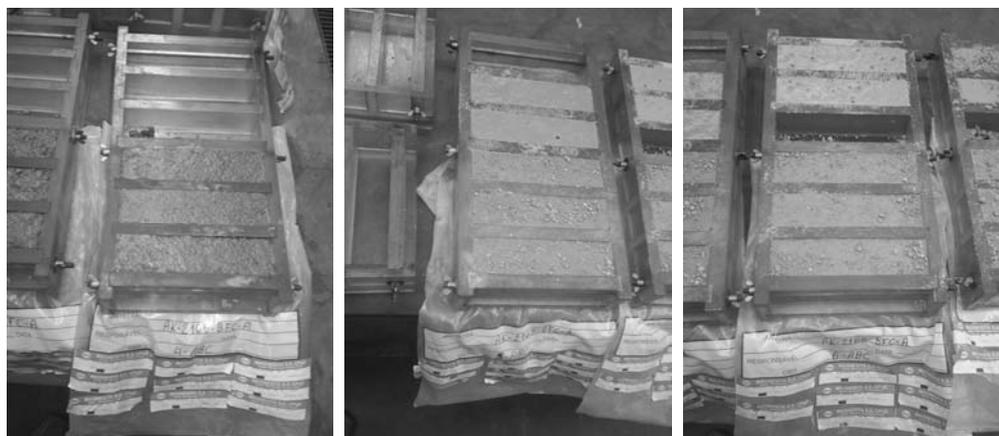


Figura 4.1.5: Cura dos cp's: 4A, 4B e 4C (esquerda); 5A, 5B, 5C, 5D e 5E (centro); 6A, 6B, 6C, 6D e 6E (direita).



Figura 4.1.6: Cura dos cp's: 7A, 7B, 7C, 7D e 7E (esquerda); 8A, 8B, 8C, 8D e 8E (centro); 9A, 9B e 9C (direita).



Figura 4.1.7: Cura dos cp's: 10A, 10B e 10C (esquerda); 11A, 11B e 11C (centro); 12A, 12B e 12C (direita).



Figura 4.1.8: Cura dos cp's.

A desforma das amostras foi realizada após 24 horas de sua moldagem, através de desmontagem cuidadosa da forma acrílica e desprendimento do cp com a face da forma por meio de espátula metálica. No trabalho de desforma o cuidado com o manuseio das ferramentas e das próprias amostras foi intenso devido ao fato de as mesmas ainda apresentarem fragilidade com relação ao desprendimento de lascas, principalmente nas quinas, o que poderia prejudicar a padronização dos ensaios que envolveriam amostras inteiras.

Os mesmo cp's produzidos foram utilizados em todos os ensaios desta pesquisa, o que gerou alto índice de padronização entre as amostras, sendo que, entre um ensaio e outro, todos os procedimentos de secagem controlada e pesagem foram repetidos para confirmar os valores iniciais de referência das amostras. A seqüência de ensaios foi realizada de forma que o aproveitamento dos cp's foi máximo. Assim, os ensaios que utilizaram os cp's inteiros foram feitos no início (absorção por imersão total em água e por capilaridade) da pesquisa. Após a conclusão destes, as amostras foram trituradas para a realização dos ensaios seguintes (após trituradas, as amostras foram levadas à estufa para secagem).

Neste ínterim, para os ensaios de picnometria de mercúrio, porosimetria de mercúrio, picnometria a hélio e adsorção de nitrogênio (BET), foram preparadas das amostras iniciais pequenas quantidades (suficientes para a realização dos ensaios) de material triturado com granulometria adequada a cada um destes. Estes ensaios exigiram, cada um, um determinado tipo e origem de amostras, conforme mostrado na *Tabela 4.1.3*.

Tabela 4.1.3 – Amostras para os ensaios realizados.

Ensaio	Nº da(s) amostra(s)	Dimensão média das amostras
1- Absorção por imersão total em água	Todas	CP's inteiros (40 x 40 x 160 mm)
2- Absorção por capilaridade	Todas	CP's inteiros (40 x 40 x 160 mm)
3- Picnometria de mercúrio*	1C, 2C, 3A, 4B, 5C, 6A, 6E, 7C, 7E, 8A, 8E, 9A, 10B, 11C, 12B	Peças com diâmetro médio de 10 mm
4- Porosimetria de mercúrio**	1C, 2C, 5C, 6A, 10B, 12B	Peças com diâmetro médio de 7 mm
5- Picnometria a Hélio**	1C, 2C, 5C, 6A, 10B, 12B	Pedaços finos inferiores à peneira 150
6- BET**	1C, 2C, 5C	Pedaços finos inferiores à peneira 150

* Foram estudadas as amostras cujos resultados de porosidade para os ensaios 1 e 2 foram o mais próximo da média dos valores encontrados nas três (ou duas) variações (ver capítulo 5).

** A escolha das amostras foi baseada nos resultados dos ensaios 1 e 2, sendo estudados os valores extremos de porosidade para cada grupo (conforme capítulo 5), incluindo as amostras do grupo II com teor de água corrigido. As amostras selecionadas foram escolhidas pelo critério de aproximação com o valor médio dos três cp's, ou seja, aqueles em que o valor dos resultados de porosidade eram mais próximos da média entre os três de cada tipo foram os utilizados.

As amostras para o ensaio de picnometria de mercúrio foram trituradas com diâmetro médio em torno de 10 mm. Para o ensaio de porosimetria de mercúrio, o diâmetro médio adotado foi próximo a 7 mm. Os demais ensaios exigiram amostras trituradas em pó fino, com diâmetro de partículas inferior à peneira # 150.

A escolha dos corpos de prova para os ensaios 3 a 6 (conforme *Tabela 4.1.3*) foi baseada na tomada dos valores de permeabilidade extremos verificados nos ensaios 1 e 2, sendo que, do grupo de três amostras de mesma variação (duas no caso dos cp's com correção de teor de água no grupo II), foi adotada aquela cujos resultados foram o mais próximos da média entre elas (como será detalhado no capítulo 5).

4.2 Ensaio de Imersão Total em Água (APIT)

O ensaio de imersão total para avaliação da permeabilidade é um ensaio valioso no estudo da taxa de absorção de água de um determinado material, principalmente quando se deseja inter-relacionar os resultados deste com outras análises, como a capilaridade.

Este ensaio consiste na imersão de um corpo de prova moldado nas condições desejadas em um recipiente com água potável de forma que o mesmo fique totalmente submerso por 24 horas, para análise da quantidade de água absorvida pela pressão hidrostática do ambiente.

Primeiramente, os corpos de prova devem ser secados em estufa por um período suficiente para eliminação da água livre dos poros. Tal período de aquecimento nesta pesquisa foi de uma semana, a uma temperatura de 90°C. A temperatura escolhida foi baseada no fato de que a água livre, quando aquecida a 100°C ou mais, tende a se tornar vapor e aumentar de volume consideravelmente, adquirindo grande energia cinética, o que pode gerar microfissuramento no material pela sua saída abrupta (explosão). Após a secagem, os corpos de prova foram pesados em balança com precisão de 0,01 g e imergidos em recipiente (*Figura 4.2.1*) de vidro devidamente limpo e cheio com água potável de forma que os cp's, colocados com a maior dimensão no sentido vertical, foram cobertos por água em uma camada de 3 cm de espessura (em média). O momento de imersão de cada um dos cp's foi anotado para que a retirada dos mesmos após 24 horas ocorresse com precisão de no máximo 30 segundos.

O recipiente, antes de ser preenchido com água, foi devidamente nivelado para que o nível de água permanecesse constante em toda a superfície superior uniformizando a camada de cobrimento de água independentemente da posição do cp dentro deste.

Após nivelado, o mesmo foi preenchido com água à altura inicial de 17 cm (altura média do cp – 16 cm – somada com 1 cm), e, após a imersão de todos os cp's,

passou à altura de aproximadamente 18 cm (2 cm sobre a altura média dos cp's). O nível de água foi, então, completado para atingir 19 cm medidos do fundo do recipiente.

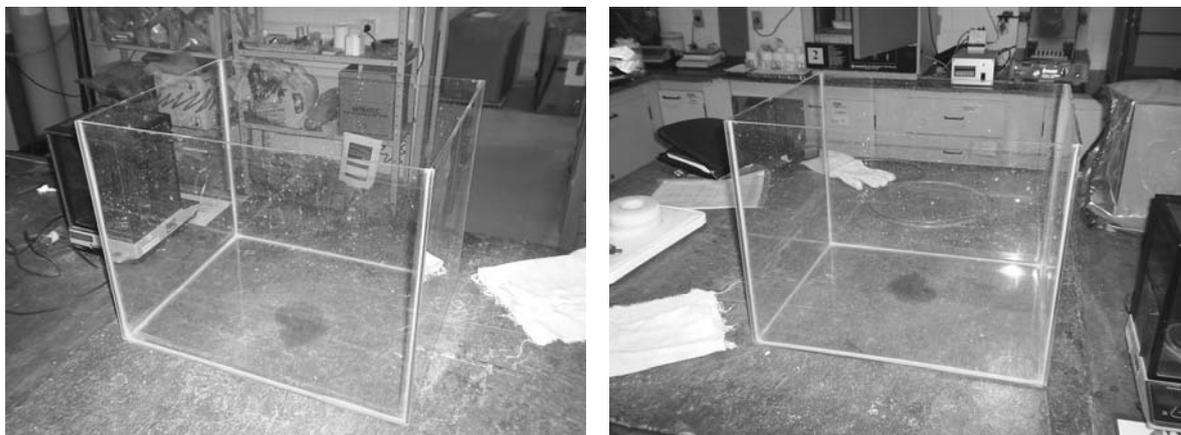


Figura 4.2.1: Recipiente utilizado para imersão total dos cp's.

Os cp's foram distribuídos com afastamentos entre os mesmos e as paredes do recipiente de aproximadamente 3 cm, sendo que o receptáculo foi protegido contra situações de impacto para evitar que a vibração interferisse na posição dos mesmos (por tombamento), o que poderia gerar a aproximação de um cp em outro vizinho, reduzindo a área de exposição de suas faces.

A retirada do cp, após imersão, foi seguida de pesagem na mesma balança utilizada para a pesagem seca, sendo que, no momento da retirada o excesso de água na face do cp foi removido com a passagem de pano úmido (com umidade em ponto próximo ao de saturação do tecido) para evitar a influência da água externa nos valores de pesagem. A balança, antes de cada uma das pesagens (tanto na pesagem seca quanto na úmida), foi limpa e calibrada devido ao desprendimento de grãos e água na colocação das amostras sobre a bandeja de pesagem.

Após a pesagem, os valores encontrados foram lançados na *Equação 4.2.1* para cálculo do percentual de absorção total por imersão.

$$A = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100$$

Equação 4.2.1

onde:

A = absorção de água por imersão total (%),

m_i = massa da amostra antes do início do ensaio, após seca em estufa (g), e

m_f = massa da amostra final após a imersão total por 24 horas (g).

Após a coleta de todos os valores de cp's úmidos, os mesmos foram recolocados em estufa para secagem, objetivando os próximos ensaios.

4.3 Análise da Permeabilidade pelo Efeito de Capilaridade (APC)

A análise de absorção de água por capilaridade é realizada considerando a velocidade de penetração da água ascendentemente no material através dos poros interconectados do mesmo, pelo efeito de capilaridade.

O ensaio consiste em posicionar os corpos de prova moldados em local onde haja contato com uma lâmina de água de 10 mm de altura através de sua base de seção nominal “quadrada” posicionada na horizontal (e a maior dimensão na vertical).

Os corpos de prova foram previamente secos por uma semana (após o ensaio de imersão total) em estufa com temperatura média de 90°C. Foi efetuada nova pesagem seca, considerando perdas de material com relação ao primeiro ensaio devido ao desprendimento de material de superfície pelos efeitos de termoclase durante o aquecimento, de diminuição da resistência superficial durante a fase de moldagem, e de manuseio dos cp's, durante o ensaio de imersão total. Após a pesagem, os cp's foram colocados em contato com a água, conforme descrito acima, utilizando o mesmo recipiente do ensaio anterior, devidamente limpo e nivelado, sendo efetuadas medições nos intervalos de 10, 15, 30, 60 e 90 minutos do início da exposição, em balança com precisão de 0,01 gramas. A *Figura 4.3.1* mostra os cp's posicionados dentro do recipiente.

A colocação de mais de um cp durante o ensaio dentro do recipiente resultou em variação no nível da película d'água. Por isso, antes da colocação do primeiro cp no recipiente, o nível de água encontrava-se a 8 mm do fundo do mesmo. Após a

colocação dos cp's, em intervalo de aproximadamente 2 minutos, a água tomou nível próximo a 10 mm, sendo completada para tal nível com auxílio de pipeta plástica.

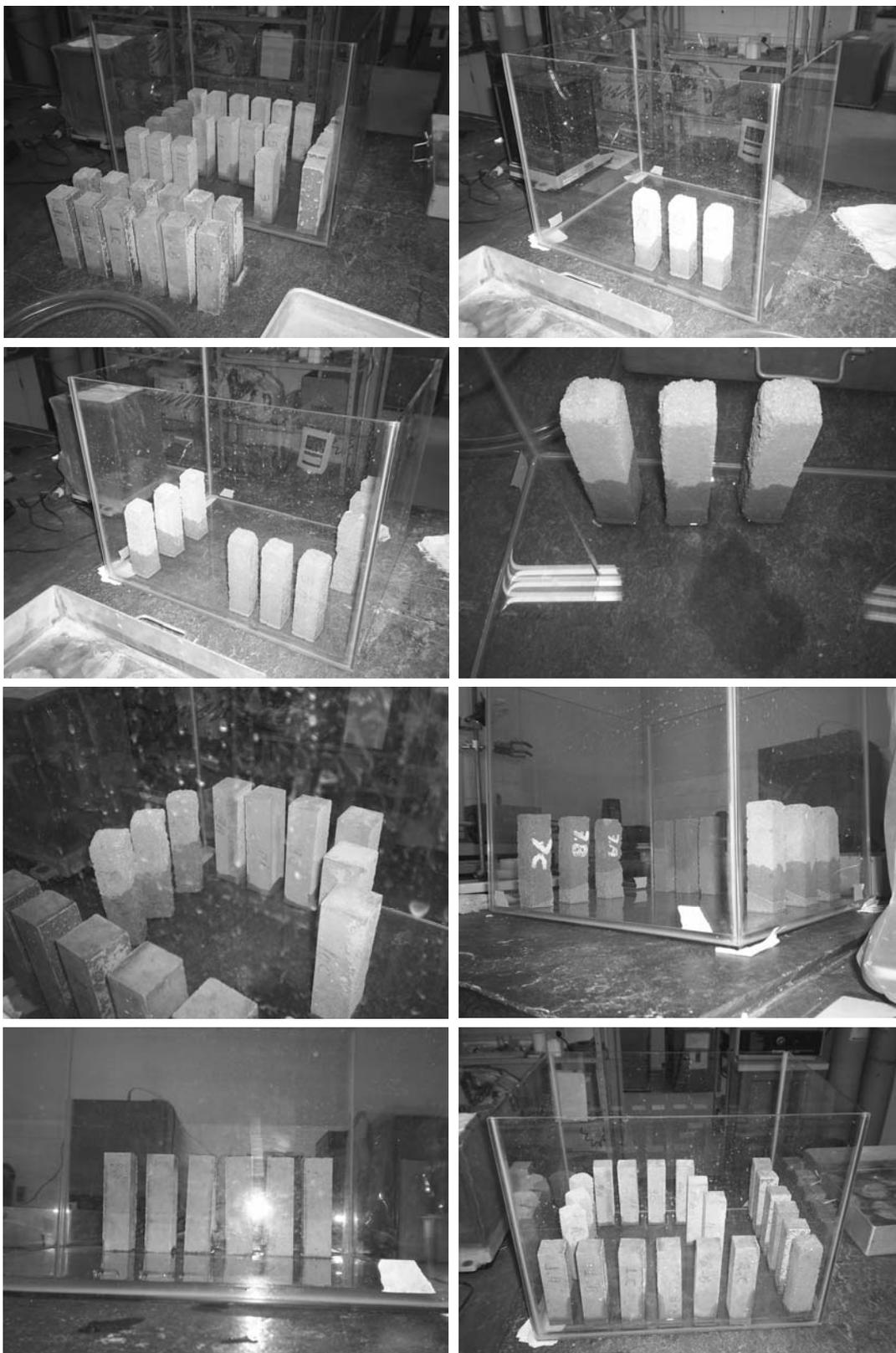


Figura 4.3.1: Ensaio de absorção por capilaridade.

O processo de absorção, ao longo do período de 90 minutos também modificou o nível da película, e, por isso, a cada intervalo de 5 minutos o nível era conferido e completado cuidadosamente, aplicando-se a água sobre a parede do recipiente de forma que sua descida até a película causasse a menor vibração possível.

Após as pesagens, os cp's foram conduzidos novamente à estufa para secagem e preparo para os próximos ensaios. O coeficiente de capilaridade foi, então, calculado pela seguinte fórmula:

$$C = \frac{m_{90} - m_{10}}{S\sqrt{t}}, \quad \text{Equação 4.3.1}$$

onde:

C = coeficiente de capilaridade ($\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}^{-0.5}$),

m_{10} = massa do cp após 10 minutos de imersão (g),

m_{90} = massa do cp após 90 minutos de imersão (g), e

S = área do cp em contato com a água (dm^2), considerando a base do cp e as faces laterais na região em contato com a água.

4.4 Picnometria de Mercúrio (PICM)

O ensaio de picnometria de mercúrio tem a função de determinar a densidade aparente de um determinado material, ou seja, incluindo o volume dos poros e o do sólido.

Neste ensaio, uma amostra de material é colocada dentro de um porta-amostra denominado picnômetro, preenchido com mercúrio. A amostra, quando inserida, desloca volume de mercúrio equivalente ao da mesma, e, através da medição da massa inicial do picnômetro e a massa final calcula-se a densidade aparente da inserção.

O primeiro passo para execução deste ensaio é o denominado “calibração do picnômetro”. Esta calibração é feita preenchendo o porta-amostra totalmente com mercúrio (até o limite dado pelo fechamento da tampa) e efetuando pesagem do

conjunto mercúrio-picnômetro, seguida da pesagem do recipiente vazio, ambas em balança com precisão de 0,01 g. O volume do picnômetro com mercúrio é dado então por:

$$V_{cal} = \frac{(m_{cheio\ com\ Hg} - m_{vazio})}{\rho_{Hg}}, \quad \text{Equação 4.4.1}$$

onde:

V_{cal} = volume calibrado do picnômetro (g/cm^3),

$m_{cheio\ com\ Hg}$ = massa do recipiente cheio com mercúrio (g),

m_{vazio} = massa do recipiente vazio (g), e

ρ_{Hg} = densidade do mercúrio para a temperatura do mesmo no momento da medição.

Após determinada a massa do picnômetro, pesa-se a amostra de material a ser medida, também em balança com precisão de 0,01 g e, cuidadosamente, insere-se a mesma dentro do picnômetro com mercúrio, deixando a sobra de mercúrio deslocada pelo volume inserido sair pelo furo da tampa do recipiente. Após encaixe completo da tampa e expulsão de todo o volume de mercúrio excedente, pesa-se o picnômetro com o mercúrio e a amostra, calculando a densidade aparente da amostra através da *Equação 4.4.2*:

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{amostra}}{V_{cal} - \left(\frac{m_{pic.+amostra+Hg} - m_{pic.+amostra}}{\rho_{Hg}} \right)}, \quad \text{Equação 4.4.2}$$

onde:

$\rho_{aparente}$ = densidade aparente da amostra,

$m_{amostra}$ = massa da amostra (g),

V_{cal} = volume calibrado do picnômetro (g/cm^3),

$m_{pic.+amostra+Hg}$ = massa do recipiente preenchido com a amostra e o mercúrio (g),

$m_{pic.+amostra}$ = massa do recipiente vazio mais a massa da amostra (g), e

ρ_{Hg} = densidade do mercúrio na temperatura do mesmo no momento da medição.

4.5 Porosimetria de Mercúrio (PDM)

Um fator de grande importância no estudo da porosidade é a existência ou não de comunicação entre os diversos poros de um material, já que sem interligação entre os mesmos não existe permeabilidade. Obviamente, as ligações entre os poros podem existir, mas não serem adequadas para o fluxo de material entre os mesmos devido às dimensões reduzidas destes. Por isso, pela nossa análise, vasos extremamente finos de interligação de poros serão desconsiderados, já que terão pouca ou nenhuma influência na penetração e no transporte da água dentro do material.

Neste ínterim, um valioso ensaio é utilizado na mensuração da proporção de interligação porosa: o ensaio de porosimetria utilizando-se mercúrio (Hg).

A porosimetria de intrusão de mercúrio é uma técnica principalmente utilizada para estudar a geometria dos poros interconectados de um material poroso. Este ensaio é realizado com um equipamento denominado “porosímetro”, capaz de definir uma faixa de variação de tamanho de poros determinada, variação esta que depende da capacidade de aplicação de pressão do equipamento, além de fornecer também a porosidade interconectada da amostra.

Esta técnica experimental, extensivamente utilizada para caracterização de vários aspectos dos materiais porosos e dos pós, foi proposta em 1921 como uma solução para a obtenção de distribuição de diâmetros de poros a partir dos dados pressão-volume durante a penetração de um material poroso pelo mercúrio.

A técnica é baseada no comportamento fluido não-molhante do mercúrio em relação à maior parte das substâncias, ou seja, a propriedade do mesmo de não penetrar espontaneamente em pequenos furos ou fissuras de tais materiais sem a aplicação de uma determinada pressão sobre ele. Por exemplo, se um recipiente dotado de um capilar recebe uma amostra de um sólido poroso, e, após isto, é exposto a uma condição de vácuo, e, em seguida, preenchido com mercúrio, ao se aumentar a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no

capilar. Com o registro da redução do nível de mercúrio no capilar juntamente com a informação de pressão aplicada momentaneamente, pode-se traçar uma curva volume de mercúrio *versus* pressão.

Em nosso estudo o equipamento utilizado foi um porosímetro modelo 9410 Autopore III do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG. O equipamento é capaz de injetar mercúrio até pressões em torno de 400 MPa.

O cálculo da porosidade do material através dos resultados deste ensaio é dado pelo somatório da área dos poros interconectados, desconsiderando vasos de interligação de poros menores que 30 Å ($3,0 \times 10^{-9}$ metros), já que a pressão máxima aplicável por este equipamento limita a penetração do Hg a poros com dimensões superiores a esta. Com isto, conclui-se que a porosidade interconectada obtida pelo equipamento é inferior ao valor real de porosidade total, porém, há grande proximidade na análise de comportamento através destes resultados, principalmente quando conjugados com resultados de outros tipos de ensaios.

O ensaio consiste em preencher uma pequena cápsula metálica denominada “penetrômetro”, padronizada pelo equipamento de análise, com parte do material a ser estudado, já na granulometria adequada conforme *item 4.1*, e, em seguida, levar tal cápsula ao equipamento de intrusão de mercúrio. O aparelho, pela aplicação de mercúrio sob pressão, desde o valor mínimo até o máximo, calcula os valores de pesagem do material e do mercúrio inserido no mesmo ao longo de intervalos determinados e efetua comparações considerando o volume de mercúrio lançado e o peso, bem como a pressão aplicada para intrusão.

Os resultados podem, então, ser utilizados em conjunto com os de outras técnicas para conclusões sobre o volume de poros total e interconectados, gerando o índice de poros fechados.

4.6 Ensaio de Picnometria a Hélio (PICH)

O ensaio de picnometria a hélio é um ensaio bastante utilizado para a verificação da

massa específica de um material.

Este ensaio consiste na medição do volume deslocado de um gás por uma determinada quantidade de material. O gás hélio é recomendado para tal tipo de análise já que suas reduzidas dimensões atômicas asseguram-lhe alta penetração nos poros do material, atingindo resultados com grande precisão por possuir facilidade de penetração em poros com diâmetro de até 1 Å (10^{-10} m).

A realização deste ensaio requer o uso de um equipamento conhecido como “estereopícnômetro”, desenvolvido especificamente para medir o volume de objetos sólidos através do princípio de Arquimedes, que calcula volumes pelo deslocamento de um fluido. O equipamento utilizado nesta pesquisa foi o Multipycnometer Quantachrome, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG.

Basicamente, após o preparo das amostras, estas são levadas em um recipiente pequeno, que será inserido no estereopícnômetro. São pesados o recipiente e a amostra separadamente para conhecimento do peso analisado.

O equipamento, após receber a amostra, é vedado e calibrado para que a pressão no interior do mesmo após o fechamento retome valor igual à pressão ambiente (atmosférica), já que o fechamento da tampa gera aumento da pressão interna.

