

Concretos refratários contendo fibras poliméricas: correlação entre a permeabilidade e o comportamento de secagem

(Permeability and drying behavior of fiber-containing refractory castables)

R. Salomão, V. C. Pandolfelli

Departamento de Engenharia de Materiais

Universidade Federal de S. Carlos

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

pers@iris.ufscar.br, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

A adição de fibras poliméricas em concretos refratários é reconhecida como um eficiente modo de minimizar os riscos de explosão durante a secagem e aquecimento inicial. Sua atuação está baseada em gerar aumentos de permeabilidade, facilitando a saída do vapor de água pressurizado da estrutura do concreto. Fatores que podem afetar seu desempenho, como teor, tipo e comprimento das fibras empregadas, foram descritos por estudos anteriores dos autores. Até o momento, o modo como esse aumento de permeabilidade altera o processo de secagem não foi explorado de forma sistemática. Neste trabalho, um mecanismo de atuação foi proposto, correlacionando a magnitude do aumento de permeabilidade gerado, a faixa de temperatura em que ocorre, os resultados de caracterização térmica das fibras de polipropileno empregadas (0,36% volume) e a cinética de desidratação do concreto.

Palavras-chave: concretos refratários, secagem, permeabilidade, fibras poliméricas.

Abstract

The addition of polymeric fibers in the refractory castables formulation is a well-known technique to reduce the risks of explosive spalling during the drying steps. Fibers are believed to be able to promote permeability increase, allowing an easier release of pressurized steam of the castable structure. Authors' previous works described some of the factors that can affect its performance, such as volumetric content, type and fiber length. Up to now, the way this permeability increase affects the drying behavior was not explored in a systematic way. In this work, a mechanism for the fibers performance was proposed, based on the correlation among the magnitude of the permeability generated, the temperature range it occurs, the thermal characterization of the polypropylene fibers and the dehydration kinetics of the castable.

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

INTRODUÇÃO

A secagem e o aquecimento inicial são etapas críticas do processo de instalação de concretos refratários [1]. Por se tratarem de materiais bastante densos e de baixa permeabilidade, a remoção da água utilizada na mistura e para hidratação do cimento deve ser feita de forma cuidadosa, de modo a evitar a pressurização da estrutura pelo vapor de água formado. Se os níveis de pressão atingirem o limite de resistência mecânica do concreto, danos estruturais como trincas e explosões podem ocorrer [2]. Por outro lado, a utilização de programas de secagem muito lentos torna o processo oneroso pela energia extra que consome e pelo tempo ocioso dos equipamentos de produção.

Na tentativa de minimizar os riscos de explosão e ao mesmo tempo permitir a utilização de taxas de secagem mais agressivas, fibras poliméricas têm sido sistematicamente incorporadas às formulações de concretos refratários [3]. Essa técnica teve sua eficácia comprovada pela prática industrial e por diversos trabalhos acadêmicos [3-6]. Além disso, alguns dos fatores que podem afetar seu desempenho, como o tipo

[5, 6], o teor volumétrico [6] e a razão de aspecto [7] das fibras empregadas, foram explorados recentemente, demonstrando que a escolha da fibra deve ser feita de forma criteriosa.

O mecanismo de atuação das fibras está associado ao aumento de permeabilidade observado após tratamentos térmicos acima de 200-300 °C [4-6]. Os canais gerados pelas fibras podem promover conexões permeáveis entre as diversas regiões da estrutura do concreto (canais permeáveis já existentes, porosidade oclusa, interfaces entre matriz e agregados e os próprios canais deixados pelas fibras). No entanto, a forma como a presença das fibras modifica o comportamento de secagem dos concretos refratários ainda não foi totalmente esclarecida, devido principalmente às dificuldades de avaliação e medida dos vários parâmetros envolvidos no processo de secagem e ao pouco cuidado atribuído à caracterização das fibras poliméricas. A falta desse conhecimento básico dificulta a escolha consciente da fibra mais adequada para cada formulação de concreto e do processo de secagem. Além disso, não permite que novos tipos de fibras mais eficazes possam ser desenvolvidos.

Este trabalho teve como objetivo estabelecer um mecanismo que elucide como as fibras poliméricas afetam a permeabilidade e o comportamento de secagem de concretos refratários. Foram correlacionados os resultados de técnicas de medida de permeabilidade convencional [8] (em temperatura ambiente) e de permeamtria de ar quente [9] (que permite avaliar variações de permeabilidade na exata temperatura em que ocorrem, até 800 °C), além de termogravimetria para a secagem dos concretos, realizada em duas taxas de aquecimento (uma menos agressiva e outra suficiente para provocar explosões no concreto sem fibras) [10] e caracterização térmica das fibras (calorimetria diferencial exploratória (CDE) e termogravimetria (TG)).

FORMULAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foi utilizada uma composição de concreto refratário elaborado segundo o modelo de distribuição de partículas de Andreasen, com coeficiente q igual a 0,21, calculada por meio do programa *PS Distribution Designer*, desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa dos autores [11]. As matérias-primas utilizadas compõem uma mistura de matriz fina (24% em peso, $d_p < 100 \mu\text{m}$), agregados (74% em peso, $d_{\text{max}} = 4,75 \text{ mm}$) e 2% em peso de cimento de aluminato de cálcio, CA14 Alcoa (EUA). Todas as matérias-primas utilizadas foram fornecidas pela Alcoa Brasil e EUA. Um teor de 4,12% em peso (15% em volume) de água destilada foi adicionado à formulação para mistura e hidratação do cimento.

Fibras de polipropileno (Tabela I) foram adicionadas à formulação em teores volumétricos de 0,36 % (0,09% em peso).

As formulações de referência (sem fibras) e contendo fibras foram processadas em misturador planetário e em seguida moldadas verticalmente na forma de discos com 75 mm de diâmetro por 26 mm de espessura (Fig. 1a), para as medidas de permeabilidade, e na forma de cilindros com 40 x 40 mm (Fig. 1b), para os ensaios de secagem. Durante a moldagem, um termopar tipo K foi inserido nas amostras para ensaio de secagem, posicionado logo abaixo da superfície da amostra, à meia altura do cilindro.

A cura foi realizada numa temperatura de 8 °C, em câmara climatizada (Vötsch 2020) em ambiente com umidade relativa igual a 100% por 72 h. As amostras para ensaios de secagem

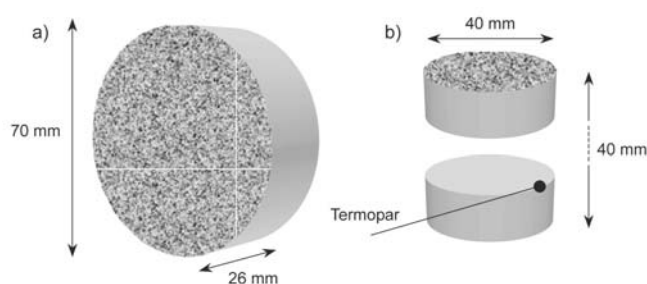


Figura 1: Corpos de prova utilizados: a) medidas de permeabilidade e b) ensaio de secagem.

[Figure 1: Samples used: a) permeability measurements and b) drying tests.]

foram ensaiadas logo após esse período, enquanto aquelas destinadas às medidas de permeabilidade permaneceram por mais 96 h a 8 °C, com 5% de umidade relativa do ambiente para remoção de umidade residual.

MEDIDAS DE PERMEABILIDADE

Para verificar a magnitude do aumento de permeabilidade que o teor de fibras adicionado poderia promover, foram realizadas medidas em amostras verdes e queimadas a 900 °C por seis horas [8]. As constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) foram calculadas por meio do ajuste polinomial considerando os valores da pressão imposta e a vazão resultante conforme a equação de Forchheimer [8], expressa para fluidos compressíveis como:

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_o L} = \frac{\mu}{K_1} v_s + \frac{\rho}{K_2} v_s^2 \quad (A)$$

onde P_i e P_o são, respectivamente, a pressão do ar na entrada e saída da amostra; V_s é a velocidade do fluido; L é a espessura da amostra; μ é a viscosidade e ρ a densidade do fluido na temperatura do ensaio (25 °C).

Os resultados obtidos (Fig. 2) indicaram que a permeabilidade do concreto verde foi pouco afetada pela presença das fibras. No entanto, após o tratamento térmico, um expressivo aumento de permeabilidade foi verificado no concreto contendo fibras de polipropileno (duas ordens de

Tabela I: Características das fibras de polipropileno empregadas*

[Table I - Typical characteristics of the tested polypropylene fibers.]

Material	Densidade (g/cm ³)	Comprimento (mm)	Diâmetro (μm)	Aplicação de origem
Polipropileno (PP)	0,9081	6	15	Reforço em concretos convencionais

* (Fitesa S.A., Brasil)

grandeza em relação ao valor inicial).

Comportamentos similares foram descritos em trabalhos anteriores [5, 6] e sua causa tem sido atribuída aos canais permeáveis gerados na estrutura do concreto [7]. Uma vez formados, eles podem estabelecer conexões permeáveis entre as diversas regiões do concreto (canais permeáveis já existentes, porosidade previamente oclusa, interfaces entre matriz e agregados e os próprios canais deixados pelas fibras), como demonstrado na Fig. 3 [7].