Após a calibragem, é acionada a entrada de gás no interior do recipiente e são realizadas as medições dos valores de pressão indicados pelo aparelho. O ensaio deve ser realizado mais de uma vez para aumentar a precisão dos valores anotados. No nosso caso, optou-se por 6 (seis) repetições. Após anotados os valores de pressão, calcula-se a densidade através das *Equações 4.6.1 e 4.6.2*.

$$V_P = V_C - V_R \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right], \quad \text{Equação 4.6.1}$$

onde:

V_P = volume do pó (amostra), em cm^3 ,

V_C = volume do recipiente de amostragem (célula), aqui igual a 28,9023 cm³,

V_R = volume de referência, aqui igual a 12,7763 cm³,

P_1 = pressão indicada no aparelho antes da inserção do gás na célula (primeira leitura), em psi³⁰, e

P_2 = pressão indicada no aparelho após a inserção do gás na célula (segunda leitura), em psi.

A massa específica da amostra é então calculada conforme equação a seguir:

$$D = \frac{M}{V_P}, \quad \text{Equação 4.6.2}$$

onde:

D = massa específica da amostra analisada, em g/cm³,

M = massa da amostra (pó), em g, e

V_P = volume do pó (amostra), em cm³.

Os valores de repetição para cada amostra são normalizados por média aritmética para obtenção do valor da massa específica média. A precisão da balança é de 0,0001 g e a do picnômetro é de 0,001 psi.

4.7 Determinação da Área Superficial Específica pelo Método de Adsorção de Nitrogênio – BET (Brunnauer, Emmet e Teller)

A análise de massa, densidade e volume de poros de um material pode ser aprofundada pelo conhecimento de uma propriedade do mesmo relacionada com a forma e tamanho dos grãos que o compõem, denominada “área superficial específica” (ASE). A área superficial específica é definida como a razão entre a área e a massa da partícula, e pode ser medida por duas formas: permeabilidade e adsorção gasosa. A medição por adsorção gasosa encontra normalmente resultados mais precisos do que a técnica de permeabilidade devido à maior finura e mobilidade do gás.

³⁰ 1 psi equivale a 0,0703 kg/cm².

Uma forma de análise da ASE foi proposta por 3 estudiosos, Brunnauer, Emmet e Teller, em 1938, quando mediram a quantidade de gás adsorvido pela superfície limpa de uma amostra de pó pela variação da pressão de um gás inerte em contato com a mesma à temperatura de condensação deste, e correlacionaram tal quantidade com a mudança de condutividade térmica da amostra misturada ao gás.

O presente estudo utilizou, pois, o modelo de análise BET, conhecido como “Método de Determinação da Área Superficial Específica por Adsorção de Nitrogênio (N₂)”, para enriquecimento da análise proposta, com a utilização de equipamento de medição “Autosorb”, da Quantachrome Corporation, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG, ferramenta que mede a quantidade de gás (adsorvato), no caso o nitrogênio (N₂), que é adsorvida sobre a superfície do sólido analisado, relacionando a mesma à variação da condutividade térmica do conjunto. As medidas são baseadas no fato de que o valor de adsorção, em condições fixas de temperatura e pressão, é proporcional à superfície específica do sólido, com a formação de camada denominada monocamada.

A análise dos resultados de BET foi feita pelo cálculo da superfície específica com utilização dos valores fornecidos pelo equipamento de análise relacionados ao volume da monocamada do gás adsorvido, conforme *Equação 4.7.1*:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot T_0}{m \cdot V_0}, \quad \text{Equação 4.7.1}$$

onde:

S = área superficial específica da amostra, em m²/g,

N = número de Avogrado (6,02 x 10²³ moléculas/mol),

*T*₀ = área da seção transversal ocupada pelo gás adsorvato (no caso 16,2 x 10⁻²⁰ m² para o N₂),

m = massa da amostra, em gramas,

*V*₀ = volume molar do gás, em cm³/mol, e

*V*_{*m*} = volume da monocamada, em m³.

A *Equação 4.7.1* pode ser simplificada considerando-se a utilização do nitrogênio

como adsorvato nas condições padrões de temperatura (295°C) e pressão (1 atm), resultando na *Equação 4.7.2*:

$$S_u = 2,84 \cdot V_m,$$

Equação 4.7.2

onde:

S_u = área superficial específica unitária da amostra, em m^2/g , para cada cm^3 de gás adsorvido, e

V_m = volume da monocamada, em m^3 .

A *Equação 4.7.2* pode ser interpretada pelo cobrimento de 2,84 m^2 de área superficial para cada 1 cm^3 de gás adsorvido no ensaio.

O equipamento utilizado fornece resultados precisos quando da utilização do nitrogênio como adsorvato.

O ensaio consiste em levar as amostras já selecionadas (conforme *capítulo 4.1*) ao equipamento através de recipiente onde as mesmas serão desgaseificadas pela passagem neste de nitrogênio, e, em seguida, submeter tais amostras aos processos de adsorção e dessorção.

5 RESULTADOS

Os diversos ensaios e análises descritos no capítulo anterior resultaram em dados que se inter-relacionaram descrevendo o comportamento dos corpos de prova em questão. A realização de vários tipos de análise foi importante para evitar interpretações equivocadas e facilitar a compreensão dos fenômenos de permeabilidade nos materiais estudados. Os resultados e as análises destes foram discutidos com o apoio de tabelas e figuras gráficas para comparações entre os mesmos³¹.

5.1 Preparo das Amostras

As dimensões dos diversos cp's, bem como o volume médio, medidos com o auxílio de paquímetro, e peso seco estão anotados na *Tabela 5.1.1*.

Tabela 5.1.1 – Resultados relacionados com o preparo das amostras.

Cp ^{***}		Peso cp seco (g)*	Dimensões médias dos cp's (mm)**			Volume cp (mm ³)	Densidade aparente cp (g/cm ³)
Grupo	Nome		Altura (z)	Largura (y)	Comp. (x)		
I****	1A	606,91	159,3	40,3	41,3	265.137,3270	2,2890
	1B	596,43	159,2	39,9	41,2	261.705,6960	2,2790
	1C	609,21	159,0	40,1	41,7	265.875,0300	2,2913
	2A	590,65	160,1	40,5	40,3	261.307,2150	2,2604
	2B	609,88	160,9	41,2	40,5	268.477,7400	2,2716
	2C	596,70	159,0	39,9	41,5	263.280,1500	2,2664
	3A	555,69	158,9	40,0	39,0	247.884,0000	2,2417
	3B	555,88	159,1	40,1	38,5	245.626,5350	2,2631
	3C	583,88	159,4	40,0	40,1	255.677,6000	2,2837
	4A	586,64	158,5	40,1	40,1	254.869,5850	2,3017
	4B	576,82	159,0	39,6	39,7	249.967,0800	2,3076
	4C	585,49	158,1	40,3	40,1	255.494,3430	2,2916
II*****	5A	465,23	159,0	39,9	40,6	257.570,4600	1,8062
	5B	461,00	159,5	40,7	39,7	257.718,5050	1,7888
	5C	457,81	160,0	40,8	40,0	261.120,0000	1,7536
	5D	585,19	160,3	40,2	41,4	266.784,0840	2,1935
	5E	579,90	160,2	40,7	41,0	267.325,7400	2,1693

³¹ As representações gráficas utilizadas neste capítulo e no capítulo seguinte não seguiram padronização de apresentação de cores de fundo e linhas devido às diversas formas de comparação de resultados, o que exigiu em alguns casos realce nas cores das representações e do plano de fundo ou no estilo da linha utilizada para cada variável.

Tabela 5.1.1 – Resultados relacionados com o preparo das amostras.

Cp***		Peso cp seco (g)*	Dimensões médias dos cp's (mm)**			Volume cp (mm ³)	Densidade aparente cp (g/cm ³)
Grupo	Nome		Altura (z)	Largura (y)	Comp. (x)		
II*****	6A	442,84	159,0	40,0	38,7	246.132,0000	1,7992
	6B	442,16	159,1	40,2	38,9	248.797,3980	1,7772
	6C	431,08	158,9	40,0	38,9	247.248,4000	1,7435
	6D	551,70	159,7	39,8	40,1	254.878,0060	2,1646
	6E	559,56	159,9	40,7	40,1	260.967,9930	2,1442
	7A	369,89	158,7	39,1	40,2	249.447,8340	1,4828
	7B	381,10	158,1	39,3	40,4	251.018,5320	1,5182
	7C	395,89	157,9	40,6	38,6	247.454,5640	1,5998
	7D	526,10	158,9	40,6	40,4	260.634,1360	2,0185
	7E	541,59	158,4	40,1	41,3	262.330,9920	2,0645
	8A	418,59	158,0	41,0	39,9	258.472,2000	1,6195
	8B	420,52	159,0	39,3	41,1	256.821,5700	1,6374
	8C	402,60	158,1	39,7	41,3	259.222,3410	1,5531
	8D	568,89	159,2	42,2	41,0	275.447,8400	2,0653
	8E	562,85	159,7	41,1	42,2	276.986,8740	2,0320
III*****	9A	592,53	158,9	41,3	41,4	271.690,3980	2,1809
	9B	599,02	159,0	41,3	41,9	275.144,7300	2,1771
	9C	596,13	159,1	41,7	41,2	273.340,1640	2,1809
	10A	580,13	159,2	40,8	41,3	268.258,3680	2,1626
	10B	592,40	159,3	41,4	41,6	274.352,8320	2,1593
	10C	581,62	158,8	41,1	41,5	270.857,2200	2,1473
	11A	607,39	160,3	41,9	41,8	280.752,6260	2,1634
	11B	634,38	159,8	43,3	41,9	289.920,3460	2,1881
	11C	615,68	158,6	42,0	42,3	281.768,7600	2,1851
	12A	584,57	159,2	41,4	41,5	273.521,5200	2,1372
	12B	587,51	159,9	41,2	41,7	274.714,5960	2,1386
	12C	583,94	159,3	41,4	41,2	271.714,8240	2,1491

* Peso coletado após secagem em estufa por uma semana a 90°C, logo após período de cura, em balança com precisão de 0,01 g.

** Médias com arredondamento normal para uma casa decimal.

*** Grupos indicando categorias de materiais analisados com relação à adição de sílica ativa.

**** Grupo I: amostras com adição de sílica ativa Elken 965 (padrão), conforme Tabela 4.1.1.

***** Grupo II: amostras sem adição de sílica ativa, conforme Tabela 4.1.1.

***** Grupo III: amostras com adição de sílica ativa 696 ND, conforme Tabela 4.1.1.

As medições foram feitas tomando-se três medidas para largura e três para comprimento (na base inferior, no ponto médio da altura, a mais ou menos 8 cm, e na base superior dos corpos de prova), com cálculo de média simples, e uma medida para altura, sendo o volume dado pela multiplicação das médias da largura, do comprimento e a medida tomada para a altura do cp. O peso seco dos corpos de prova foi tomado após uma semana em estufa a 90°C, com balança de precisão de 0,01 g (Figuras 5.1.1 e 5.1.2), conforme metodologia descrita no capítulo 4.1.



Figura 5.1.1: Primeira secagem em estufa dos cp's (90°C).

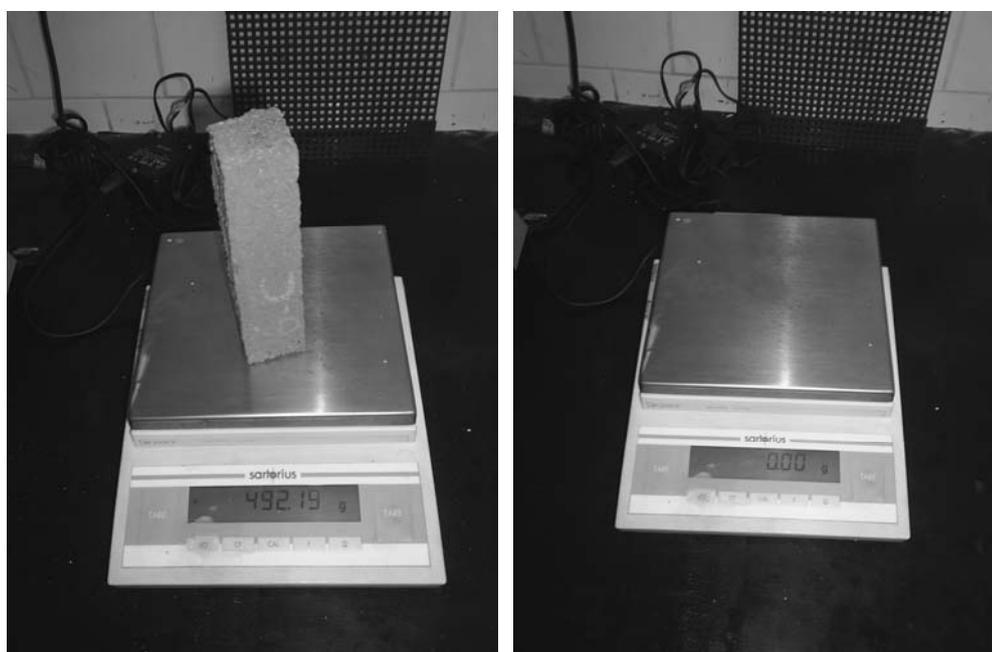


Figura 5.1.2: Balança de pesagem dos cp's (precisão 0,01 g).

Os resultados de peso correspondem à primeira pesagem dos cp's após colocação na estufa para secagem, sendo constatadas diferenças após reutilização dos cp's devido às perdas de massa por manuseio, termoclase e esfrelamento de superfície e ganhos relativos à incorporação de água por adsorção (após ensaio de imersão total).

Foi constatada também perda aproximada de 38,7 gramas (equivalente a 0,163% da massa total na primeira pesagem dos cp's secos) no total dos cp's devido a material despreendido da superfície dos mesmos no momento desta primeira secagem (*Figuras 5.1.3 e 5.1.4*), provavelmente devido ao efeito de diminuição da resistência

superficial durante a cura³².



Figura 5.1.3: Desprendimento de material superficial durante o aquecimento dos cp's (I).

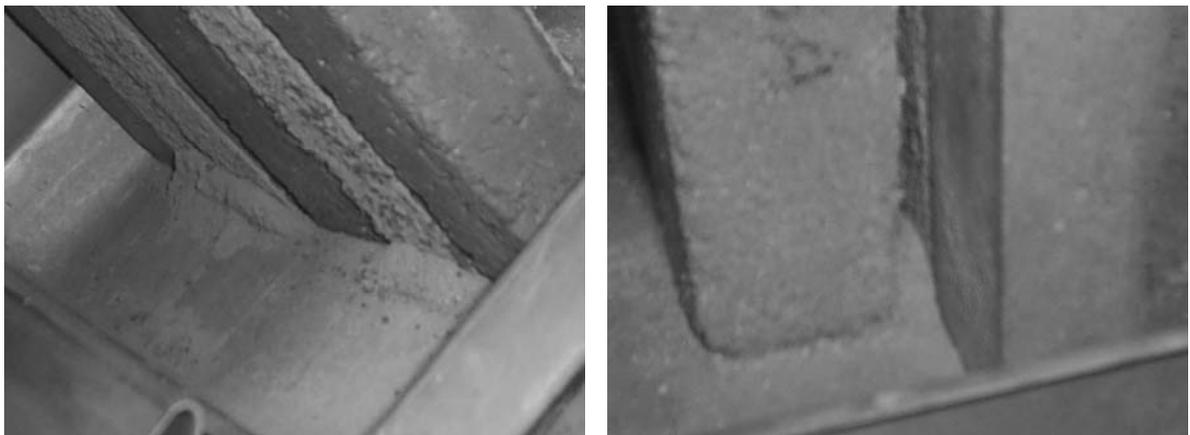


Figura 5.1.4: Desprendimento de material superficial durante o aquecimento dos cp's (II).

A escolha das amostras para os ensaios picnometria de mercúrio, porosimetria de mercúrio, picnometria a hélio e adsorção de nitrogênio (BET), bem como para os

³² A perda foi medida através da pesagem do material solto depositado na bandeja de secagem onde os cp's foram acomodados para inserção na estufa.

ensaios de absorção por imersão total e por capilaridade, foi relacionada na *Tabela 5.1.2*. Os critérios da escolha estão também resumidos na mesma tabela. O detalhamento das escolhas está apresentado nos tópicos relativos à metodologia dos ensaios.

Tabela 5.1.2 – Resumo da escolha das amostras.

Ensaio	Amostras	Justificativas
Imersão total	Todas	Caracterização dos materiais
Capilaridade	Todas	Caracterização dos materiais
Picnometria de mercúrio	1C, 2C, 3A, 4B, 5C, 5D, 6A, 6E, 7C, 7E, 8A, 8E, 9A, 10B, 11C, 12B	Uma amostra de cada grupo para os grupos I e III, representada pelo cp com valores de absorção mais próximos da média entre os três; Duas amostras para o grupo II, representadas pela amostra com absorção mais próxima da média das amostras da mesma categoria, considerando duas categorias definidas pela correção ou não do teor de água na mistura.
Picnometria a hélio	1C, 2C, 5C, 6A, 10B, 12B	Consideradas as amostras com valores extremos de absorção para cada grupo, sendo que no grupo II as amostras com correção no teor de água foram desconsideradas. A amostra com valor mais próximo da média entre as três de mesma composição e moldagem foi a considerada representativa.
Porosimetria de mercúrio	1C, 2C, 5C, 6A, 10B, 12B	Idem picnometria a hélio
Área Superficial por Adsorção de Nitrogênio – BET	1C, 2C, 5C	Amostras representativas do grupo I (mais regular) e amostra menos permeável do grupo II (sem sílica ativa), para comparação dos resultados de permeabilidade com os de superfície específica no grupo I e a comparação entre o grupo I e o II devido à ausência da sílica ativa nos últimos.

5.2 Ensaio de Imersão Total em Água (APIT)

Os resultados para os ensaios de absorção por imersão total (APIT) estão mostrados na *Figura 5.2.1* e na *Tabela 5.2.1*, e seguiram os procedimentos descritos no *tópico 4.2*.

Os 44 corpos de prova estudados enfrentaram padronização considerável na forma de manuseio e remoção de excesso de água superficial³³. Os valores de erro caracterizados, portanto, devido a tais fatores são praticamente desprezíveis, sendo observadas variações máximas de 0,03 g na pesagem de um mesmo cp, devido a tais variáveis.

³³ Conforme descrito no *item 4.2*.

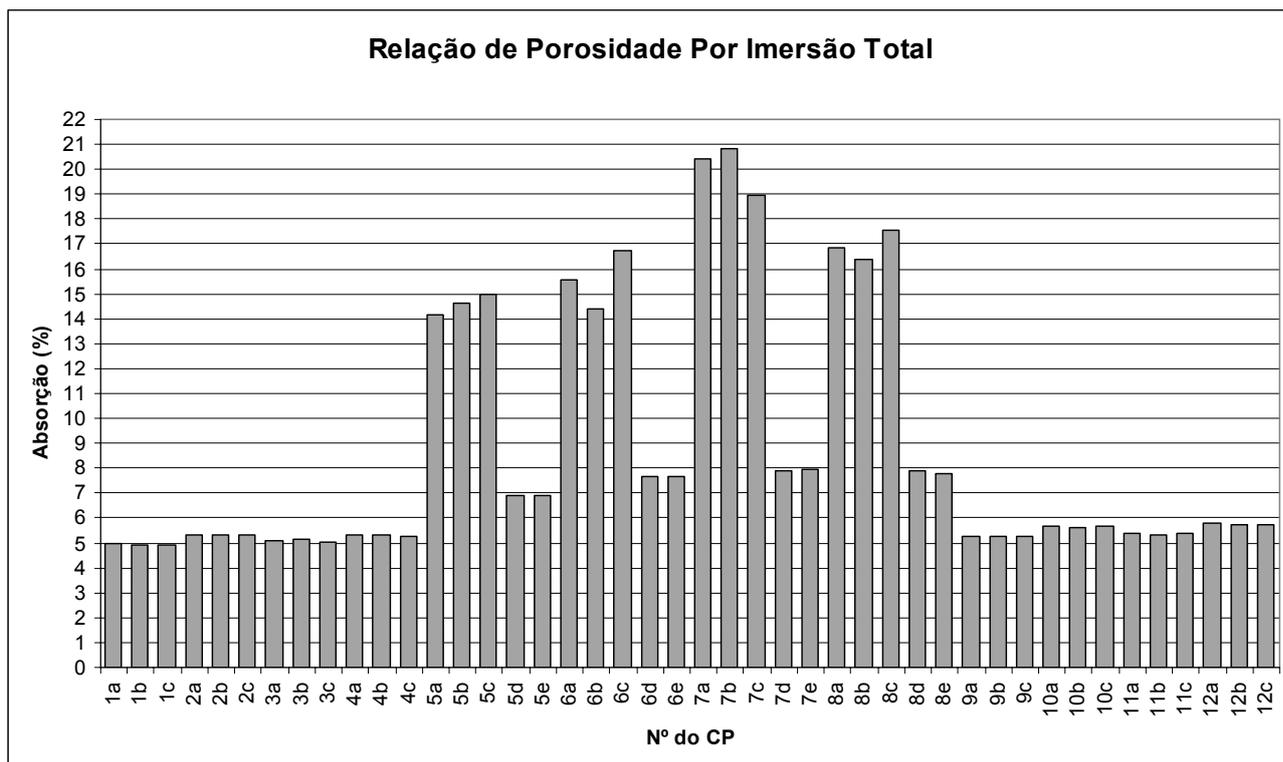


Figura 5.2.1: Permeabilidade das amostras pelo ensaio APIT.

Tabela 5.2.1 – Resultados do ensaio de absorção por imersão total.

Nome do cp	Peso cp		Peso água (g)	Absorção de água (%)	Permeabilidade média do grupo (%)	Desvio padrão	Densidade absoluta (g/cm ³)**
	Seco (g)*	Úmido (g)					
1A	606,91	636,92	30,01	4,9447	4,9372	0,0065	2,5774
1B	596,43	625,86	29,43	4,9344			
1C	609,21	639,26	30,05	4,9326			
2A	590,65	622,23	31,58	5,3467	5,3359	0,0218	2,5778
2B	609,88	642,51	32,63	5,3502			
2C	596,70	628,39	31,69	5,3109			
3A	555,69	583,94	28,25	5,0838	5,0742	0,0671	2,5563
3B	555,88	584,43	28,55	5,1360			
3C	583,88	613,09	29,21	5,0027			
4A	586,64	617,89	31,25	5,3269	5,3158	0,0198	2,6208
4B	576,82	607,55	30,73	5,3275			
4C	585,49	616,48	30,99	5,2930			
5A	465,23	531,21	65,98	14,1822	14,5798	0,3853	2,4084
5B	461,00	528,24	67,32	14,6056			
5C	457,81	526,26	68,45	14,9516			
5D	585,19	625,46	40,27	6,8815	6,8819	0,0005	2,5667
5E	579,90	619,81	39,91	6,8822			
6A	442,84	511,86	69,02	15,5858	15,5781	1,1767	2,4505
6B	442,16	505,82	63,66	14,3975			
6C	431,08	503,29	72,21	16,7510			

Tabela 5.2.1 – Resultados do ensaio de absorção por imersão total.

Nome do cp	Peso cp		Peso água (g)	Absorção de água (%)	Permeabilidade média do grupo (%)	Desvio padrão	Densidade absoluta (g/cm ³)**
	Seco (g)*	Úmido (g)					
6D	551,70	594,08	42,38	7,6817	7,6590	0,0321	2,5801
6E	559,56	602,29	42,73	7,6364			
7A	369,89	445,53	75,64	20,4493	20,0966	0,9838	2,2159
7B	381,10	460,58	79,48	20,8554			
7C	395,89	471,05	75,16	18,9851			
7D	526,10	567,60	41,50	7,8882	7,9102	0,0311	2,4348
7E	541,59	584,55	42,96	7,9322			
8A	418,59	489,04	70,45	16,8303	16,9090	0,5916	2,1991
8B	420,52	489,32	68,80	16,3607			
8C	402,60	473,20	70,60	17,5360			
8D	568,89	613,84	44,95	7,9014	7,8558	0,0644	2,4417
8E	562,85	606,81	43,96	7,8103			
9A	592,53	623,88	31,35	5,2909			
9B	599,02	630,42	31,40	5,2419	5,2728	0,0269	2,4627
9C	596,13	627,64	31,51	5,2858			
10A	580,13	613,18	33,05	5,6970			
10B	592,40	625,82	33,42	5,6415	5,6736	0,0288	2,4570
10C	581,62	614,67	33,05	5,6824			
11A	607,39	639,96	32,57	5,3623			
11B	634,38	668,09	33,71	5,3138	5,3454	0,0273	2,4661
11C	615,68	648,68	33,00	5,3599			
12A	584,57	618,48	33,91	5,8008	5,7653	0,0320	2,4433
12B	587,51	621,33	33,82	5,7565			
12C	583,94	617,45	33,51	5,7386			

* Peso coletado após secagem em estufa por uma semana a 90°C, logo após período de cura.

** Densidade absoluta dada pelo peso seco dividido pelo volume real (volume do cp menos volume da água absorvida).

Após análise do gráfico da *Figura 5.2.1* e dados da *Tabela 5.2.1* foi possível definir os valores extremos de absorção de água por imersão total para os três grupos estudados (conforme divisão de grupos apresentada na *Tabela 4.1.1*), conforme relacionado na *Tabela 5.2.2*.

No 1º grupo (cp's 1 a 4), representados pelo material no traço padrão do fornecedor, o concreto mais poroso (que atingiu maior absorção de água), foi o representado pelas amostras de número "2", com os fatores de moldagem caracterizados pelo uso de água de mistura aumentada e modo de lançamento com vibração. Já o menos permeável foi o representado pelas amostras de número "1", com fator de água

normal e modo de lançamento com vibração.

Uma análise baseada especificamente neste ensaio mostra que, no primeiro e no terceiro grupos, a variável que mais influenciou a propriedade de permeabilidade foi a quantidade de água da mistura. Já no 2º grupo, a influência considerável foi dada pela condição de lançamento, sendo este fenômeno explicado pela ausência de sílica ativa, fator este que culminou na redução da fluidez do concreto em estado fresco (mesmo com o aumento de 40% a 45% do valor normal de água nos cp's "D" e "E"), fazendo com que o mesmo exigisse energia externa de vibração para acomodação da pasta.

Tabela 5.2.2 – Valores extremos de permeabilidade pelo ensaio de absorção por imersão total.

Grupo do cp	Nº dos cp's	Amostras mais permeáveis		Amostras menos permeáveis		Fator mais influente na porosidade
		Nº	Características de moldagem	Nº	Características de moldagem	
I*	1 a 4	2	a/c aumentado; vibrado	1	a/c normal; vibrado	Teor de água
II**	5 a 8	7	a/c normal; acomodado	5	a/c normal; vibrado	Vibração
III***	9 a 12	12	a/c aumentado; acomodado	9	a/c normal; vibrado	Teor de água

* Concreto padrão com sílica ativa Elken 965.

** Concreto padrão com supressão de sílica ativa.

*** Concreto padrão com substituição de sílica ativa padrão (Elken 965) por 696 ND.

5.3 Análise da Permeabilidade pelo Efeito de Capilaridade (APC)

Nos resultados do ensaio de permeabilidade e absorção por capilaridade (APC), relacionados na *Tabela 5.3.1*, observou-se que a velocidade de absorção foi maior nos cp's do grupo II (amostras 5 a 8), grupo onde não foi adicionada sílica ativa à mistura (conforme descrito no *tópico 4.1, Tabela 4.1.1*).

Tabela 5.3.1 – Resultados do ensaio de absorção por capilaridade.

Cp	Peso seco*, t=0** (g)	Peso úmido (g)					S (dm ²)	Capilaridade (g/dm ² .min ^{-0,5})	
		t=10**	t=15**	t=30**	t=60**	t=90**		Cp	Média do grupo
1A	611,46	613,29	613,56	614,22	615,48	616,33	18,2759	0,02809	0,02878
1B	600,76	602,65	602,97	603,75	604,88	605,88	18,0608	0,02988	
1C	613,39	615,39	615,75	616,35	617,46	618,33	18,3577	0,02837	
2A	593,67	596,35	596,87	597,89	599,26	600,55	17,9375	0,04043	0,03606

Tabela 5.3.1 – Resultados do ensaio de absorção por capilaridade.

Cp	Peso seco*, t=0** (g)	Peso úmido (g)					S (dm ²)	Capilaridade (g/dm ² ·min ^{-0,5})	
		t=10**	t=15**	t=30**	t=60**	t=90**		Cp	Média do grupo
2B	612,19	614,45	614,81	615,72	616,78	617,75	18,3200	0,03199	0,03606
2C	600,59	602,93	603,26	604,10	605,62	606,76	18,1865	0,03576	
3A	560,04	562,31	562,55	563,24	564,11	564,78	17,1800	0,02908	0,02923
3B	558,09	560,25	560,51	561,32	562,21	562,91	17,0105	0,02987	
3C	586,65	588,72	588,98	589,68	590,70	591,46	17,6420	0,02874	
4A	586,63	588,86	589,16	589,97	591,04	591,83	17,6841	0,03100	0,03174
4B	576,57	578,70	578,95	579,70	580,82	581,72	17,3072	0,03137	
4C	587,80	590,07	590,42	591,22	592,48	593,34	17,7683	0,03287	
5A	468,58	517,29	520,52	525,76	527,03	527,41	17,8094	0,34820	0,35959
5B	462,22	517,35	521,00	524,25	524,84	525,17	17,7659	0,37350	
5C	461,07	512,51	515,98	520,53	521,60	521,83	17,9360	0,35708	
5D	586,88	593,90	595,05	597,55	601,09	603,66	18,2748	0,09679	0,08513
5E	581,80	587,65	588,43	590,33	592,77	594,57	18,3210	0,07347	
6A	446,18	491,66	494,86	499,55	502,28	502,81	17,0540	0,35002	0,34145
6B	445,15	486,17	488,71	492,85	495,80	496,83	17,2198	0,31635	
6C	434,02	482,60	485,21	489,30	491,50	492,22	17,1380	0,35797	
6D	554,66	560,63	561,62	563,69	566,42	568,35	17,5578	0,08219	0,08300
6E	562,27	568,20	569,08	571,32	574,27	576,53	17,9367	0,08380	
7A	372,52	431,95	433,83	435,25	435,93	436,10	17,3042	0,38730	0,40262
7B	383,47	450,55	452,07	452,65	453,08	453,32	17,4712	0,42143	
7C	398,92	457,81	461,43	462,99	463,66	464,26	17,2556	0,39914	
7D	527,78	534,73	535,65	537,52	540,15	542,26	18,0224	0,08469	0,08572
7E	540,09	546,64	547,51	549,80	552,77	555,06	18,1893	0,08675	
8A	421,68	472,91	476,53	481,77	482,86	483,06	17,9770	0,35991	0,35954
8B	423,86	473,06	477,39	483,11	484,01	484,29	17,7603	0,35866	
8C	405,51	459,39	463,60	466,35	466,84	467,05	18,0161	0,36007	
8D	572,12	578,71	579,76	581,96	585,25	587,76	18,9660	0,08692	0,08921
8E	565,55	572,11	573,35	575,91	579,41	582,05	19,0102	0,09149	
9A	595,70	598,13	598,59	599,64	601,26	602,17	18,7522	0,03637	0,03674
9B	601,24	603,67	604,08	605,04	606,60	607,61	18,9687	0,03540	
9C	598,57	601,10	601,55	602,58	604,37	605,44	18,8384	0,03844	
10A	583,12	586,68	587,42	589,01	591,39	593,16	18,4924	0,05723	0,04755
10B	594,01	597,49	598,01	599,35	601,28	602,66	18,8824	0,04829	
10C	584,22	586,95	587,30	588,42	590,05	590,81	18,7085	0,03713	
11A	611,32	613,70	614,33	615,57	617,14	618,19	19,1882	0,03774	0,03674
11B	637,64	640,13	640,66	641,66	643,18	644,30	19,8467	0,03537	
11C	618,15	620,69	621,10	622,35	623,79	625,00	19,4520	0,03712	
12A	586,71	590,40	590,84	592,02	593,84	595,23	18,8390	0,04767	0,04454
12B	589,80	592,98	593,50	594,73	596,25	597,51	18,8384	0,04314	
12C	586,48	589,60	590,04	591,26	592,93	594,08	18,7088	0,04282	

* Peso coletado após secagem em estufa por uma semana a 90°C, logo após a realização do primeiro ensaio.

** Intervalos de tempo "t" iguais a 0, 10, 15, 30, 60 e 90 minutos das medições do ensaio APC.

Absorção de Água por Capilaridade

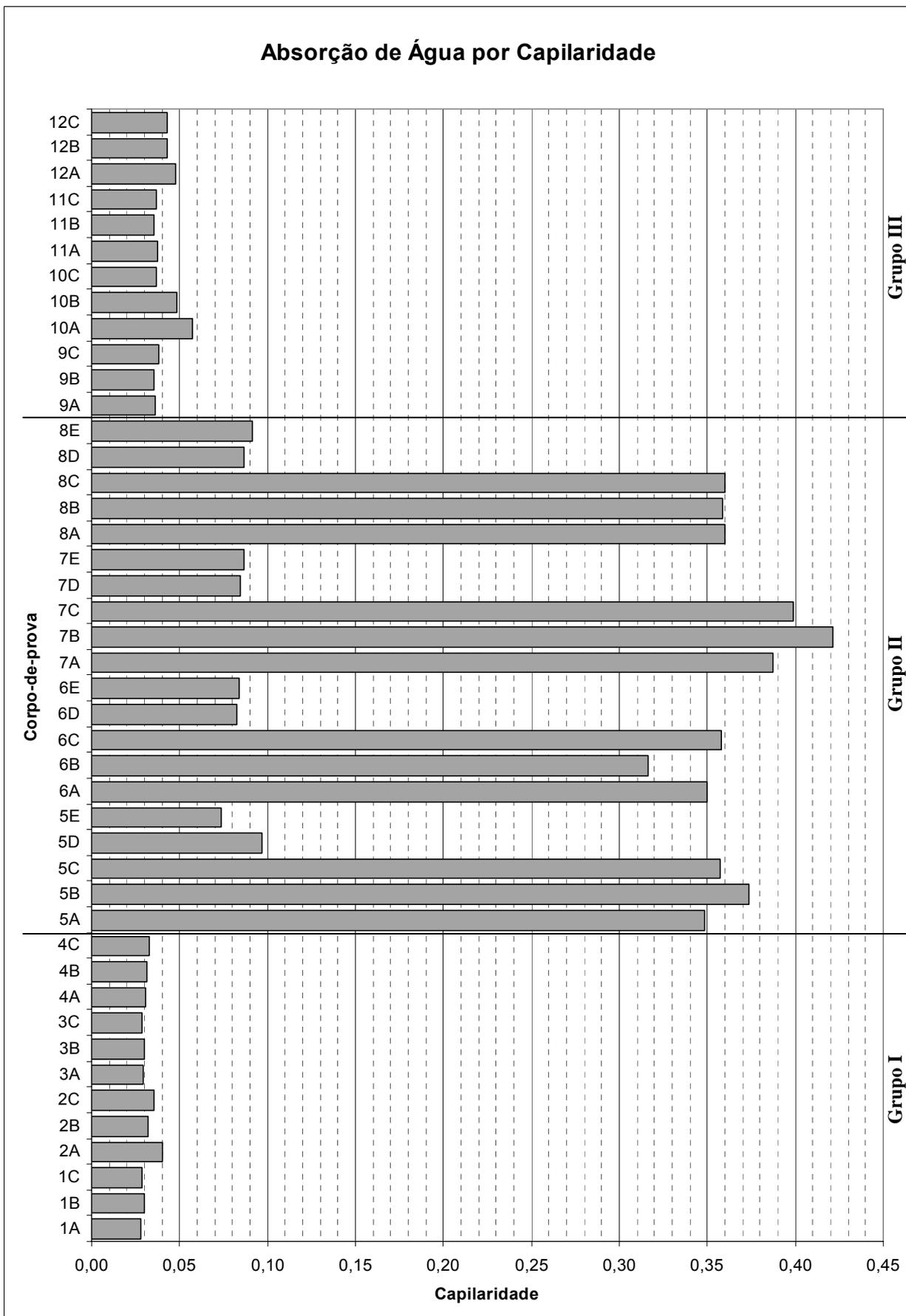


Figura 5.3.1: Permeabilidade das amostras pelo ensaio APC.

A absorção capilar para o grupo I (concreto padrão) seguiu curvas de desenvolvimento semelhantes, porém, os valores alcançados foram divergentes, sendo constatada a maior absorção para as amostras de número 2 e a menor para a de número 1 (Figura 5.3.2).

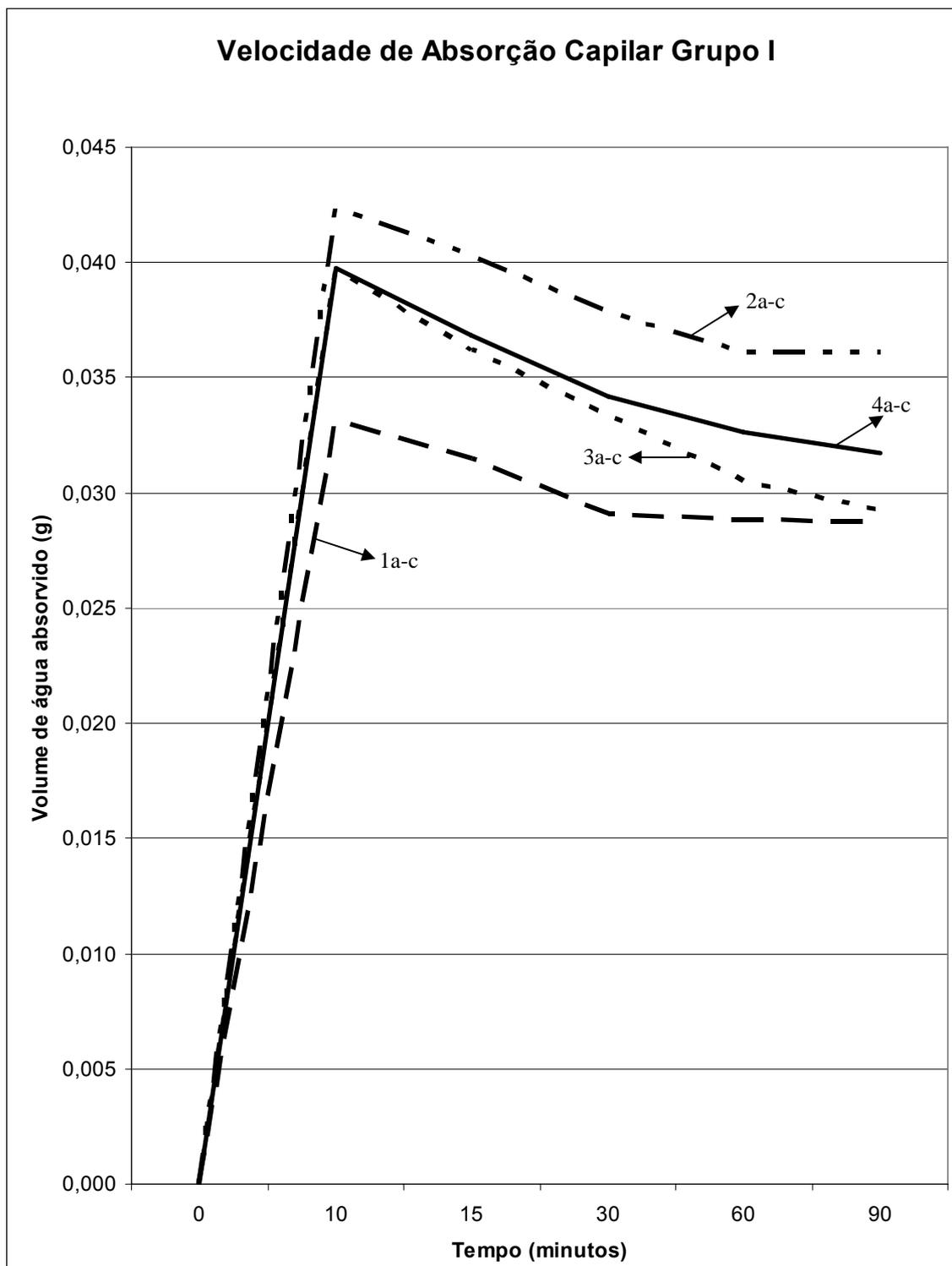


Figura 5.3.2: Velocidade da absorção capilar: Grupo I.

Neste grupo (grupo I), a variação do teor de água da amostra foi a principal responsável pelo surgimento da porosidade. Neste ensaio, quando comparado com o de absorção por imersão total, nota-se semelhança nos resultados extremos, o que indica serem os poros interconectados de dimensões dentro da região de propensão capilar (conforme *Figura 3.3.1*).

A *Figura 5.3.3* representa a velocidade de absorção capilar para as amostras do grupo II (sem sílica ativa). A *Tabela 5.3.2* apresenta os valores extremos de absorção pelo ensaio de capilaridade encontrados nesta pesquisa, bem como os fatores mais influentes no surgimento da porosidade em cada um dos grupos de amostras. A *Figura 5.3.4* representa a velocidade de progressão capilar para as amostras do Grupo III (amostras com substituição da sílica ativa Elken 965, utilizada no traço padrão do concreto estudado, conforme Anexo II, pela 696 ND).

Tabela 5.3.2 – Valores extremos de permeabilidade pelo ensaio de absorção por capilaridade.

Grupo do cp	Nº dos cp's	Amostras mais permeáveis		Amostras menos permeáveis		Fator mais influente na porosidade
		Nº	Características de moldagem	Nº	Características de moldagem	
I*	1 a 4	2	a/c aumentado; vibrado	1	a/c normal; vibrado	Teor de água
II**	5 a 8	7	a/c normal; acomodado	6	a/c aumentado; vibrado	Vibração
III***	9 a 12	10	a/c aumentado; vibrado	9	a/c normal; vibrado	Teor de água

* Concreto padrão com sílica ativa Elken 965.

** Concreto padrão com supressão de sílica ativa.

*** Concreto padrão com substituição de sílica ativa padrão (Elken 965) por 696 ND.

O grupo II apresentou duas conformações para o gráfico de desenvolvimento de absorção capilar durante os 90 minutos medidos. A primeira, representada pelos cp's mais porosos, ou seja, aqueles onde o teor de água não foi corrigido para compensar a supressão da sílica ativa, apresentou valores de absorção consideravelmente grandes, com destaque para a maior capilaridade para as amostras de números 7A, 7B e 7C e a menor para as de números 6A, 6B e 6C. A segunda conformação gráfica, representada pelos cp's menos porosos, que na moldagem receberam correção no teor de água de mistura, já demonstraram comportamento próximo aos do grupo I, com destaque para a maior absorção nas amostras de números 8D e 8E e menor nas amostras de números 6D e 6E. Neste grupo o fator mais influente no surgimento dos poros foi o procedimento de vibração,

já que o material não apresentou fluidez suficiente para assentamento por gravidade.

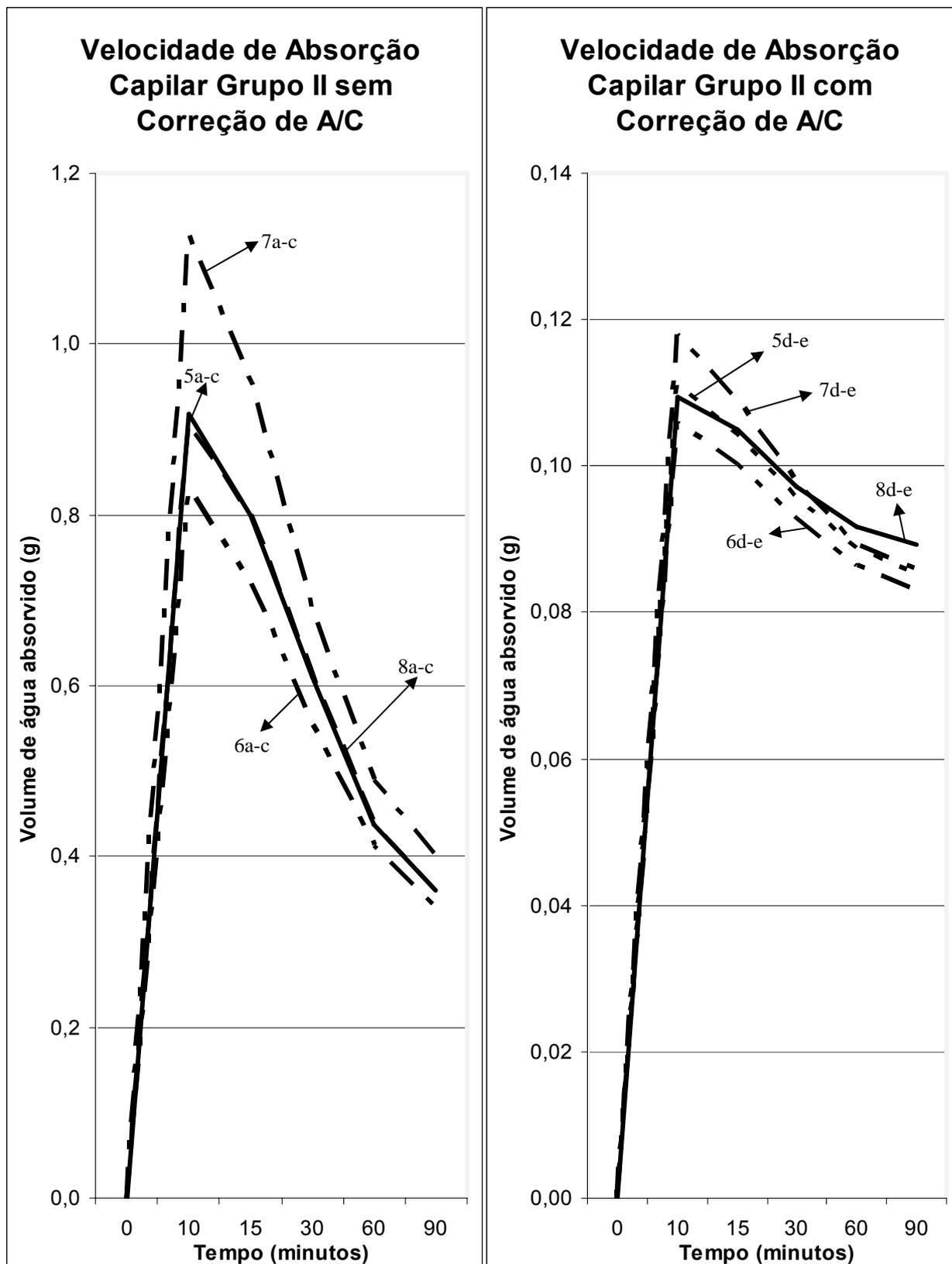


Figura 5.3.3: Velocidade da absorção capilar: Grupo II.

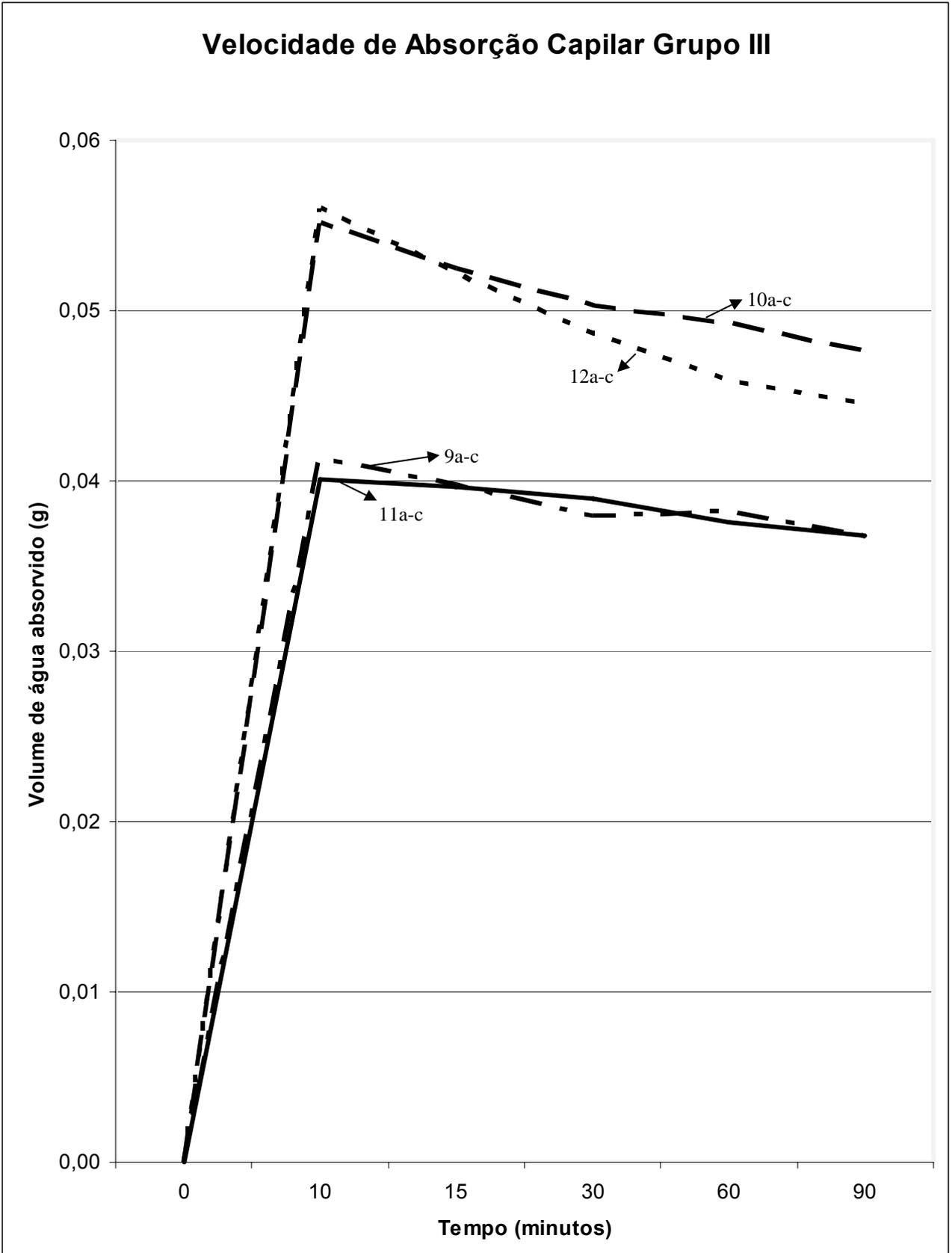


Figura 5.3.4: Velocidade da absorção capilar: Grupo III.

Por último, o grupo III, representado pelas amostras do concreto com utilização da

sílica ativa 696 ND, apresentou comportamento similar ao do grupo I, sendo, porém, mais permeável do que este. O padrão gráfico de desenvolvimento de absorção no grupo foi similar em todas as amostras, com destaque para a maior absorção nas amostras de números 10A, 10B e 10C, e menor nas de números 9A, 9B e 9C. O fator mais influente na geração dos poros foi o teor de água, assim como no primeiro grupo.

Além da avaliação por pesagem, outra análise importante foi feita, agora através de observação visual dos cp's durante a exposição dos mesmos à água: a progressão capilar distinta nas faces dos cp's. Em tal análise foi observado que a mancha de umidade progressiva que se formou nas superfícies dos cp's foi mais aparente e ocorreu em maior velocidade nas faces dos cp's que, no processo de moldagem, ficaram expostas ao ar. Nestas faces, a ausência de processos de acabamento, como desempenamento, bem como a movimentação de gases do interior do material para o ambiente no processo de cura do concreto culminou em uma superfície com maior índice de poros e conseqüentemente maior propensão à absorção de água capilar e por imersão. As *Figuras 5.3.5 a 5.3.7* ilustram o fenômeno.



Figura 5.3.5: Propagação capilar nas superfícies não conformadas (I).

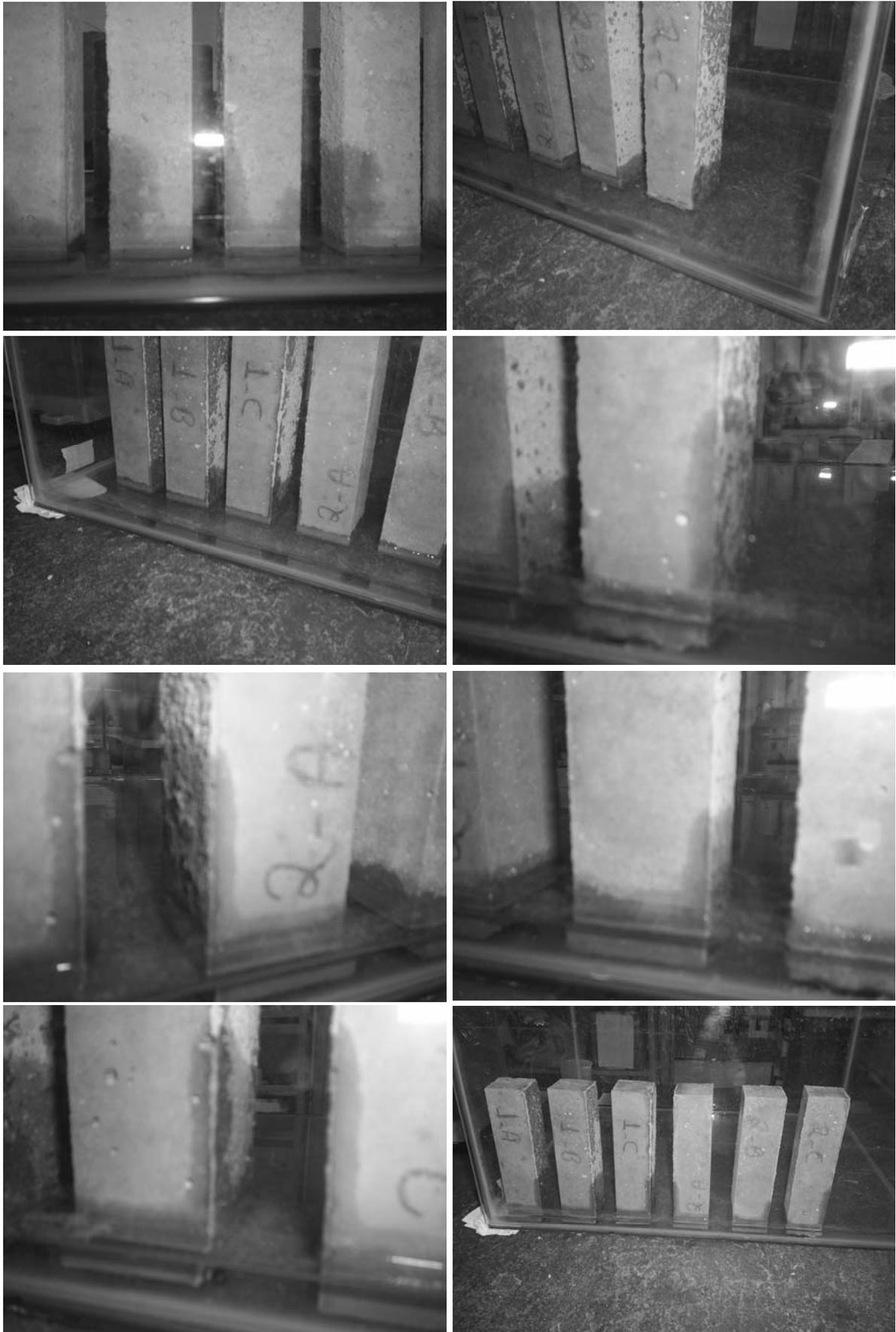


Figura 5.3.6: Propagação capilar nas superfícies não conformadas (II).

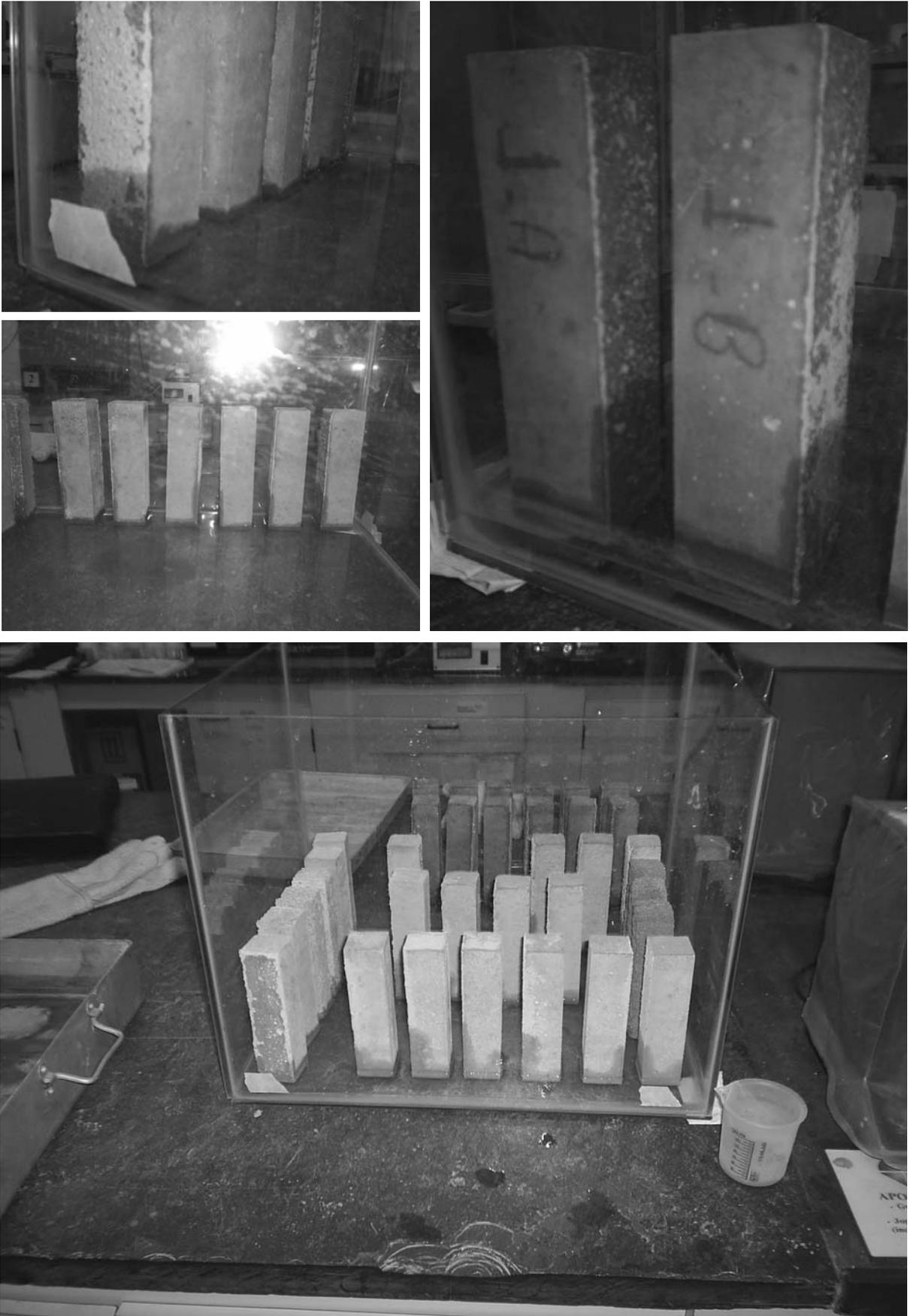


Figura 5.3.7: Propagação capilar nas superfícies não conformadas (III).

5.4 Picnometria de Mercúrio (PICM)

A escolha das amostras estudadas foi baseada nos resultados dos ensaios de absorção por imersão total e por capilaridade.

Consideraram-se como amostras padrão para este ensaio uma amostra de cada variação dos grupos I e III, e duas do grupo II, sendo a escolha baseada na proximidade do resultado apresentado pela amostra nos ensaios de absorção por imersão total e por capilaridade com a média dos resultados das amostras equivalentes. Foram tomadas duas amostras do grupo II porque o mesmo pode ser subdividido em dois grupos devido às divergências nos resultados geradas pela correção no teor de água no momento da mistura (*Tabela 5.4.1*).

Tabela 5.4.1 – Resultados do ensaio de picnometria de mercúrio.

Cp	Pesagem (g)*				Volume calibrado picnômetro (cm ³)	Densidade aparente da amostra (g/cm ³)
	I**	II***	III****	IV*****		
1C	2,77	471,55	437,85	458,41	32,1949	2,3678
2C	2,57	472,00	438,30	459,16	32,2279	2,2681
3A	1,69	471,43	437,73	463,45	32,1860	2,3768
4B	1,38	471,71	438,01	464,43	32,2066	2,1672
5C	3,36	471,86	438,16	453,56	32,2176	2,1097
5D	1,70	471,56	437,86	462,77	32,1956	2,2040
6A	1,56	471,51	437,81	461,46	32,1919	1,8274
6E	1,39	471,51	437,81	463,83	32,1919	2,0842
7C	3,51	471,49	437,79	450,16	32,1904	1,9217
7E	2,82	471,27	437,57	456,33	32,1743	2,1595
8A	1,68	471,43	437,73	460,69	32,1860	1,8396
8E	2,74	471,42	437,72	456,58	32,1853	2,1197
9A	1,66	471,51	437,81	463,32	32,1919	2,2920
10B	2,11	471,84	438,14	460,95	32,2162	2,2074
11C	2,70	471,51	437,81	458,26	32,1919	2,3022
12B	3,32	471,64	437,94	455,58	32,2015	2,3298

* Valores considerados: peso do picnômetro igual a 33,70 g; densidade do mercúrio à temperatura ambiente igual a 13,6 g/cm³.

** Pesagem I: peso da amostra.

*** Pesagem II: peso do picnômetro cheio com mercúrio.

**** Pesagem III: peso do mercúrio para a pesagem II.

***** Pesagem IV: peso do picnômetro com a amostra completado com mercúrio.

Os resultados do ensaio estão indicados na *Tabela 5.4.1*. O valor adotado para a densidade do mercúrio (Hg) à temperatura ambiente foi de 13,6 g/cm³. O picnômetro

vazio foi pesado em balança devidamente calibrada, encontrando-se 33,70 g para o mesmo.

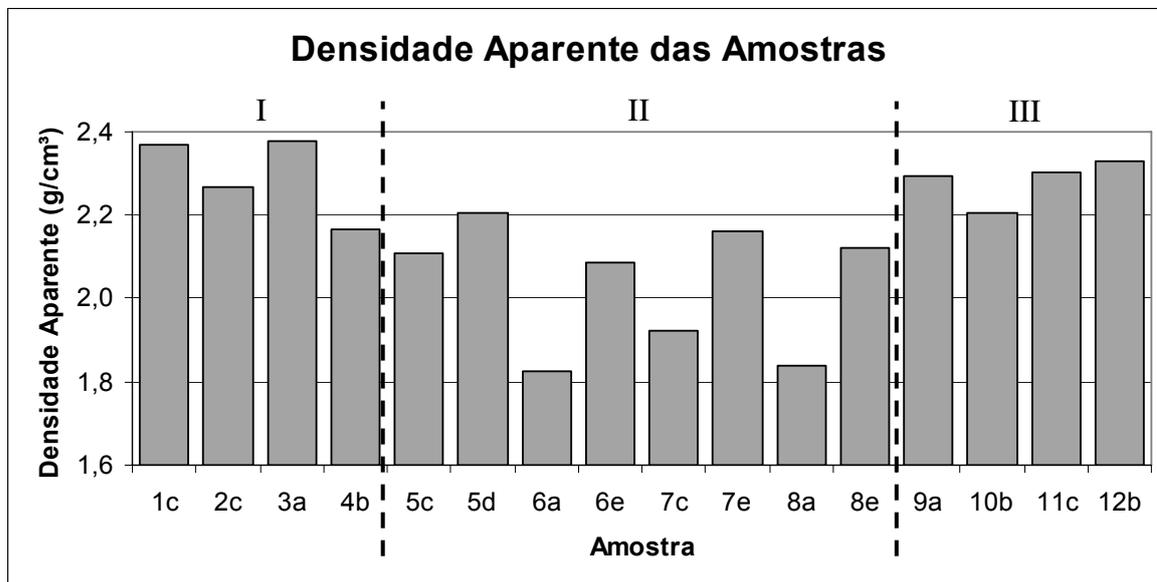


Figura 5.4.1: Densidade aparente das amostras pelo ensaio PICM.

5.5 Porosimetria de Mercúrio (PDM)

A escolha das amostras estudadas teve por base os resultados dos ensaios de absorção por imersão total e por capilaridade. Foram analisadas duas amostras de cada um dos grupos I, II e III, sendo a escolha baseada nos valores extremos de comportamento permeável apresentados pelas diversas amostras nos ensaios de absorção por imersão total e por capilaridade e pelas amostras cujos resultados não foram compatíveis nos dois ensaios, totalizando seis variáveis. A variação de cada uma das amostras consideradas foi aquela que apresentou maior proximidade com o valor médio das amostras de mesmas características de moldagem. As amostras estudadas estão relacionadas na *Tabela 5.5.1*, com as razões da escolha.

As amostras do grupo I apresentaram comportamento semelhante independentemente do tipo de ensaio adotado na análise da permeabilidade. Tais amostras, por isso, foram estudadas através do ensaio de porosimetria de Hg para verificação do tamanho de poros e comparação com os resultados encontrados nos ensaios de absorção por imersão total (APIT) e de capilaridade (APC).

Tabela 5.5.1 – Escolha das variáveis para o ensaio PDM.

Grupo	Permeabilidade				Variáveis escolhidas	Motivo
	APIT (1)		APC (2)			
	Maior	Menor	Maior	Menor		
I	2*	1*	2*	1*	1C e 2C	Estudo do comportamento permeável.
II	7*	5	7*	6	5C e 6A	Identificação da divergência nos resultados dos ensaios 1 e 2.
III	12	9*	10	9*	10B e 12B	Identificação da divergência nos resultados dos ensaios 1 e 2.

* Valores confirmando posição equivalente da amostra segundo os dois ensaios (Imersão total e Capilaridade).

As amostras dos grupos II e III, porém, foram adotadas para avaliar a incompatibilidade de comportamento quando considerados os resultados dos ensaios de absorção por imersão total (APIT) e absorção por capilaridade (APC). Nesses grupos, os valores encontrados para menor absorção e maior absorção não foram compatíveis, provavelmente devido à dimensão dos poros, já que esta variável, dependendo da faixa de abrangência em que se encontra, pode favorecer a ocorrência de absorção por pressão ao mesmo tempo que impede a absorção por energia capilar, conforme *Figura 3.3.1*. A razão da escolha foi justamente avaliar a presença ou não desta condição nas divergências detectadas, uma vez que o grupo I já fornecera dados para análise em situação de compatibilidade.

Os estudos realizados encontraram os resultados descritos nas *Tabelas 5.5.2 a 5.5.7*. O resumo dos resultados está descrito na *Tabela 5.5.8*, sendo nesta tabela classificados os poros de cada uma das amostras segundo seu tamanho, conforme classificação indicada no *capítulo 3.3*.

Tabela 5.5.2 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 1C.

Dados gerais da análise					
Peso (g)			Volume do penetrômetro (cm ³)	Densidade do mercúrio (g/cm ³)	Volume de Hg intrudido (cm ³ /g)
Penetr.	Amostra	Hg			
69,1953	5,1726	52,0744	5,9453	13,5335	0,0247
Resumo dos resultados da amostra					
Poros			Densidade (g/cm ³)		Porosidade (%)
Área (cm ²)	Diâmetro médio (volume) (µm)	Diâmetro médio (área) (µm)	Aparente	Esqueleto	
3,193	0,0492	0,0144	2,4661	2,6262	6,10

Tabela 5.5.3 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 2C.

Dados gerais da análise					
Penetr.	Peso (g)		Volume do penetrômetro (cm ³)	Densidade do mercúrio (g/cm ³)	Volume de Hg intrudido (cm ³ /g)
	Amostra	Hg			
69,1831	5,1010	52,1979	5,9453	13,5335	0,0317
Resumo dos resultados da amostra					
Poros			Densidade (g/cm ³)		Porosidade (%)
Área (cm ²)	Diâmetro médio (volume) (µm)	Diâmetro médio (área) (µm)	Aparente	Esqueleto	
4,317	0,0489	0,0144	2,4426	2,6479	7,75

Tabela 5.5.4 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 5C.

Dados gerais da análise					
Penetr.	Peso (g)		Volume do penetrômetro (cm ³)	Densidade do mercúrio (g/cm ³)	Volume de Hg intrudido (cm ³ /g)
	Amostra	Hg			
69,1835	3,3967	59,0320	5,9453	13,5335	0,1007
Resumo dos resultados da amostra					
Poros			Densidade (g/cm ³)		Porosidade (%)
Área (cm ²)	Diâmetro médio (volume) (µm)	Diâmetro médio (área) (µm)	Aparente	Esqueleto	
2,662	22,5546	0,0271	2,1452	2,7360	21,59

Tabela 5.5.5 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 6A.

Dados gerais da análise					
Penetr.	Peso (g)		Volume do penetrômetro (cm ³)	Densidade do mercúrio (g/cm ³)	Volume de Hg intrudido (cm ³ /g)
	Amostra	Hg			
69,1743	3,6592	57,7786	5,9453	13,5335	0,0916
Resumo dos resultados da amostra					
Poros			Densidade (g/cm ³)		Porosidade (%)
Área (cm ²)	Diâmetro médio (volume) (µm)	Diâmetro médio (área) (µm)	Aparente	Esqueleto	
2,483	23,1706	0,0203	2,1833	2,7292	20,00

Tabela 5.5.6 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 10B.

Dados gerais da análise					
Penetr.	Peso (g)		Volume do penetrômetro (cm ³)	Densidade do mercúrio (g/cm ³)	Volume de Hg intrudido (cm ³ /g)
	Amostra	Hg			
69,1840	5,02010	51,2694	5,9453	13,5335	0,0333
Resumo dos resultados da amostra					
Poros			Densidade (g/cm ³)		Porosidade (%)
Área (cm ²)	Diâmetro médio (volume) (µm)	Diâmetro médio (área) (µm)	Aparente	Esqueleto	
4,357	0,0609	0,0123	2,4113	2,6215	8,02

Tabela 5.5.7 – Resultados encontrados para o ensaio de porosimetria de mercúrio – Amostra 12B.

Dados gerais da análise					
Penetr.	Peso (g)		Volume do penetrômetro (cm ³)	Densidade do mercúrio (g/cm ³)	Volume de Hg intrudido (cm ³ /g)
	Amostra	Hg			
69,1918	5,3309	50,2891	5,9453	13,5335	0,0369
Resumo dos resultados da amostra					
Área (cm ²)	Poros		Densidade (g/cm ³)		Porosidade (%)
	Diâmetro médio (volume) (µm)	Diâmetro médio (área) (µm)	Aparente	Esqueleto	
4,404	0,0613	0,0146	2,3912	2,6224	8,82

O resumo dos resultados encontrados no ensaio de porosimetria de mercúrio indicado na *Tabela 5.5.8* apresenta valores de porosidade e diâmetro médio dos poros das amostras analisadas. A *Figura 5.5.1* representa as porosidades para as amostras estudadas conforme ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Tabela 5.5.8 – Resumo dos resultados.

Grupo	Amostra	Porosidade (%)	Diâmetro médio (µm)		Classificação dos poros*
			Volume	Área	
I	1C	6,10	0,0492	0,0144	Mesoporo
	2C	7,75	0,0489	0,0144	Mesoporo
II	5C	21,59	22,5546	0,0271	Macroporo
	6A	20,00	23,1706	0,0203	Macroporo
III	10B	8,02	0,0609	0,0123	Macroporo
	12B	8,82	0,0613	0,0146	Macroporo

* Classificação entre microporo, mesoporo ou macroporo, conforme Tabela 3.3.1.

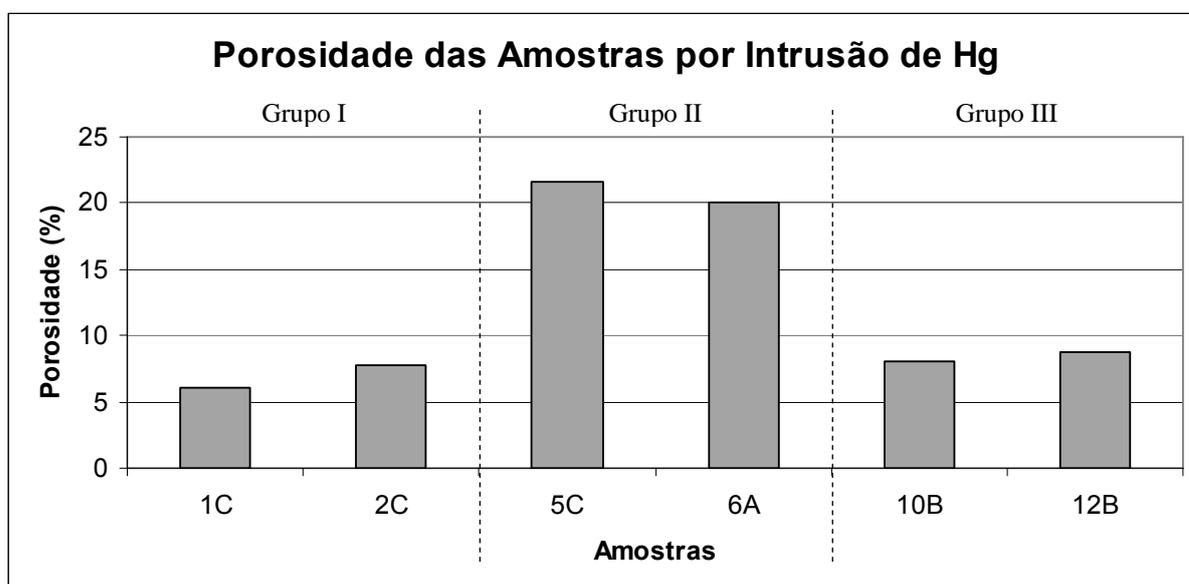


Figura 5.5.1: Porosidade das amostras segundo ensaio PDM.

Os resultados do PDM confirmaram o grande índice de poros nas amostras do grupo II, com destaque também para o tamanho médio dos poros nestes materiais, que atingiu valores mais altos. Os materiais do grupo I demonstraram, mais uma vez, possuírem melhor empacotamento e, conseqüentemente, menor porosidade que os demais grupos.

5.6 Picnometria a Hélio (PICH)

Assim como no ensaio de porosimetria de mercúrio, a escolha das amostras estudadas baseou-se nos resultados dos ensaios de absorção por imersão total e por capilaridade, sendo analisadas duas amostras de cada um dos grupos I, II e III, com os valores extremos de comportamento permeável apresentados pelas diversas amostras nos ensaios APIT (absorção por imersão total) e APC (absorção por capilaridade) e pelas amostras de resultados incompatíveis nos dois ensaios, totalizando seis variáveis.

Aqui também considerou-se como representativa a variação de cada uma das amostras consideradas que apresentou maior proximidade com o valor médio das amostras de mesmas características de moldagem. As amostras estudadas estão relacionadas na *Tabela 5.6.1*, com as razões da escolha.

Tabela 5.6.1 – Escolha das variáveis para o ensaio de picnometria de hélio.

Grupo	Permeabilidade				Variáveis escolhidas	Motivo
	APIT (1)		APC (2)			
	Maior	Menor	Maior	Menor		
I	2*	1*	2*	1*	1C e 2C	Estudo do comportamento.
II	7*	5	7*	6	5C e 6A	Identificação da divergência nos resultados dos ensaios 1 e 2.
III	12	9*	10	9*	10B e 12B	Identificação da divergência nos resultados dos ensaios 1 e 2.

** Valores confirmando posição equivalente da amostra segundo os dois ensaios (imersão total e capilaridade).*

O estudo das amostras indicadas apontou os resultados apresentados na *Tabela 5.6.2*. O gráfico da *Figura 5.6.1* compara os diversos valores de densidade entre as amostras.

Tabela 5.6.2 – Resultados encontrados no ensaio de picnometria de hélio.

Medição*		Amostra					
		1C	2C	5C	6A	10B	12B
Massa da amostra (g)**	M ₁	2,8533	2,9661	3,4822	3,2743	2,7183	2,8632
	M ₂	2,8532	2,9659	3,4823	3,2742	2,7182	2,8633
	M ₃	2,8532	2,966	3,4824	3,2741	2,7182	2,8633
	M ₄	2,8532	2,966	3,4822	3,2741	2,7182	2,8633
	M ₅	2,8533	2,9659	3,4823	3,274	2,7182	2,8633
	M ₆	2,8532	2,9662	3,4822	3,274	2,7182	2,8633
	M_{méd}	2,853233	2,966017	3,482267	3,274117	2,718217	2,863283
1ª medição de pressão (psi)	P _{1.1}	17,488	17,044	17,076	17,067	17,063	17,075
	P _{1.2}	6,582	6,435	6,503	6,464	6,408	6,434
2ª medição de pressão (psi)	P _{2.1}	17,198	16,965	17,061	17,131	16,973	17,045
	P _{2.2}	6,486	6,412	6,505	6,499	6,385	6,432
3ª medição de pressão (psi)	P _{3.1}	17,311	17,020	17,110	16,883	17,049	17,068
	P _{3.2}	6,531	6,436	6,528	6,406	6,415	6,441
4ª medição de pressão (psi)	P _{4.1}	17,007	17,052	17,012	17,087	17,056	17,044
	P _{4.2}	6,418	6,448	6,490	6,485	6,420	6,433
5ª medição de pressão (psi)	P _{5.1}	17,118	17,126	17,102	17,134	17,070	17,115
	P _{5.2}	6,459	6,477	6,525	6,504	6,425	6,450
6ª medição de pressão (psi)	P _{6.1}	17,106	17,086	17,611	17,080	17,148	17,087
	P _{6.2}	6,454	6,461	6,720	6,482	6,452	6,448
Volume do pó (cm ³)	V _{p1}	1,0162	1,0730	1,2288	1,1299	0,9763	1,0372
	V _{p2}	1,0530	1,0923	1,2501	1,1599	1,0072	1,0635
	V _{p3}	1,0596	1,1013	1,2620	1,1629	1,0112	1,0644
	V _{p4}	1,0644	1,1010	1,2603	1,1673	1,0179	1,0674
	V _{p5}	1,0619	1,1039	1,2621	1,1706	1,0171	1,0398
	V _{p6}	1,0606	1,1014	1,2643	1,1664	1,0104	1,0639
	V_{pmédio}	1,0526	1,0955	1,2546	1,1595	1,0067	1,0560
Densidade (g/cm ³)	D	2,7106	2,7075	2,7756	2,8237	2,7002	2,7114

* Variáveis conforme equações 4.6.1 e 4.6.2.

** Valores tomados em 6. variações para redução da margem de erro.

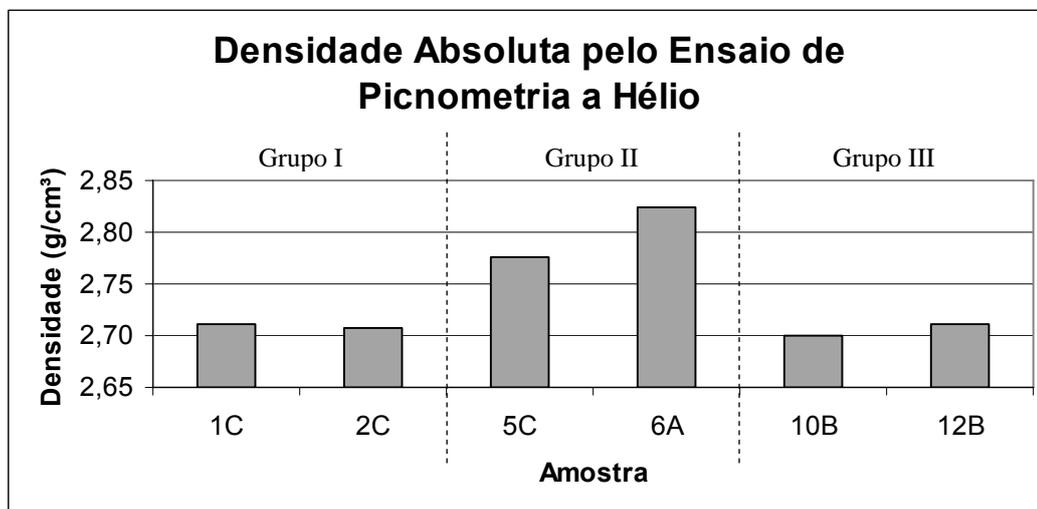


Figura 5.6.1: Densidade absoluta pelo ensaio PICH.

Os resultados estão representados por variáveis das *Equações 4.6.1 e 4.6.2*, e os valores por amostra foram aqueles calculados pela média aritmética entre estes valores. As indicações de precisão dos aparelhos, bem como a forma de execução do ensaio, estão indicadas no *capítulo 4.6*.

5.7 Determinação da Área Superficial Específica pelo Método de Adsorção de Nitrogênio – BET (Brunnauer, Emmet e Teller)

A escolha das amostras estudadas baseou-se nos resultados dos ensaios de absorção por imersão total e por capilaridade, sendo analisadas duas amostras do grupo I, com os valores extremos de comportamento permeável apresentados pelas diversas amostras deste grupo em tais ensaios, e uma amostra do grupo II, a de menor absorção por imersão total.

A análise das amostras do grupo I teve como intuito caracterizar o comportamento permeável segundo a área superficial específica deste grupo, que foi, dentre os três, o com melhor desempenho com relação à média de absorção nas composições. A escolha da variável do grupo II foi baseada na opção de análise da variação da superfície específica para a amostra sem sílica ativa.

Das amostras tomadas, assim como nos demais ensaios, optou-se pela variação cujos resultados mais se aproximaram da média dos três cp's, conforme *Tabela 5.7.1*.

Tabela 5.7.1 – Variáveis escolhidas para o ensaio sup. específica por adsorção de nitrogênio – BET.

Grupo	Permeabilidade				Variáveis escolhidas	Motivo
	APIT (1)		APC (2)			
	Maior	Menor	Maior	Menor		
I	2*	1*	2*	1*	1C e 2C	Estudo do comportamento
II	7*	5**	7*	6	5C	Identificação da divergência nos resultados dos ensaios 1 e 2.

* Valores confirmando posição equivalente da amostra segundo os dois ensaios APIT e APC.

** Variável representativa do grupo sem adição de sílica ativa para o ensaio BET.

O estudo das amostras indicadas apontou os resultados apresentados na *Tabela 5.7.2*, conforme *Equações 4.7.1 e 4.7.2*.

Tabela 5.7.2 – Resultados do ensaio de det. superfície específica por adsorção de nitrogênio – BET.

Amostra	S (m ² /g)*	Volume dos poros (cm ³ /g)	Massa (g)*	Diâmetro dos poros (nm)
1C	1,807	1,856 x 10 ⁻²	0,89772	2,763
2C	1,884	2,093 x 10 ⁻²	0,86224	1,450
5C	2,060	2,107 x 10 ⁻²	0,72856	17,450

* Variáveis da equação 4.7.1.

5.8 Discussão Geral dos Resultados

O estudo das amostras de concreto refratário aluminoso com variação das condições de mistura e moldagem teve como principal objetivo conhecer a verdadeira influência sobre a geração de poros e aumento de permeabilidade nestes materiais dos fatores como a quantidade de água na mistura, a forma de lançamento e vibração, a cura, a presença de partículas finas na dosagem, sendo levantados questionamentos sobre outros fatores, não estudados aqui, mas que podem também influenciar na porosidade, como a forma das partículas finas adicionadas, o controle de acabamento superficial do concreto lançado, a forma de dosagem de água “*in loco*”, a proteção das superfícies expostas frente às intempéries, entre outros.

Inicialmente, pelo estudo da porosidade por imersão total em água, observou-se que a variação do teor de água da mistura foi essencial para o aumento de poros, representando o principal fator de geração nos grupos I e III, com presença de sílica ativa. Nestes dois grupos, o teor de água não utilizado na reação de hidratação dos ligantes, permaneceu na forma livre, resultando em provável expansão da pasta pela formação de vapores ou por formação de obstáculos às ligações de cristais. Após a secagem, a expulsão da água livre deixou no material os vazios, caracterizando o volume de poros analisado.

Nestes dois grupos (I e III), o fator vibração, também responsável pelo surgimento de poros, influenciou em menor proporção este fenômeno do que o teor de água, porque a mistura com partículas finas de sílica ativa já atingira com a inserção de água, mesmo em níveis normais, boa fluidez e facilidade de empacotamento.

Teoricamente, nestes dois grupos (I e III), o comportamento deveria ser similar no sentido de progressão do aumento da porosidade com o aumento das variáveis água e vibração. Porém, notou-se que, no grupo I, o fator tipo de vibração, apesar de contribuir para o aumento de poros na mistura com nível ótimo de água, não aumentou proporcionalmente na mistura com excesso de água. Isto pode ser explicado pelo fato de que, neste traço, a mistura, já possuindo fluidez adequada para fator a/c normal, sofreu exsudação por vibração na mistura com excesso de água, com expulsão de parte desta água excedente para a superfície exposta do cp na forma pela acomodação natural da pasta. Tal fenômeno indica que a vibração auxiliou positivamente na redução dos poros em tal traço, reduzindo a propensão de geração de poros nas misturas com excesso de água, conforme gráfico da *Figura 5.8.1*. A variação de vibração nas amostras com a/c aumentado, neste grupo (I), indicou redução de permeabilidade pela redução de energia vibratória, o que pode ser explicado pelo aumento de interligação porosa devido ao movimento de água livre no momento de vibração das mesmas.

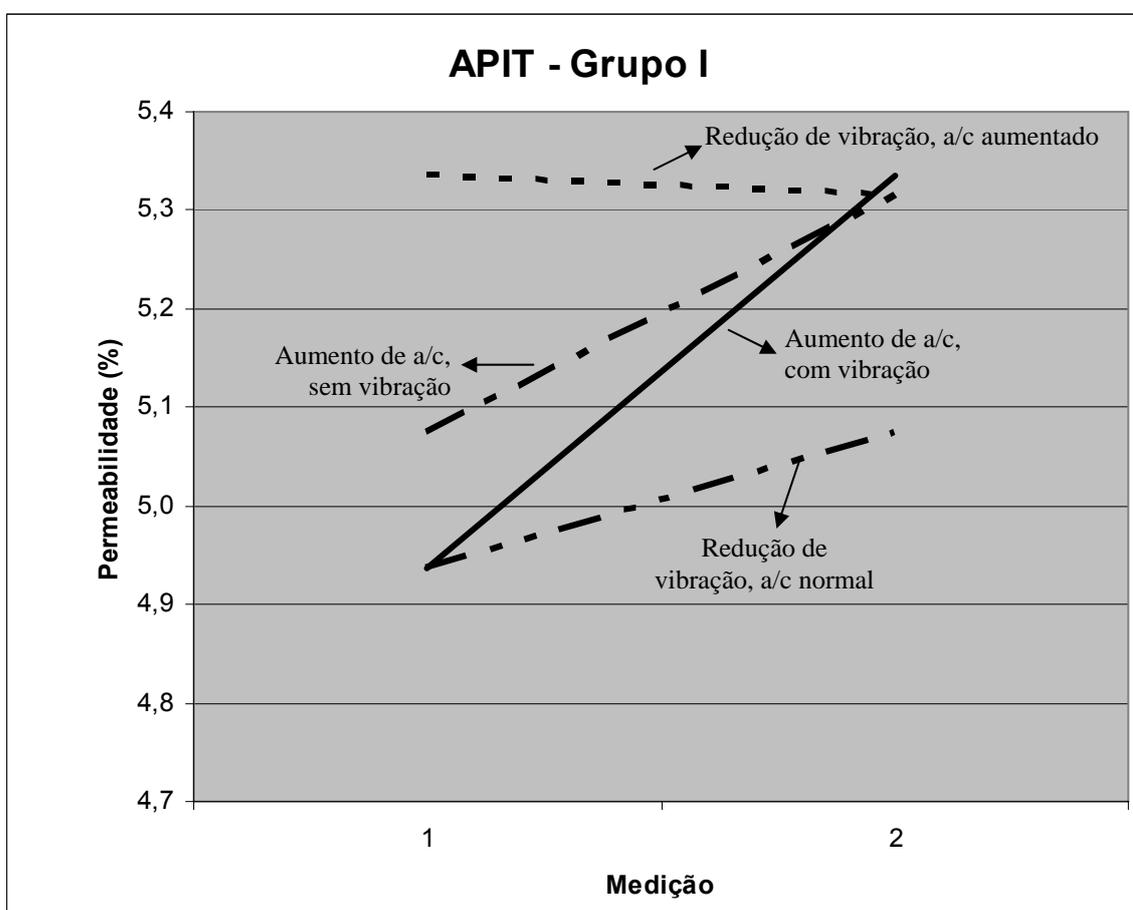


Figura 5.8.1: Conclusões sobre o ensaio APIT para o grupo I.

Nas Figuras 5.8.1 a 5.8.4, uma análise da inclinação da reta indica o valor do aumento da porosidade, sendo que, quanto maior a inclinação, maior a variação.

No 1º grupo (cp's 1 a 4), representados pelo material no traço padrão do fornecedor, o concreto mais poroso (que atingiu maior absorção de água), foi o representado pelas amostras de número "2", com os fatores de moldagem caracterizados pelo uso de água de mistura aumentada e modo de lançamento com vibração. Já o menos permeável foi o representado pelas amostras de número "1", com fator de água normal e modo de lançamento com vibração.

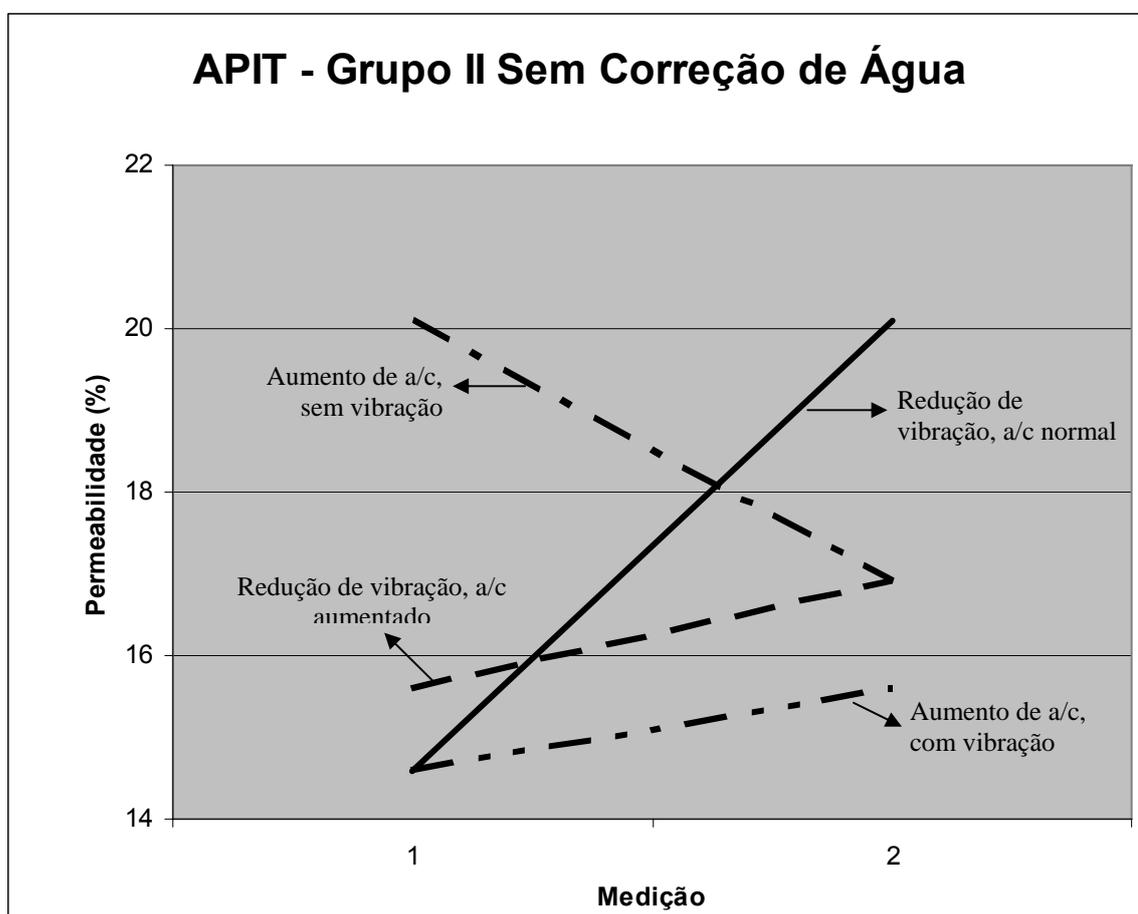


Figura 5.8.2: Conclusões de APIT para o grupo II sem correção de água.

Uma análise baseada especificamente neste ensaio mostra que, no primeiro e no terceiro grupos, a variável que mais influenciou a propriedade de permeabilidade foi a quantidade de água da mistura. Já no 2º grupo, a influência considerável foi dada pela condição de lançamento, sendo este fenômeno explicado pela ausência de

sílica ativa, fator este que culminou na redução da fluidez do concreto em estado fresco (mesmo com o aumento de 40% a 45% do valor normal de água nos cp's "D" e "E"), fazendo com que o mesmo exigisse energia externa de vibração para acomodação da pasta. A *Figura 5.8.2* mostra ainda que o aumento do teor de água nos cp's com concreto apenas acomodado nas formas contribuiu para a redução do espaço poroso, ao contrário dos resultados encontrados nos demais grupos, devido, com grande acerto, também à baixa fluidez do sistema sem partículas finas.

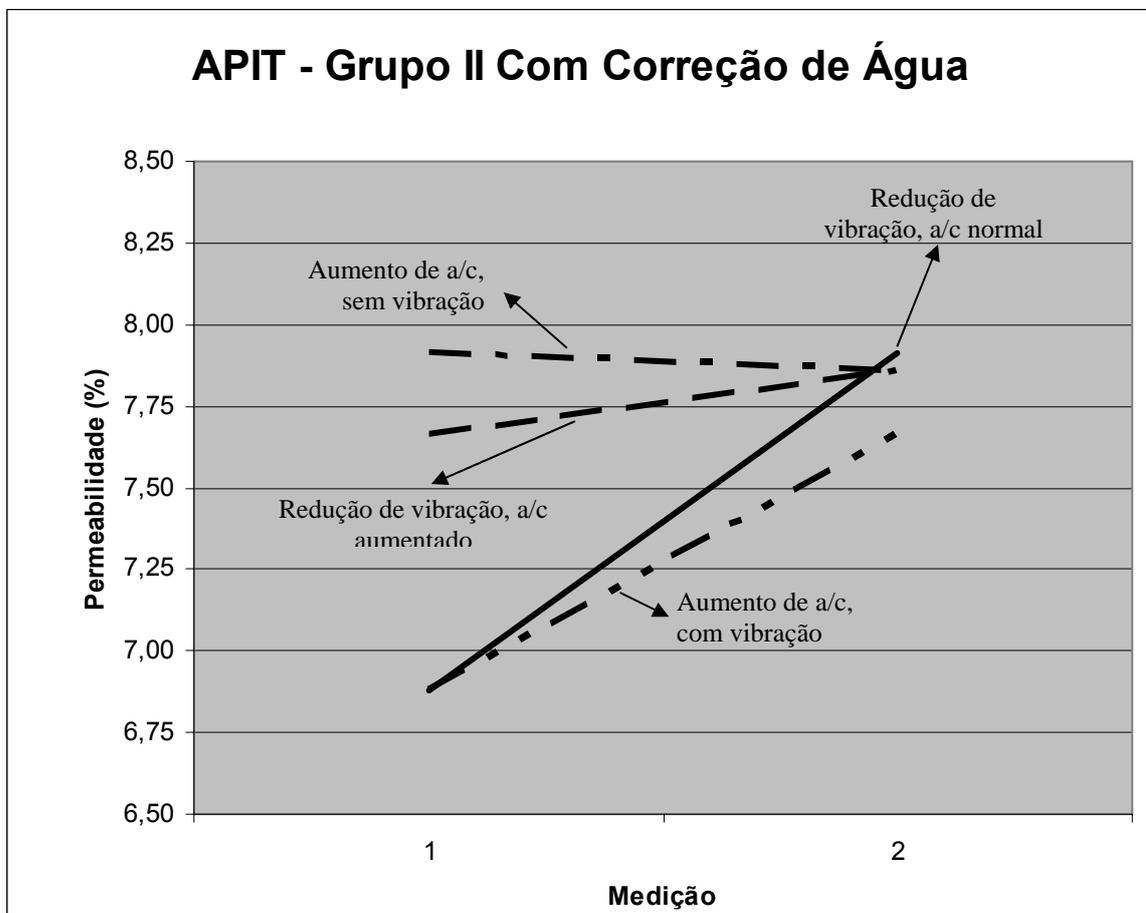


Figura 5.8.3: Conclusões de APIT para o grupo II com correção de água.

Os concretos do grupo II com correção de água apresentaram comportamento com desenvolvimento semelhante, porém, em faixa muito menor de quantidade de poros. A grande redução na quantidade de poros se explica pelo aumento da propriedade auto-escoante do concreto em estado fresco. Em linhas gerais, porém, notou-se que, mesmo com correção do fator água cimento para aumentar a fluidez do sistema sem finos, o mesmo apresentou grande presença de poros com relação aos outros, destacando-se a influência da ausência da parte ultra-fina na matriz destes

concretos. O aumento, neste grupo (II), do teor de água gerou redução de permeabilidade nos concretos acomodados devido ao aumento de fluidez gerado pelo excesso de água, o que resultou em aumento do empacotamento natural. O aumento de permeabilidade nos concretos vibrados foi provavelmente devido à exsudação da água livre e aumento da interligação porosa durante o processo de vibração. A redução de vibração sem variação de a/c implicou em aumento da permeabilidade devido à redução do empacotamento do material em estado fresco.

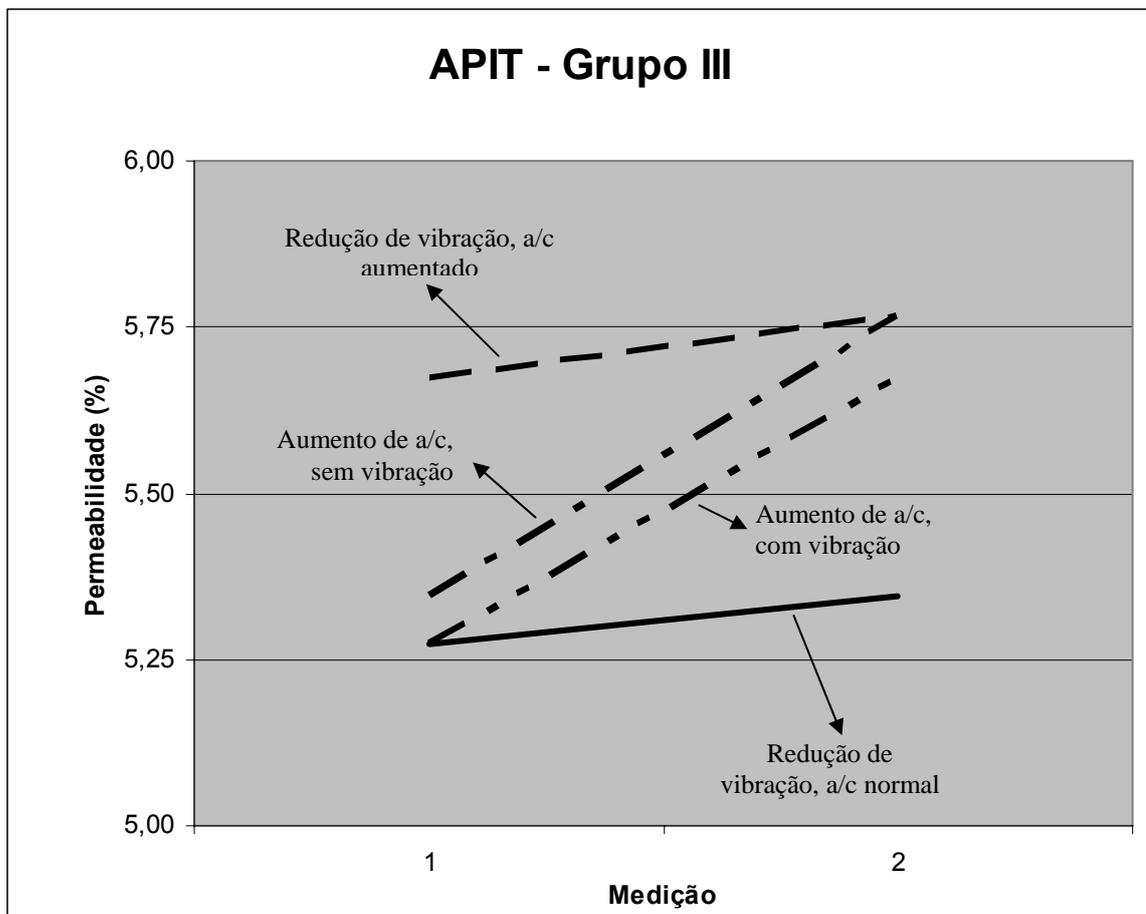


Figura 5.8.4: Conclusões sobre o ensaio APIT para o grupo III.

O grupo III, apesar de bom desempenho nas propriedades de fluidez e empacotamento, apresentou resultados inferiores ao do grupo I provavelmente devido à forma dos grãos de sílica ativa, considerando que esta foi a única variação com relação ao grupo I. A redução de vibração e o aumento do teor de água, neste grupo (III), influenciaram no aumento da permeabilidade.

Com base apenas neste ensaio, já é possível prever o comportamento das amostras em determinadas situações, porém, os demais resultados servirão para permitir uma análise mais aprofundada sobre o fenômeno de porosidade.

Dessa forma, foi realizado o ensaio de absorção por capilaridade (APC), onde se encontraram valores que, ora confirmaram os resultados de APIT, ora negavam. Os resultados da absorção por capilaridade possuem grande valor quando analisados sob a ótica da exposição real dos concretos refratários à umidade, uma vez que esta exposição não ocorre sob pressão de imersão, mas sim, por contato superficial simples. Os resultados indicaram comportamento similar dos concretos com relação ao índice de poros no grupo I, confirmando a posição de grupo mais regular. Os demais grupos apresentaram distorções entre os resultados nos dois primeiros ensaios. A *Figura 5.8.5* ilustra a comparação entre os ensaios APIT e APC, com base nos valores percentuais dos ensaios para cada medida com relação ao resultado de maior absorção.

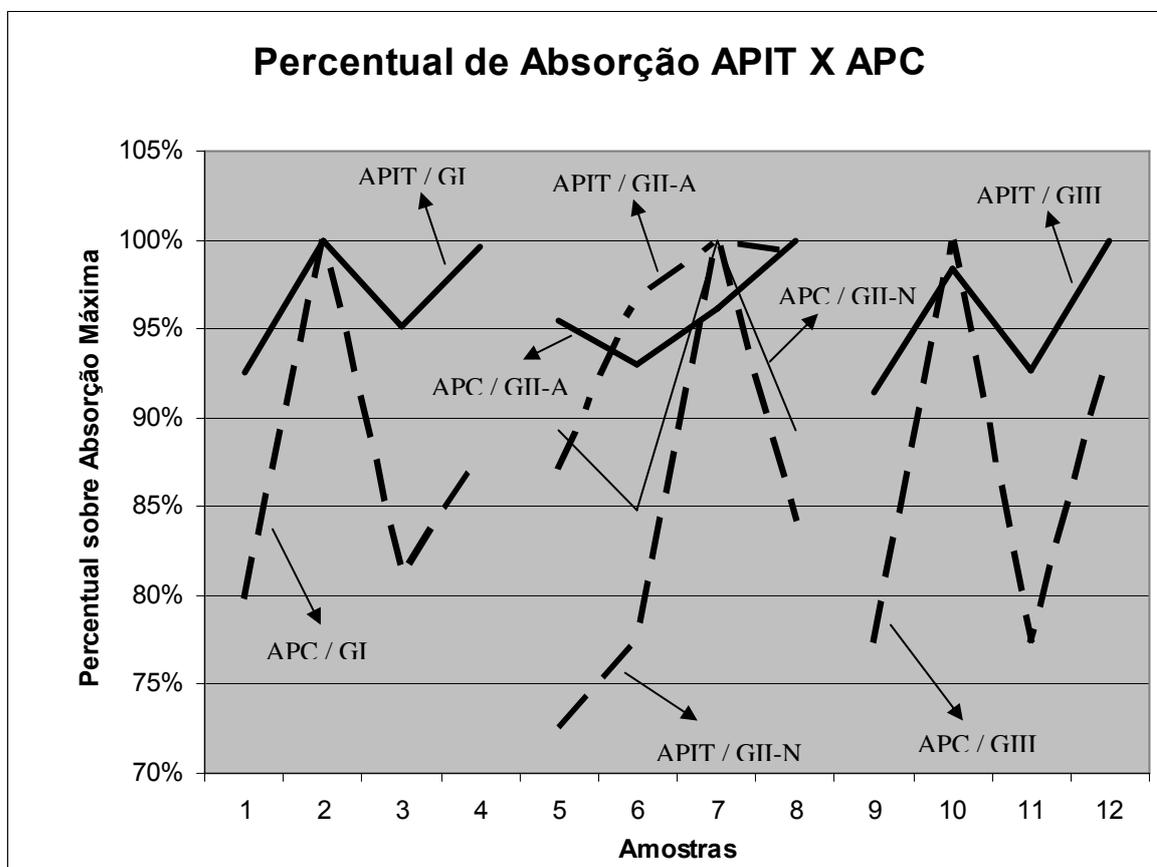


Figura 5.8.5: Percentual de absorção APIT x APC.

As curvas das amostras 1 a 4 (grupo I) demonstram a mesma progressão de picos e, conseqüentemente, a mesma formação gráfica. Em uma análise conjugada no grupo para os dois ensaios, pode-se, à primeira vista (sem considerar ensaios de tamanho de poros), avaliar os poros como tendo diâmetros situados em faixa de desenvolvimento de absorção satisfatória simultaneamente aos dois ensaios. Em outras palavras, os diâmetros médios dos poros nas variações situam-se em faixas de absorção regular tanto para imersão total quanto para capilaridade, considerando que poros muito grandes absorvem muita água por imersão e pouca por capilaridade, e poros muito pequenos absorvem pouca água por imersão e razoável quantidade por capilaridade (até determinado limite).

As curvas 9 a 12, apesar de formação gráfica similar, apresentaram picos diferentes para a absorção máxima, demonstrando discrepância de resultado que pode indicar, em primeira análise e sem valores exatos, que os tamanhos de poros em 10 são menores do que em 12 (maior velocidade de absorção capilar em 10), apesar de neste último o volume de poros ser maior (maior absorção por imersão). Isto se explica pelo fato de que a vibração gerou acomodação mais intensa nos grãos com excesso de água (10) do que na moldagem 12 (acomodado). Comparando-se, ainda, o grupo III com o I, pode-se também deduzir que as dimensões dos poros nos cp's 9 a 12 não se encontram em uma faixa satisfatória para os dois tipos de absorção, provavelmente apresentando dimensões um pouco maiores do que as do grupo I, devido à maior absorção por imersão total. A maior absorção por capilaridade do grupo III foi influenciada pelo maior índice de poros, porém, o aumento no tamanho dos poros deste grupo pode ser confirmado pela maior velocidade de absorção capilar do grupo I quando se observa as *Figuras 5.3.2 e 5.3.4*.

O grupo II, o menos regular, foi aquele em que os resultados demonstraram menor compatibilidade considerando os ensaios APIT e APC. Analisando o gráfico da *Figura 5.8.5*, nota-se comportamento diferente dos outros dois grupos, tanto nas amostras com teor de água igual aos com sílica ativa (GII-N, grupo II a/c normal) quanto nas com teor corrigido (GII-A, grupo II a/c aumentado).

Nas amostras com teor igual aos grupos I e III, a formação gráfica é diferente para APC e APIT, com divergência no vale inferior. Nestes, tal diferença pode ser explicada pelo aumento no tamanho dos poros de 5 para 6, com o volume de poros em 6 sendo aparentemente maior que em 5. Uma análise do processo de compactação indica que, pela baixa fluidez da amostra em estado fresco devido à ausência de finos, o excesso de água em 6, mesmo gerando aumento da fluidez, aumentou o tamanho dos poros e o volume total poroso devido à parte livre desta água.

Também neste grupo, as amostras com teor de água corrigido apresentaram tendências ainda mais diferentes, com divergências na forma gráfica, no pico e no vale. Tomando-se as análises 5 e 6, o volume total de poros aumentou com a adição de água, mas a capilaridade foi reduzida, com grande indicação para o aumento do tamanho dos poros. As análises 7 e 8 indicam redução do volume dos poros e da dimensão destes de 7 para 8, devido ao aumento da fluidez pela adição de água.

Outro aspecto importante é que, analisando visualmente as *Figuras 5.3.5 a 5.3.7*, verificou-se que as superfícies dos cp's que durante a cura nas formas ficaram expostas ao ar apresentaram velocidade de absorção capilar consideravelmente maior do que aquelas superfícies em contato com a forma e que, por isso, apresentaram melhor acabamento superficial. Isto pode ser explicado pela maior conectividade dos poros nesta região, já que, por processos de expulsão de vapor d'água ou até mesmo segregação superficial durante a cura, os vasos capilares provavelmente se formaram com maior número de conexões. Este detalhe demonstra a importância de tratamentos superficiais durante o lançamento, como processos de desempenamento, bem como confirma a ação prejudicial do excesso de água na mistura. Outro ponto que pode ser considerado responsável pelo fenômeno é a presença de superfície de vibração na face do cp, já que, quando as formas são colocadas sobre a mesa vibratória, as faces do cp em contato com a forma recebem maior energia vibratória que a face exposta, devido à dispersões dessa energia no processo de acomodação superficial. Como a execução "*in loco*" difere da em laboratório, pode ocorrer na verdade o processo oposto já que a vibração do concreto, fora de laboratório, não é feito através da forma, mas sim, de

dentro do concreto para fora (vibrador de imersão), o que pode gerar a formação das chamadas “brocas” junto às paredes das formas, enquanto que na superfície exposta ao ar a vibração resulta em acomodação consideravelmente mais eficaz. Por isso o cuidado na vibração integral da massa de concreto, principalmente nas regiões junto às paredes da forma, pode ser medida valiosa para evitar o aumento da superfície porosa no material.

Levantados tais questionamentos, foi essencial definir as dimensões dos poros e as densidades das amostras para confirmar os questionamentos e conclusões acima descritos.

O ensaio de picnometria de mercúrio, ao definir valores de densidade aparente (incluindo poros), contribuiu para que, em análise conjunta com a densidade por imersão total, fosse observada a variação na quantidade de poros fechados e de poros abertos do material, sem, porém, mensurá-los (*Figura 5.8.6*).

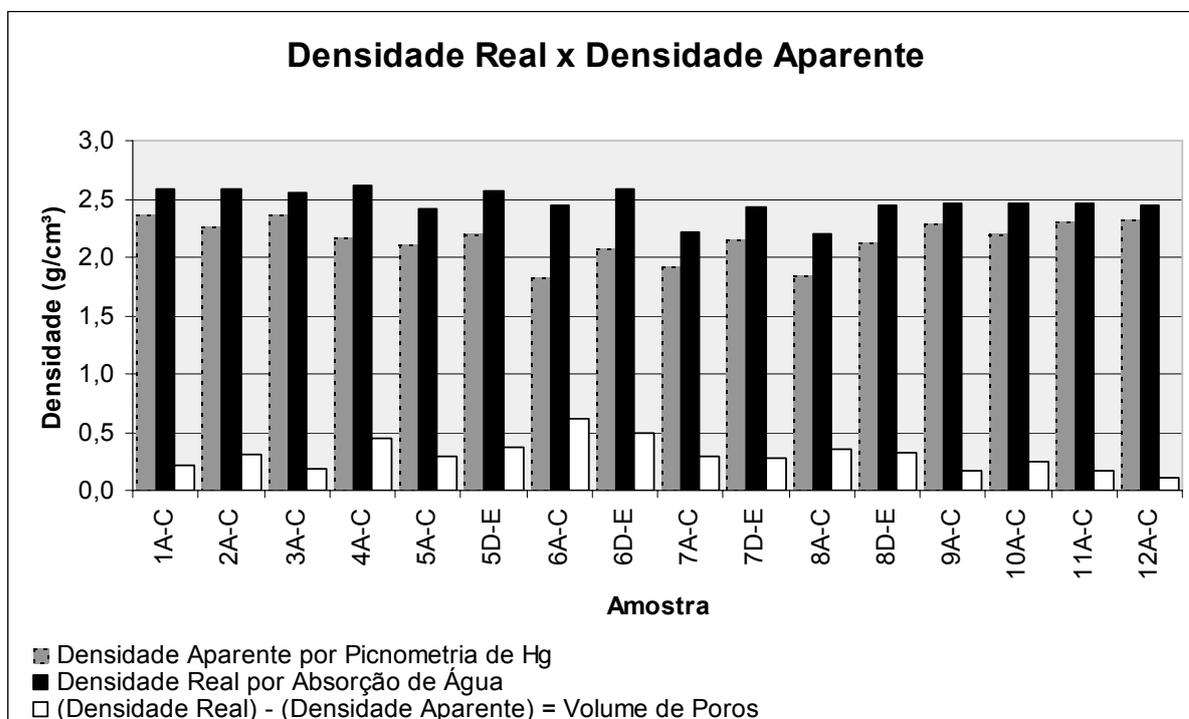


Figura 5.8.6: Densidade real por APIT e densidade aparente por PICM.

Em linhas gerais, considerando que quanto maior a diferença entre os valores de densidade real e densidade aparente de um dado material, maior é o volume de

poros presente no mesmo. A análise da existência de poros não conectados (ou fechados) pode ser observada quando a variação do índice de absorção de água não representa a mesma curva de variação de diferença de densidade, como mostrado na *Figura 5.8.7*, já que, tais divergências indicam que não ocorreu absorção de água em todos os poros do material. Nos cp's analisados, observou-se que, considerando-se apenas análise gráfica, existe menor presença de poros fechados em 7A-C do que em 6A-C, no grupo II. No grupo I, notou-se o maior teor de poros fechados em 4, já que a grande variação na quantidade de poros (pela diferença de densidade) não foi acompanhada por absorção compatível. No grupo III, as amostras 12 apresentaram menor número de poros fechados, já que uma redução do volume de poros foi acompanhada de maior absorção.

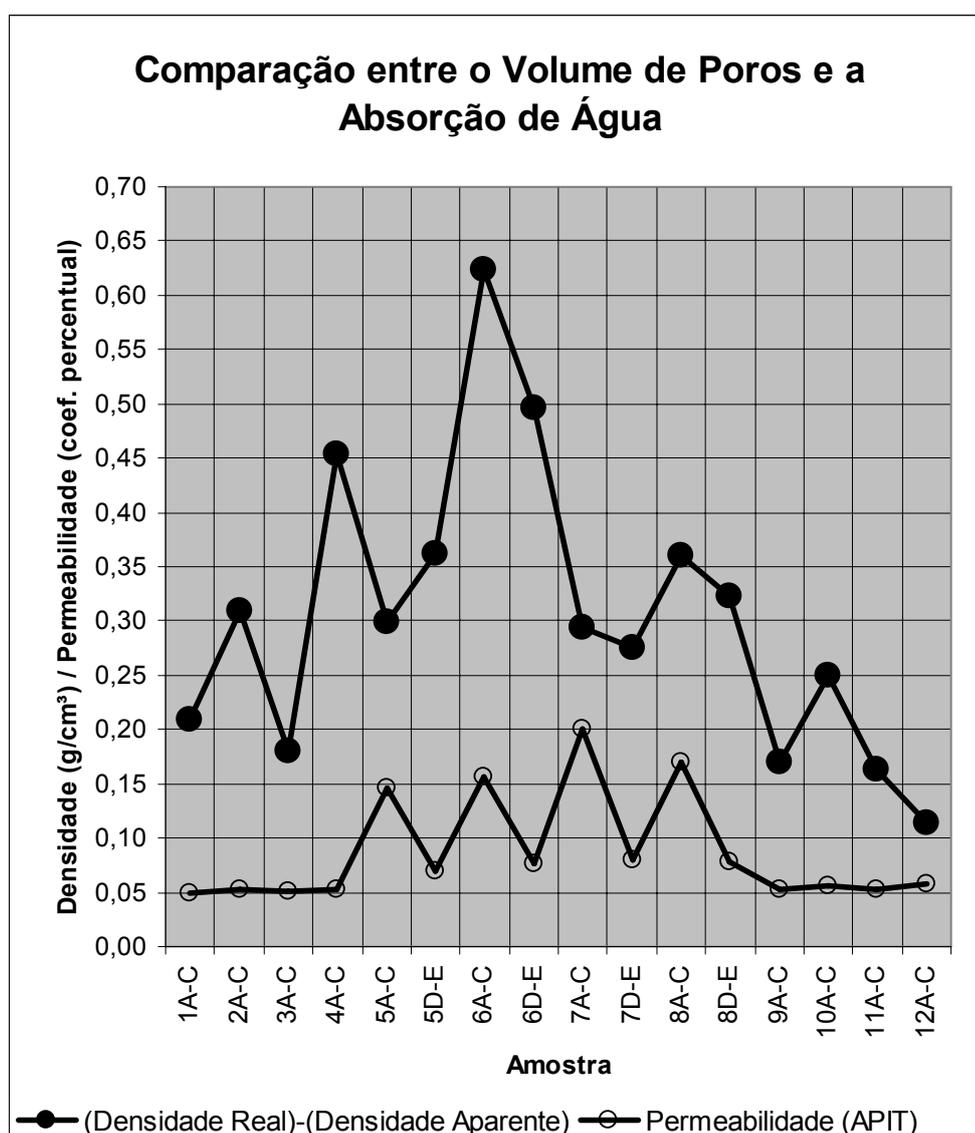


Figura 5.8.7: Volume de poros x absorção de água: poros fechados.

A baixa variação da permeabilidade nos grupos I e III, mesmo com a alta variação no surgimento de poros, indica grande tendência à existência de poros fechados em grande quantidade nestes materiais.

Quanto à avaliação da porosidade pelos métodos de absorção por imersão total e por intrusão de mercúrio, notou-se regularidade nas variações estudadas, com exceção das amostras do grupo II, onde percebeu-se indicação de diminuição da porosidade obtida pelo ensaio de intrusão de Hg, mas aumento da absorção de água por imersão, configurando situação típica de grande presença de poros fechados em 5C (Figura 5.8.8).

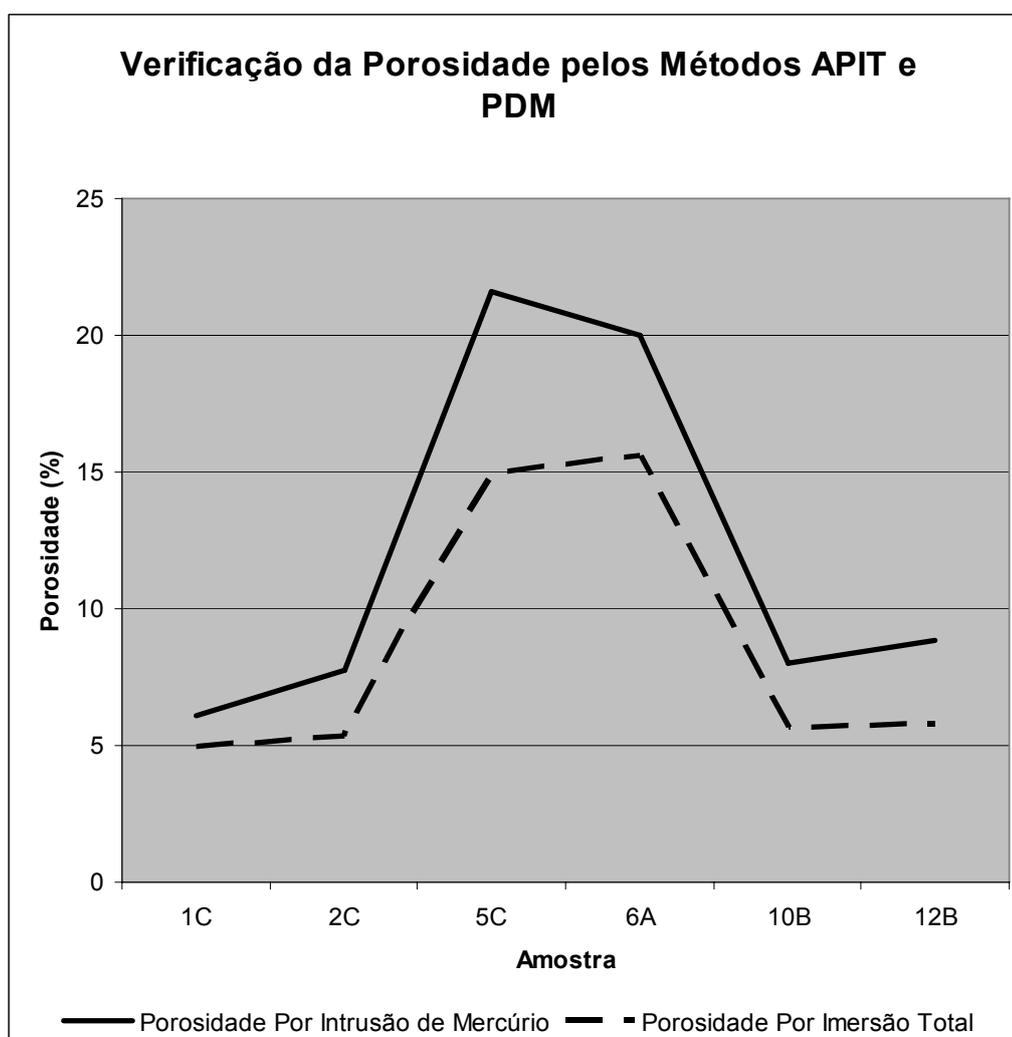


Figura 5.8.8: Porosidade pelos ensaios APIT e PDM.

O ensaio ainda traz a informação sobre o tamanho dos poros, confirmando as

conclusões alcançadas pelos ensaios APIT e APC, principalmente para o grupo I, sendo constatados poros com tamanho intermediário (mesoporos), que favorecem absorção por capilaridade e imersão total simultaneamente.

As conclusões sobre os tamanhos de poros para o grupo III foram também confirmadas, sendo o tamanho dos poros em 12 ligeiramente maiores que em 10, e maiores no grupo III com relação ao grupo I.

No grupo II o ensaio de porosimetria de Hg confirmou também as conclusões sobre o aumento do tamanho dos poros de 5 para 6.

Os ensaios de picnometria de hélio confirmaram as relações entre as densidades reais das amostras com relação aos ensaios de APIT, porém, com maior precisão, já que no ensaio PICH o volume de poros que influencia o resultado atinge valores mais próximos do total real do que em APIT, devido à forma de preparo das amostras, que, no caso, favoreceu a diminuição considerável de poros fechados, e à maior capacidade de penetração do gás hélio com relação à água, que permite desconsiderar volumes de poros com dimensão muito inferiores aos atingidos pela água. No ensaio APIT, outro agravante no coeficiente de erro é o tamanho dos corpos de prova analisados, que dificultam a saída de ar dos poros, mesmo após exposição por imersão por 24 horas, como foi o caso. Neste caso, o ensaio PICH demonstrou valores de densidade mais elevados, o que mostra menor número de poros considerados, conforme *Figura 5.8.9*.

Pela *Figura 5.8.9* é possível ainda verificar que o grupo II apresentou maior diferença entre os valores de densidade por APIT e PICH (PICH menos APIT), demonstrando maior presença de poros nestes com relação aos demais, confirmando os valores de porosidade apresentados na *Figura 5.8.8*.

O grupo I, o mais regular segundo os demais ensaios, é aqui também afirmado como o de melhor desempenho de empacotamento, com número de poros inferior aos dos demais.

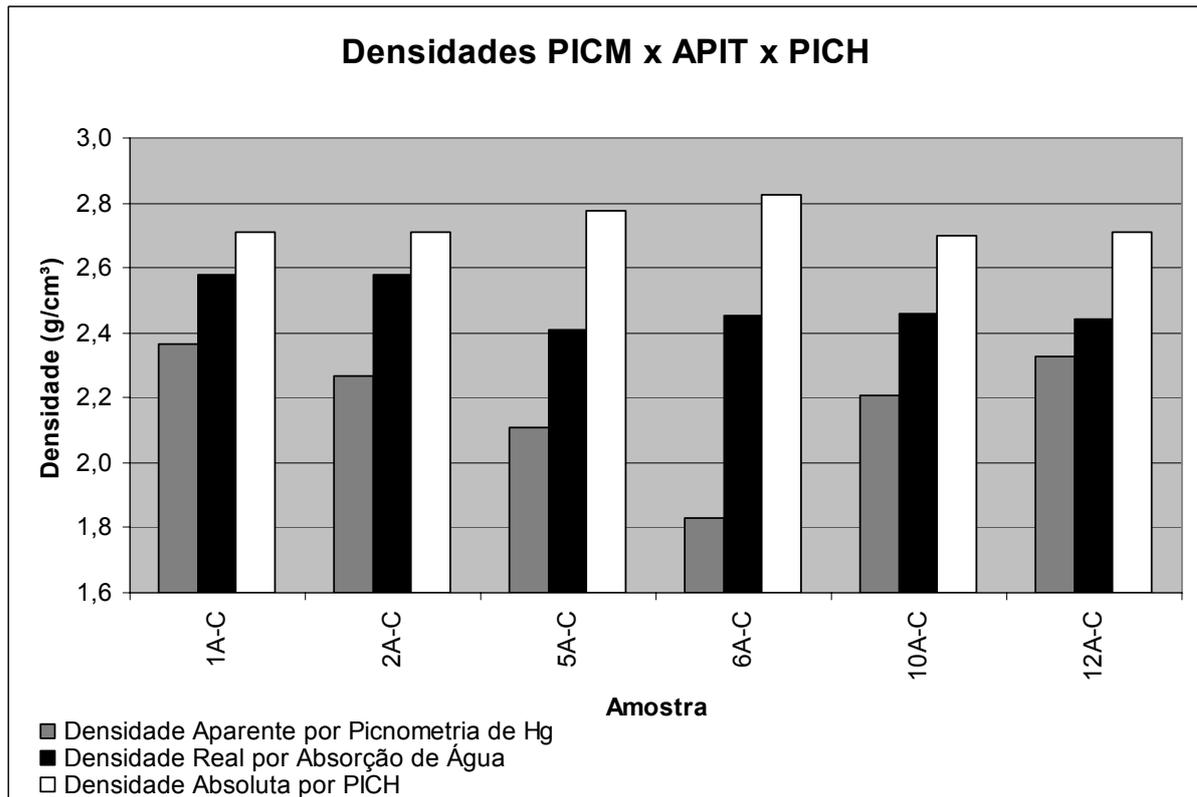


Figura 5.8.9: Densidades aparente e real dadas por APIT, PICM e PICH.

Ainda analisando o grupo I, as tendências demonstradas nos ensaios APIT e PICM para a porosidade foram também confirmadas, sendo nítida uma maior diferença entre porosidade real e aparente entre as amostras 1 e 2, indicando maior volume de poros em 2.

Os valores dos ensaios de PICH e APIT podem ser também interpretados de forma a conhecer valores aproximados para o volume de poros fechados do material. Para isso, basta encontrar o volume de uma determinada amostra para 1 grama de material pelo ensaio APIT, tomar a mesma amostra de 1 grama para o ensaio de PICH e subtrair uma da outra, encontrando-se o valor do volume de poros que será equivalente ao número de poros fechados e/ou com pequenas dimensões, conforme *Equação 5.8.1*. Tais resultados estão descritos na *Tabela 5.8.1* e na *Figura 5.8.10*.

$$V_{PF} = \frac{1}{D_{PICH}} - \frac{1}{D_{APIT}}, \quad \text{Equação 5.8.1}$$

onde:

V_{PF} = volume de poros fechados da amostra (cm³),

D_{PICH} = densidade da amostra pelo método de picnometria de hélio (g/cm^3), e
 D_{APIT} = densidade da amostra pelo método de absorção por imersão total (g/cm^3).

Tabela 5.8.1 – Densidades APIT x PICH e volume de poros fechados.

Amostra	Densidade (g/cm^3)			Volume para 1 grama (cm^3/g)		Volume dos poros fechados (cm^3/g)**
	APIT	PICH	Δ^*	APIT	PICH	
1C	2,5774	2,7106	0,1331	0,38798396	0,36892800	0,0191
2C	2,5778	2,7075	0,1296	0,38792102	0,36934673	0,0186
5C	2,4084	2,7756	0,3672	0,41521313	0,36028350	0,0549
6A	2,4505	2,8237	0,3733	0,40808593	0,35414151	0,0539
10B	2,4570	2,7002	0,2432	0,40700093	0,37034362	0,0367
12B	2,4433	2,7114	0,2681	0,40928004	0,36881357	0,0405

* $\Delta = D_{PICH} - D_{APIT}$.

** Valores aproximados por comparação de resultados entre APIT e PICH.

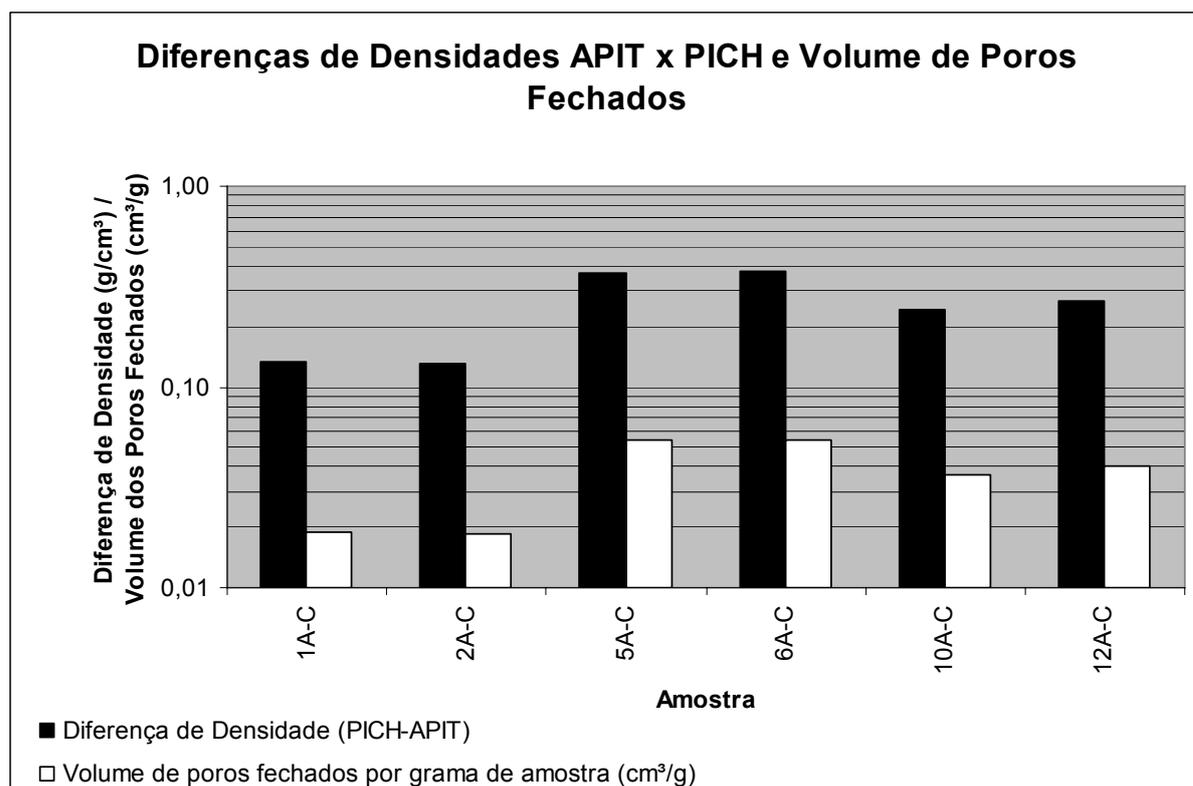


Figura 5.8.10: Densidades APIT x PICH e poros fechados.

Os valores da análise da *Tabela 5.8.1* e *Figura 5.8.10* indicam mais uma vez a maior regularidade estrutural das amostras do grupo I com relação aos demais, indicando ainda maior volume de poros fechados para as amostras do grupo II. O grupo III, com índice de poros fechados em grau intermediário frente às demais, apresentou maior número de poros fechados que o grupo I provavelmente por influência da

forma dos grãos da sílica ativa utilizada, já que as demais variáveis eram as mesmas, tanto na composição como na forma de mistura e lançamento. É importante destacar que os resultados do grupo I e III nesta análise têm maior chance de representarem valores próximos aos reais (para os poros fechados) do que o grupo II, isto porque o grupo II, por possuir poros com tamanhos maiores (conforme *Tabela 5.7.2*), pode ter dificultado a entrada da água no ensaio APIT pela presença de volumes relativamente grandes de ar nos poros, não diluídos satisfatoriamente na água durante a imersão, caracterizando então parte dos poros abertos como fechados.

Outra análise, agora entre os resultados de um mesmo grupo, mostra que, para o grupo I, as amostras mais porosas segundo APIT apresentaram menor volume de poros fechados, o que é facilmente compreendido pelo aumento de interligações entre os poros. Já no grupo III, o aumento do volume de poros segundo APIT acompanhou também o aumento do número de poros fechados, ao contrário de I, sendo provável caracterizar tal fenômeno pelo aumento do diâmetro dos poros de 12 com relação a 10 (conforme PDM), resultando em poros maiores formados por poros e vasos de ligação, porém, com desconexão entre os mesmos. Esta afirmação não contradiz os resultados apresentados no grupo I, já que neste, conforme *Tabelas 5.5.2 e 5.5.3*, houve pequena ou nenhuma variação no tamanho médio dos poros.

O ensaio de BET apresentou resultados que indicaram maior diâmetro médio dos poros para o grupo II, confirmando os ensaios anteriores. Os valores de superfície específica, entretanto, indicaram maior valor para o grupo II, apesar de o mesmo possuir granulometria média maior do que I. Isso pode ser explicado pela maior presença de micro e mesoporos fechados em I com relação a II, diluídos entre os grãos. Os poros fechados do grupo II, apesar de em maior volume que em I (conforme *Tabela 5.8.1*), provavelmente possuem diâmetros maiores, estando diluídos entre os grãos em menor proporção do que em I. Tal fenômeno pode explicar a formação de grãos ocos em I com superfície específica externa maior que em II.

O destaque para os resultados deste ensaio para o grupo I está relacionado ao

volume dos poros entre as amostras 1 e 2, demonstrando menores índices para as amostras 1, material com dosagem, mistura e lançamento mais regulares entre todas as demais amostras, segundo resultados de todos os seis ensaios desenvolvidos neste trabalho.

Outro aspecto relevante está relacionado com o tamanho dos micro e mesoporos das amostras do grupo I, que foi maior para as amostras de número 1 com relação a 2, apesar da equivalência no diâmetro médio dos mesoporos indicados pelo ensaio PDM. Esta variável, teoricamente, deveria seguir os demais resultados que afirmaram a maior regularidade dos cp's 1A-C, porém, a mesma pode estar relacionada com aspectos microestruturais como as reações de hidratação e cristalização da amostra, que podem ter ocorrido mais satisfatoriamente com o aumento do teor de água do grupo II. Talvez, uma pequena correção na quantidade de água da mistura definida pelo fornecedor atinja níveis ainda melhores de redução de poros, lembrando-se sempre da importância da existência dos mesmos, desde que em pequenas proporções, para evitar problemas relacionados com a explosão por aquecimento.

De maneira geral, os ensaios de porosidade vieram confirmar a grande influência no teor de água da mistura na geração de poros no concreto, sendo verificada a importância de uma boa dosagem granulométrica, com inserção de finos, para melhoria das condições de fluidez e empacotamento do material e redução da porosidade e permeabilidade em níveis satisfatórios para situações onde seja necessária baixa absorção. Fica comprovado aqui que o controle de adição de água "*in loco*", quando da moldagem do material, é variável importantíssima para a qualidade do produto final. A forma dos grãos das adições finas também é variável com influência direta na formação de poros uma vez que interfere diretamente nas propriedades de empacotamento. Por último, o método de vibração interfere, em menor grau, na formação dos poros, garantindo redução de permeabilidade principalmente nos concretos com baixa fluidez em estado fresco.

A ocorrência de poros fechados pode ser reduzida pela redução de finos, quando esta propriedade for desejável, sendo importante, porém, controlar o aumento da

absorção resultante desta redução através do aumento da fluidez da pasta e da aplicação de energia externa de vibração para melhoria no empacotamento final dos grãos.

6 CONCLUSÕES

De maneira geral, os ensaios de permeabilidade realizados nesta pesquisa confirmaram a grande influência da variação do teor de água da mistura na geração de poros no concreto, sendo verificada a importância de uma boa dosagem granulométrica, com inserção de finos, para melhoria das condições de fluidez e empacotamento do material e redução da porosidade e permeabilidade em níveis satisfatórios para situações onde seja necessária baixa absorção. A forma dos grãos das adições finas também é variável com influência direta na formação de poros uma vez que interfere diretamente nas propriedades de empacotamento dos grãos. O aumento da intensidade de vibração interfere, em menor grau, na formação dos poros, garantindo redução de permeabilidade principalmente nos concretos com baixa fluidez em estado fresco.

Com relação ao diâmetro dos poros concluiu-se que os concretos estudados apresentaram diâmetros médios de poros com valores situados em faixas com grande propensão à absorção por imersão total e por capilaridade simultaneamente.

Foi observada, ainda, maior permeabilidade nas superfícies dos cp's que durante a cura nas formas ficaram expostas ao ar, pois nestas a velocidade de absorção capilar foi consideravelmente maior do que naquelas superfícies que na moldagem ficaram em contato com a forma e, por isso, apresentaram melhor acabamento superficial.

As análises dos concretos sem sílica ativa indicaram maior diâmetro médio dos poros, entretanto, apesar de estes possuírem granulometria média maior do que os concretos com esta adição, os mesmos apresentaram maiores valores de superfície específica devido à ocorrência com maior intensidade de micro e mesoporos fechados nos concretos com adição destes pós finos.

Observou-se, ainda, que a utilização dos seis experimentos realizados foi satisfatória para análise da permeabilidade de concretos refratários, afirmando a possibilidade de avaliação destes materiais em frentes de serviço com pouca estrutura

laboratorial, considerando a simplicidade característica dos procedimentos adotados em cada um dos ensaios.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

O estudo da porosidade e permeabilidade de concretos refratários é extremamente amplo, e envolve diversos tipos de situações e patologias, que poderão ser estudados para melhoria de desempenho dos mesmos através da manipulação do teor de poros do material.

Assim, controles de entrada de materiais danosos para o interior do refratário, com efeitos negativos no desempenho a altas temperaturas, como por processos de difusão, podem ser feitos através da redução da porosidade.

Em situações de dificuldade de redução satisfatória da porosidade do material, pode-se estudar também a redução da presença nestes de álcalis e elementos reativos por mudanças viáveis dos constituintes mineralógicos a fim de reduzir os problemas gerados pela entrada de materiais na matriz através dos poros da mesma.

Outro aspecto importante relacionado à porosidade é a resistência à explosão, que limita o volume mínimo de poros no material, bem como restringe o teor de poros fechados no interior da matriz. Tal estudo pode ser elaborado considerando inserção de adições que garantam a interconectividade dos poros sem alterar prejudicialmente o volume de poros total no material.

A observação das condições de moldagem realizadas aqui por observação visual podem, ainda, ser desenvolvidas com estudo aprofundado em campo sobre as condições reais de controle de moldagem e mistura "*in loco*", considerando aspectos como controle de dosagem de água, estanqueidade e absorção de formas e equipamentos de mistura, proteção de superfícies expostas contra intempéries, entre outras.

Por último, podem ser desenvolvidos estudos similares ao proposto aqui para avaliação de permeabilidade em outros tipos de refratários monolíticos, como as argamassas, os plásticos refratários e os concretos refratários convencionais, UTBC

e ZC, além de refratários conformados, já que estes podem também apresentar fenômenos destrutivos pela absorção de substâncias nocivas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCERAM. Sítio da Associação Brasileira de Cerâmica <http://www.abceram.org.br>.

AKIYOSHI₁, M. M.; MORISCO, R. C.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C.; BITTENCOURT, L. R. M. Temperatura de Cura e sua Influência na Resistência à Explosão de Concretos Refratários de Alta Alumina. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2002.

AKIYOSHI₂, M. M.; SILVA, M. G. da; SILVA, A. P. da; PANDOLFELLI, V. C. A Influência Simultânea do Teor de Alumina, da Porosidade Total e da Temperatura na Condutividade Térmica de Refratários Sílico-aluminosos e Aluminosos. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2001.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Philadelphia. Norma ASTM C-401 91: Standard Classification of Alumina and Alumina-silicate Castable Refractories. Philadelphia. 1995.

BARBOSA, R.; BARROS, B. S.; PORTO, R. I.; GAMA, L. Síntese e Caracterização do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Terras Raras. Revista Matéria, volume 10, nº 2, pp. 364-369. UFCG – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2005.

BOLTE, Gerd; DIENEMANN, Wolfgang. Efflorescence on Concrete Products – Causes and Strategies for Avoidance. Magazine ZKG International - Zement, Kalk, Gips international, Nº 009-2004, Vol. 57 pp 78-86. Bauverlag, Wiesbaden, ALLEMAGNE. 2004.

BRITO, M. A. M. Grain Size Dependence of Thermomechanical Properties of Low Cement Castable. Leeds Leeds. M. S. School of Materials. Division of Ceramics. 1991.

BUDNIKOV, P. P. The Technology of Ceramics and Refractories. First Edition. Edward Arnold (Publishers) Ltd. London. 1964.

CALLISTER, Jr., William D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª Edição. LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A.. Rio de Janeiro. 2002.

CAVALCANTE, D. G. L.; SANTANA, L. N. L.; LIMA, S. J. G.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L. Identificação de Mulita Através da Caracterização Microestrutural de Composições Formadas pela Sinterização de Resíduo de Caulim, Ball Clay e Alumina. Artigo – 17º CBECIMat: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu. 2006.

COIMBRA, M. A.; SANTOS, W. N. dos; Morelli, M. R. Recuperação de Resíduos Inorgânicos para a Construção Civil. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2002.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de Refratários. Department of Metallurgical and Materials Engineering. The University of Alabama. Tuscaloosa, AL, USA. 2003.

DOMICIANO, V. G.; SALOMÃO, R.; ISAAC, C. S.; PANDOLFELLI, V. C. Condições de Mistura e a Permeabilidade de Concretos Refratários Contendo Fibras Poliméricas. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2003.

DUARTE, Alamar Kasan. Mecanismos Gerais de Desgaste em Refratários. Belo Horizonte / MG. 2000.

FELTRE, Ricardo. Fundamentos da Química. Volume único. Editora Moderna Ltda. São Paulo / SP. 1990.

FREITAS, Cláudia Maria de Melo. Caracterização e Desenvolvimento de Microestrutura de Matrizes de Concretos Refratários de Baixo Teor de Cimento. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 1993.

GEROTTO₁, M. V.; CABO, S. S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Utilização de Caulim e Meta-caulim em Substituição à Microssilica em Concretos Refratários Aluminosos Auto-escoantes. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2000.

GEROTTO₂, M. V.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Resistência Mecânica a Quente de Concretos Refratários Aluminosos Zero Cimento Auto Escoantes Contendo Adições de Microssilica e Microssilica Coloidal. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2000.

GOMES, Abdias Magalhães. Caracterização de Argamassas Tradicionais Utilizadas nos Revestimentos Exteriores dos Edifícios. Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior Técnico. Lisboa. 1995.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Second Edition. Academic Press Inc. San Diego, CA. 1995.

HELENE, Paulo R. L. Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1993.

HEWLETT, Peter C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Edition. Elsevier Ltd. 1998.

INNOCENTINI₁, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Considerações sobre a Estimativa da Permeabilidade em Concretos Refratários através das Equações de Darcy e

- Forchheimer. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 1999.
- INNOCENTINI₂, M. D. M.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Permeabilidade de Concretos Refratários Multifuncionais. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2001.
- INNOCENTINI₃, M. D. M.; PARDO, A. R. F.; SALVINI, V. F.; PANDOLFELLI, V. C. Previsão da Permeabilidade a partir de Propriedades Físicas de Concretos Refratários. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2002.
- ISMAEL₁, M. R.; SALOMÃO, R.; POLITO, L. A.; PANDOLFELLI, V. C. Agentes Ligantes para Concretos Refratários: Sílica Coloidal e Alumina Hidratável. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2007.
- ISMAEL₂, M. R.; VALENZUELA, F. A. O.; POLITO, L. A.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades Termo-mecânicas de Concretos Refratários Ligados por Sílica Coloidal. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2007.
- LANKARD, D. R. Evolution of Monolithic Refractory Technology in the United States. In: Fisher, R. E. (ed.) New Developments. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 1993.
- LÉBEIS, Vinícius Donizetti Lepri. Viabilidade do Uso do Resíduo da Fabricação do Papel em Argamassas. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2003.
- LEITE, Mônica Batista. Avaliação de Propriedades Mecânicas de Concretos Produzidos com Agregados Reciclados de Resíduos de Construção e Demolição. Tese de Doutorado do Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2001.

- MACEDO, Z. S.; HERNANDES, A. C. Sinterização Ultra-rápida de Materiais Cerâmicos Usando Radiação Laser. Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo; Departamento de Física – Universidade Federal de Sergipe. 2000.
- MARQUES, Y. A.; VASQUES FILHO, D.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Influência dos Aditivos de Consolidação sobre as Propriedades Termomecânicas da Matriz de Concretos de Projeção. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2004.
- MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais. PINI. São Paulo / SP. 1994.
- NASCIMENTO, Zelber Dettogne do. Efeito do Cálcio no Desgaste das Placas Refratárias de Válvula Gaveta de Distribuidor no Processo de Lingotamento Contínuo. Dissertação de Mestrado do curso de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT – Rede Temática em Engenharia de Materiais da UFOP, CETEC e UEMG. Ouro Preto / MG. 2007.
- NORTON₁, F. H. Refractories. Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company. USA. 1968.
- NORTON₂, F. H. Elements of Ceramics. Addison-Wesley Publishing Company. USA. 1993.
- PAGLIOSA NETO, Carlos. Aspectos Fundamentais para Concepção de Concretos Refratários. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 1997.
- PARDO, A. R. F.; INNOCENTINI, M. D. M.; MENEGAZZO, B.; PANDOLFELLI, V. C. Permeabilidade de Concretos Refratários Avançados. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2001.

- PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas Refratárias: Composição Química, Fases e Propriedades – Parte II. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2000.
- PERET, C. M.; PANDOLFELLI, V. C. Fibras Metálicas e sua Influência no Comportamento Mecânico de Concretos Refratários Durante a Secagem. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2005.
- PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia e Distribuição Granulométrica de Concretos Refratários Bombeáveis. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2002.
- PINHEIRO, Victor Henrique Cabral; CARNEIRO, Manuel Castro; SILVA, Lílian Irene Dias da. Caracterização Físico-Química de Carbetos de Silício – Estado da Arte. UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- QUINTELA, M. A.; MELO, T. M. F. de; LAJE, I. J.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. Análise da Resistência ao Choque Térmico de Refratários Contendo Carbono. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 2001.
- SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Correlação entre Permeabilidade e Resistência Mecânica de Filtros Cerâmicos no Sistema Al_2O_3 -SiC. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 2000.
- SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. Artigo – Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC), Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE), Universidad Jaume I, Castellón, Espanha. Cerâmica Industrial, 2 (3/4) Maio/Agosto, 1997.
- SANTOS, Carlos Augusto Xavier; HAYAKAWA, Motozo; BRESSIANI, José Carlos. Obtenção do Compósito 3Y-TZP/Si₂N₂O por Sinterização sem Pressão. Artigo – 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador - Bahia. 2007.

SATO, Neide Matiko Nakata. Análise da Porosidade e de Propriedades de Transportes de Massa em Concretos.

SILVA₁, Sebastião Pereira da. Balanço Mineral Brasileiro 2001. DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral / Ministério das Minas e Energia. Brasília. 2001.

SILVA₂, Ângelus Giuseppe Pereira da; ALVES Jr., Clodomiro. Teoria de Sinterização por Fase Sólida; Uma Análise Crítica de sua Aplicação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, Brasil. 1998.

SOBRAL, Hernani Sávio. Propriedades do Concreto Fresco. UFBA - Universidade Federal da Bahia. Salvador / BA. 1977.

STUDART₁, A. R.; BELLOBRAYDIC, A. F.; PANDOLFELLI, V. C. Desenvolvimento de Concretos Refratários Auto-escoantes de Alta Alumina Isentos de Ligantes Hidráulicos. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 1998.

STUDART₂, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Desenvolvimento de Concretos Refratários Multifuncionais. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Paulo. 2001.

USBM - UNITED STATES BUREAU OF MINES. Dictionary of Mining, Mineral, and Related Terms. Second Edition. 1996.

VELASCO, Reila Vargas. Concreto de Alto Desempenho Reforçado com Fibras de Polipropileno e Sisal Submetido a Altas Temperaturas. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ. 2002.

WOJCICKI, Andréia. Resposta Técnica – Minerais não-metálicos. Ministério da Ciência e Tecnologia – Centro Tecnológico de Mecânica de Precisão – CETEMP – SENAI/RS. Porto Alegre. 2005.

ANEXO I: Glossário de Termos Técnicos Utilizados

Ácidos carboxílicos: Compostos orgânicos com um ou mais radicais –COOH.

Ácido graxo: Composto que contém uma cadeia com 14, 16 ou 18 átomos de carbono, não ramificada, saturada ou insaturada, com um grupo carboxílico (–COOH) numa ponta da molécula (*FELTRE, 1990*).

Ácido lignossulfônico: Material produzido após processo de tratamento sulfuroso de polpa de madeira (*USBM, 1996*).

Adsorção: Adesão de moléculas de uma substância na superfície de outra.

Alumina: Óxido de alumínio; composto químico formado por oxigênio e alumínio (Al_2O_3).

Alumina hidratável: Aluminas de transição de origem normalmente dada pela calcinação rápida da gibsita [*v. g.*], possuindo a composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*ISMAEL₁ et al., 2007*).

Aluminossilicato: Mineral com porção variável de Al_2O_3 e SiO_2 , com ocorrência comum em argilas naturais (*USBM, 1996*).

Andaluzita: Mineral de estrutura cristalina ortorrômbica e composição Al_2SiO_5 (*USBM, 1996*).

Arenito: Rocha sedimentar resultante da compactação e litificação [*v. g.*] de um material granular da dimensão das areias, composto normalmente por quartzo, podendo ter quantidades apreciáveis de feldspatos e micas, além de impurezas que determinam a sua coloração (como óxidos de ferro, por exemplo).

Bauxita: Principal minério do alumínio, é composta de óxidos amorfos ou

microcristalinos e de oxihidróxidos, principalmente da gibsita – $(Al)OH_3$, do Baierite – $(Al)OH_3$, da Boehmita – $(Al)OH$ e do diaspório – $(Al)OH$ (USBM, 1996).

Blendagem: Processo de mistura de quantidades predeterminadas e controladas dos componentes de um determinado material para obtenção de um produto uniforme (USBM, 1996).

Boehmita: Mineral ortorrômbico de composição $AlO(OH)$, fonte considerável de alumínio (Al). Tem composição equivalente ao diaspório, porém, dimorfo [v. g.] com o mesmo (USBM, 1996).

Borehole: Peça constituída por furo com broca, eixo helicoidal e outras ferramentas, utilizada para exploração de camadas de solo na busca de minerais e fontes de água, para a finalidade de explosão (inserção de explosivos), para localizar a posição de falhas, e para liberar acúmulos de gás ou água do interior de um determinado solo ou equipamento (USBM, 1996).

Calcinação: Processo de aquecimento de uma substância a altas temperaturas (sem, contudo, atingir seu ponto de fusão), de forma a decompô-la quimicamente e eliminar os produtos voláteis nela presentes, sendo usada também para a eliminação da água de cristalização e para oxidação de substâncias poluidoras presentes em resíduos, buscando a eliminação de sua toxidez (USBM, 1996).

Capacidade calorífica: Quantidade de calor requerida para aumentar em 1 grau a temperatura de um sistema com pressão e volume constantes (USBM, 1996).

Carbeto de silício (SiC): Produto sintético produzido pelo aquecimento em forno elétrico a temperaturas entre $2000^{\circ}C$ e $2300^{\circ}C$ de mistura formada por areia silicosa (teor de SiO_2 superior a 97%) e coque de petróleo. Possui, dentre suas propriedades principais, boa condutibilidade térmica e elétrica, o que lhe confere papel de destaque na produção de elementos de aquecimento para fornos elétricos e de produtos para a indústria de refratários, bem como na construção de máquinas, turbinas, sistemas de transferência de calor, reatores nucleares e

de fusão, semicondutores, e camadas de proteção térmica de naves espaciais, além de outras aplicações especiais (*PINHEIRO et al.*).

Caulim (kaolin): Material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, podendo também ocorrer os minerais do grupo da caulinita (diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita). Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sob a forma de impurezas, consistindo, de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc. A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, onde m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4. A composição química do caulim é usualmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos, embora eles possam estar presentes em forma mais complicada e por vezes desconhecida (*SILVA₁, 2001*).

Chamote: Mistura refratária utilizada na produção de tijolos refratários composta de argila calcinada ou de tijolos triturados (*USBM, 1996*).

Cianita: O mesmo que kianita (*USBM, 1996*).

Cone Pirométrico Equivalente: Número do cone pirométrico padrão (conforme NBR 6222) equivalente, cuja ponta toca a placa de suporte simultaneamente com o cone de material refratário analisado. É utilizado para medição de variação de tempo *versus* temperatura em um material, definindo sua refratariedade. É representado pela sigla PCE (*USBM, 1996*).

Defloculação: Estabilização de uma suspensão através de um aditivo adsorvido sobre as partículas aumentando as forças de repulsão entre as mesmas.

Densidade aparente: Razão entre o peso e o volume, incluindo poros, em um determinado material (*BUDNIKOV, 1964*).

Diaspório: Mineral ortorrômbico [*v. g.*] de composição $AlO(OH)$, fonte considerável de alumínio (Al) (*USBM, 1996*). Tem composição equivalente à boehmita, porém

de forma dimorfa com o mesmo.

Dimorfo: Que se pode cristalizar de duas formas pertencentes a sistemas diversos.

Espinélio: Termo utilizado para designar alguns materiais de estrutura cúbica com fórmula $RO \cdot R_2O_3$, como, por exemplo, a cromita ($FeO \cdot Cr_2O_3$), a picrocromita ($MgO \cdot Cr_2O_3$), o espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$), a magnésioferrita ($MgO \cdot Fe_2O_3$), entre outros. Entre estes o espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$), obtido sinteticamente por sinterização ou fusão, tem importante uso na fabricação de materiais refratários (*ABCERAM, 2008*). *BARBOSA et al. (2005)* caracterizam um espinélio como uma substância inorgânica colorida, que ao ser dispersa e calcinada em materiais cerâmicos utilizando-se determinados métodos de síntese apresentam elevada estabilidade térmica.

Feldspato: Mineral com estrutura monoclinica ou triclinica cuja fórmula geral é " XZ_4O ", onde "X" pode ser Ba, Ca, K, Na, NH_4 , e "Z" pode variar entre Al, B e Si (*USBM, 1996*).

Fluência: Fenômeno gerado pela aplicação de tensão constante ao longo do tempo, que induz escoamento de fluido e aumento gradual da deformação de um material devido a tal tensão.

Friável: Termo utilizado para caracterizar minerais que se desagregam naturalmente ou são facilmente partidos e reduzidos a pó.

Fritagem: Derretimento parcial de grãos de quartzo e de outros minerais de modo que os mesmos cristalizem cercados por uma zona vítrea (*USBM, 1996*); A fritagem gera um material conhecido como frita cerâmica, de natureza vítrea preparado pela fusão de mistura de matérias-primas de natureza cristalina em temperaturas elevadas (em torno de $1500^\circ C$). Estas, neste processo, formam uma massa fundida que, ao final, é resfriada instantaneamente em ar ou água, originando a frita propriamente dita (*SÁNCHEZ, 1997*).

Ganister: Arenito [v. g.] duro constituído por finos grãos de quartzo [v. g.] ou quartzito [v. g.] utilizado na produção de tijolos de sílica, composto por partículas de quartzo envolvidas por sílica secundária e caracterizado pela tendência friável [v. g.] (USBM, 1996).

Gibbsite: Mineral de estrutura monoclinica [v. g. in monoclinico], cuja composição é $8[\text{Al}(\text{OH})_3]$, constituído basicamente por bauxita associado com boehmita [v. g.] e ou diaspório (USBM, 1996).

Grafitização: Tratamento térmico que oscila entre 2.000°C e 3.000°C e que resulta na cristalização ordenada das lamelas de carbono na estrutura do material.

Gravidade específica: Relação entre o peso e o volume de uma substância, considerando substâncias padrões (como referência), e sob condições padrão de temperatura e pressão. Para sólidos e líquidos a gravidade específica é calculada normalmente utilizando-se a água como substância padrão (USBM, 1996). Também designada densidade.

Grog (argamassa de argila refratária): Material com granulometria essencialmente fina formado por argila refratária virgem (crua) misturada com argila refratária calcinada, ou com pedaços de tijolo de argila refratário, podendo também ser constituído pela mistura dos três. É também conhecido como “chamote”.

Hidrocarboneto: Compostos orgânicos formados exclusivamente por carbono e hidrogênio (FELTRE, 1990).

High-duty: Material refratário usado em grandes quantidades e para uma larga escala de aplicações. Por causa de sua maior resistência ao choque térmico, estes materiais podem freqüentemente ser usados com mais economia do que os refratários “medium-duty” para revestimento de fornos operados em temperaturas moderadas por longos períodos, mas que estão sujeitos a paradas programadas (USBM, 1996).

In situ: Termo utilizado para caracterizar a expressão “na posição original e natural”.

É aplicado para rochas, solos, compostos minerais e fósseis, para indicar que uma determinada reação ocorre no mesmo local onde os reagentes foram originalmente formados ou depositados (*USBM, 1996*).

Kianita: Mineral de estrutura cristalina triclínica [v. g.] e composição $4[Al_2SiO_5]$ (*USBM, 1996*).

Lateritização: Processo mineralógico caracterizado pela remoção de sílica e enriquecimento de ferro e alumina em solos e rochas, além de mudanças no equilíbrio iônico das moléculas destes. Pode também ser conhecido por “latolização”. A lateritização é também influenciada pelo efeito da umidade e da temperatura.

Ligação covalente: Ligação molecular onde dois átomos compartilham entre si pelo menos um elétron cada um, sendo que os elétrons compartilhados pertencem aos dois átomos simultaneamente (*CALLISTER JR., 2002*). A ligação é formada por pares de elétrons formados por um elétron de cada átomo (*FELTRE, 1990*).

Ligação iônica: Ligação molecular feita entre átomos metálicos e não-metálicos onde os elétrons de valência dos metálicos são cedidos aos átomos não metálicos (*CALLISTER JR., 2002*).

Lingote: Massa de metal de categoria determinada conformada em molde para ser utilizado como amostra para pesquisa, exportação, matéria para fundição em linhas de fabricação de objetos metálicos, etc. (*USBM, 1996*).

Líquidos eutéticos: Liga ou solução que tem seus componentes dosados em tal proporção que o ponto de fusão da mistura é o mais baixo possível com tais componentes.

Litificação: Conjunto complexo de processos que convertem sedimentos em rocha consolidada, entre estes desidratação, compactação, cimentação,

recristalizações, lateritização [v. g.] e enriquecimento iônico.

Low-duty: Material refratário cujo cone pirométrico equivalente não é inferior a 19 e o módulo de ruptura mínimo é de 4,1 MPa (USBM, 1996).

Magnesita: Mineral constituído por carbonato de magnésio na forma $MgCO_3$. Pode conter pequenas quantidades de níquel, cobalto, cálcio, ferro e manganês.

Materiais cerâmicos: materiais inorgânicos, não metálicos, formados basicamente por elementos metálicos e não metálicos, com ligações químicas feitas entre si fundamentalmente por ligações iônicas [v. g.] e/ou covalentes.

Medium-duty: Material refratário apropriado para as aplicações em condições de severidade moderada (entre *low-duty* e *high-duty*).

Metacaulim: Material gerado pela calcinação do caulim, sendo composto tipicamente por SiO_2 (50%-55%) e Al_2O_3 (40%-45%) (LÉBEIS, 2003).

Mica: Mineral de composição " $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)$ ", onde "X" varia entre Ba, Ca, Cs, H(sub 3)O, K, Na, NH_4 , "Y" pode variar entre Al, Cr, Fe, Li, Mg, Mn, V, Zn, e "Z" dado por Al, Fe, Be, Si (USBM, 1996).

Monoclínico (sistema): Sistema cristalino onde a geometria das células se distribui em três eixos, dos quais dois são perpendiculares entre si e um forma inclinação com ângulo diferente de 90° com os demais, e que possuem relações axiais diferentes nas três dimensões. Neste sistema a distância entre cada uma das células unitárias (moléculas) do prisma radical cristalino é diferente, assim como no ortorrômbico, sendo que os planos principais (faces) deste prisma possuem os vértices em ângulo reto em dois eixos (eixos x e y em coordenadas cartesianas) e inclinação do terceiro eixo (z, em coordenadas cartesianas) diferente de 90° (CALLISTER, Jr., 2002).

Mulita: Silicato-aluminoso ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), com 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 , normalmente elaborado sinteticamente devido à sua pouca ocorrência na natureza, é um importante constituinte para refratários, cerâmicas brancas e cerâmicas estruturais, devido às suas excelentes propriedades físicas e mecânicas a altas temperaturas como alto ponto de fusão, baixa expansão e condutividade térmica, boa resistência à fratura e ao choque térmico, alta resistência à fluência, excelente estabilidade térmica, baixa densidade e baixa constante dielétrica (CAVALCANTE *et al.*, 2006).

Não-Newtoniano: Termo aplicado a materiais em que, no processo de fluidez, a viscosidade varia conforme o grau de deformação aplicado.

Newtoniano: Termo aplicado a materiais, em processo de fluidez, cujo coeficiente de viscosidade só depende da temperatura e da pressão, independentemente de fatores como a velocidade da fluidez destes.

Nitreto: composto inorgânico que apresenta como ânion o elemento nitrogênio com estado de oxidação -3 (N^{-3}) geralmente ligado a metais.

Ortorrômbico (sistema): Sistema cristalino onde a geometria das células se distribui em três eixos mutuamente perpendiculares e com relações axiais diferentes nas três dimensões. No sistema cristalino ortorrômbico, a distância entre cada uma das células unitárias (moléculas) do prisma radical cristalino é diferente, sendo que os planos principais (faces) deste prisma são perpendiculares entre si (CALLISTER, Jr., 2002).

Óxido: Composto binário no qual o oxigênio é o elemento mais eletronegativo (FELTRE, 1990).

Oxinitreto de silício: Material não tóxico cuja composição é $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ e que possui bom desempenho em trabalhos que exigem resistência ao impacto, ao desgaste e a variações de temperatura, tais como as exigidas em ferramentas de corte e abrasivos (SANTOS *et al.*, 2007).

PCE: V. g. *Cone Pirométrico Equivalente*.

Periclásio: Cristais de magnésia cristalina formados pelo aquecimento de magnésia a temperaturas superiores a 1450°C.

Polissacarídeos: Polímeros de condensação que geralmente contêm centenas de moléculas de monossacarídeos, compostos estes de função mista do tipo poliálcool-aldeído, que são cadeias com vários álcoois (dados por moléculas de OH ligadas diretamente a átomos de carbono saturado) aliados a vários aldeídos (compostos orgânicos com radical funcional –CHO), ou poliálcool-cetona, que são cadeias com vários álcoois aliados a várias cetonas (compostos orgânicos com radical funcional –CO–), interligadas por pontes oxídicas (ligações intermoleculares onde o elemento oxigênio é o heteroátomo, ou seja, é o elemento que faz a ponte entre as moléculas) (*FELTRE, 1990*).

Ponte de hidrogênio (ligação de hidrogênio): Ligação ocorrida entre duas ou mais moléculas polares contendo hidrogênio ligado a átomos fortemente eletronegativos como o flúor (F), o oxigênio (O) e o nitrogênio (N), onde o hidrogênio de uma molécula (carregado positivamente) é fortemente atraído a um dos átomos de outra molécula (carregado negativamente) (*FELTRE, 1990*).

Pouring Pit: Peça refratária usada para transferência do aço da fornalha ao lingotamento. Inclui o tijolo refratário em concha, bocais, luvas, tampões, plugues das formas e argamassa usados para a alvenaria envolvida (*USBM, 1996*).

Pozolana: Material silicoso ou silicoso-aluminoso natural ou artificial que contém sílica em uma forma reativa e, que apesar de possuir pequeno ou nenhum valor cimentício pode, quando finamente dividido e em temperaturas determinadas, reagir em presença de água com hidróxido de cálcio formando material com propriedade aglomerante (*COIMBRA et al., 2002*).

Protéico: Material com estrutura predominantemente formada por macromoléculas derivadas da condensação de moléculas de aminoácidos (compostos com a

presença de funções amina, $-\text{NH}_2$, e ácido, $-\text{COOH}$) por ligações peptídicas (ligação que ocorre entre o radical ácido de uma molécula com o radical básico de outra de um aminoácido) (*FELTRE, 1990*).

Pseudoplasticidade: Propriedade característica de materiais não-newtonianos caracterizada pela diminuição da viscosidade aparente devido ao aumento da tensão de cisalhamento aplicada ao mesmo, independente do tempo de aplicação da tensão.

Quartzito: Rocha metamórfica cujo componente principal (mais de 75%) é o quartzo [v. g.].

Quartzo: Mineral com estrutura cristalina romboédrica [v. g.] composta por tetraedros de sílica (SiO_2).

Reologia: Termo utilizado para descrever as deformações em sólidos e a fluidez de líquidos, através dos sistemas denominados Newtonianos [v. g.] e os não-Newtonianos [v. g.].

Romboédrico (sistema): Sistema cristalino onde a geometria das células se distribui em três eixos com ângulos interaxiais iguais entre si, porém, diferentes de 90° , e com relações axiais iguais nas três dimensões. No sistema cristalino romboédrico, também conhecido como trigonal, a distância entre cada uma das células unitárias (moléculas) do prisma radical cristalino é igual, sendo que os planos principais (faces) deste prisma não são perpendiculares entre si, mas possuem o mesmo ângulo de inclinação (*CALLISTER, Jr., 2002*).

Sílica: Compostos de dióxido de silício (SiO_2) nas suas várias formas, incluindo as sílicas cristalinas, as sílicas vítreas e as sílicas amorfas.

Sílica coloidal: Dispersão estável de partículas de sílica com dimensões nanométricas em meio líquido (*ISMAEL₁ et al., 2007*).

Silimanita: Mineral de estrutura cristalina ortorrômbica e composição Al_2SiO_5 (USBM, 1996).

Sinterização: Tratamento térmico que visa agrupar pequenas partículas formando partículas grandes ou massas, muitas vezes (no caso de minérios) pela fusão de alguns constituintes (USBM, 1996).

Steel cased: Peça utilizada para suporte das paredes de um *borehole* [v. g.] (USBM, 1996).

Superduty: Material refratário apropriado para as aplicações em condições de severidade extrema (superiores às do *high-duty*).

Tar: (alcatrão, piche líquido) Líquido orgânico viscoso livre de água obtido pela condensação de produtos voláteis gerados pela destilação de óleos, madeira e carvão, tendo composição variável que depende da concentração destes e das temperaturas de produção (USBM, 1996).

Tensoativo aniônico: Agente tensoativo que possui um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornece íons orgânicos carregados negativamente que são responsáveis por atividade superficial.

Termoclase: Processo de lascamento com perda de fragmentos das faces de um material refratário através da formação e propagação de trincas em sua estrutura, quando submetido ao choque térmico (DUARTE, 2000).

Tijolo básico aglutinado com tar (*tar-bonded basic brick*): Tijolo formado por mistura de dolomita e magnesita aglomerados com tar para vedação dos poros. São sensíveis à hidratação, o que lhes confere curta vida útil (NORTON₁, 1968).

Tijolo de Argila Refratária (*fireclay brick*): Refratário conformado de material silicioso rico em silicato hidratado de alumínio, capaz de suportar altas

temperaturas sem deformar-se, desintegrar-se ou tornar-se pastoso. É deficiente em ferro (Fe), cálcio (Ca) e álcalis, possuindo composição próxima à do Caulim (v. g. “caulim”) e contendo pelo menos 35% de alumina (USBM, 1996).

Tixotropia: Propriedade característica de materiais não-newtonianos caracterizada pela diminuição da viscosidade aparente devido à aplicação de tensão de cisalhamento constante, ao longo de um tempo de aplicação determinado.

Triclínico (sistema): Sistema cristalino onde a geometria das células se distribui em três eixos não perpendiculares entre si e com relações axiais diferentes nas três dimensões. Neste sistema a distância entre cada uma das células unitárias (moléculas) do prisma radical cristalino é diferente, assim como no ortorrômbico, sendo que os planos principais (faces) deste prisma não são perpendiculares entre si (CALLISTER, Jr., 2002).

ANEXO II: Ficha Técnica – Concreto de Baixo Teor de Cimento

 INDUSTRIA E COMÉRCIO LTDA	Código: ICQJ-D-009 Data: 02/12/2004
--	--

QUALITY CERTIFICATE

CUSTOMER: SOL COQUERIA TUBARÃO - S/A CNPJ 5849 - 380/0001-57	Certificate code: ICQI N° 009/06
--	---

BRAND NAME: CEKAST-50-LC-BFC (CD-30-LC-M)
DESCRIPTION: Classification, main components and nature, additives, bonding, additional treatment.
 Fireclay refractory castable, low cement, low iron, hidraulic setting.
Maximum service temperature: 1600°C
METHOD OF INSTALATION: Vibrate castable.

ORDER: CEE/05 00104 001 00 **QUANTITY:** 2.792,7 TN. **RECEIPT.(NF):**

EMISSION DATE: October-26-06	MANUFACTURE DATE: 17 August up to 15 September-06	VALIDITY DATE: 04 Month After Production
--	--	--

QUANTITY LIST

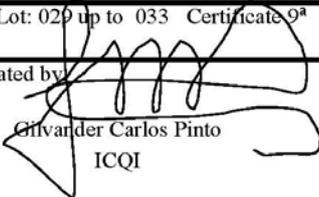
Item	Quantity		Weight Unity big bag (Kg)	INSPECTION QUANTITY	
	Order	Accepted		Sample	Total
1	2.792,7 Tn.	500.00 tn.	25.00	1	500.00 tn.

CHEMICAL ANALYSIS

PROPERTIES	UNIT	TEST METHOD	GUARANTEE	VALUE
Al2O3	%	XRF	≥ 48.00	48.01 / 48.36 / 48.06 / 48.70 / 49.70
SiO2	%	XRF	≤ 50.00	45.37 / 44.84 / 45.40 / 43.62 / 45.40
Fe2O3	%	XRF	≤ 1.00	0.95 / 0.98 / 0.97 / 0.75 / 0.71
CaO	%	XRF	≤ 2.50	1.65 / 1.75 / 1.74 / 1.90 / 1.72
TiO2	%	XRF	≤ 2.50	2.32 / 2.35 / 2.39 / 2.27 / 2.21
K2O(Alcalis)	%	XRF	≤ 1.50	0.88 / 0.96 / 0.95 / 0.84 / 0.81
Bulk Density 110°C	g/cm³	NBR-11221	≥ 2.20	2.26 / 2.26 / 2.27 / 2.29 / 2.26
Cold Crushing Strength / 110°C	N/mm²	NBR-11222	≥ 35.00	49.00 / 48.00 / 48.00 / 49.00 / 53.00
Cold Crushing Strength / 815°C	N/mm²	NBR-11222	≥ 65.00	69.00 / 68.00 / 67.00 / 67.00 / 68.00
Cold Crushing Strength / 1400°C	N/mm²	NBR-11222	≥ 85.00	88.00 / 90.00 / 95.00 / 92.00 / 89.00
PLC / 1400°C	%	NBR-8385	-0.50 / 0.50	0.4 / 0.5 / -0.3 / 0.3 / -0.2

We certify that all of air products were inspected and tested and agreed with all conditions and requirement of DEFINITION-FERROSTAAL

Obs: Lot: 029 up to 033 Certificate 9ª

Prepared by 
 Gilvander Carlos Pinto
 ICQI

ANEXO III: Dicionário Português-Inglês de Termos Técnicos Utilizados

aglomerante / aglutinante: bond.
alvenaria: brickwork.
andaluzita: andalusite.
arenito: sandstone.
argamassa: mortar.
argila: clay.
argila calcinada: calcined clay.
argila diaspórica: diasporic clay.
assentamento: laying.
boehmita: boehmite.
calcinação: calcination.
carbono: carbon.
carvão: coal.
caulim: kaolin.
chamote: chamotte.
concreto: concrete; castable.
densidade aparente: bulk density.
diaspório: diasporic.
dolomita: dolomite.
escória: slag.
estanque (à penetração de gases e líquidos): gastight.
fiada (de tijolos): course.
friável: splintery.
gibbsita: gibbsite.
grafite: graphite.
kianita: kyanite.
lingote: ingot.
minério: ore.
mulita: mullite; (mulita sintética) synthetic mullite.

nitreto: nitrite.

oxinitreto: oxynitride.

quartzito: quartzite.

refratariedade: refractoriness.

refratário: refractory.

refratário plástico: plastic refractory.

reologia: rheology.

retração: shrinkage; (*alta retração*) high-shrinking.

revestimento refratário: refractory coating.

silimanita: sillimanite.

termoclase: spalling.

tijolo: brick.

tijolo anti-ácido: acidproof brick.

tijolo refratário: firebrick.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)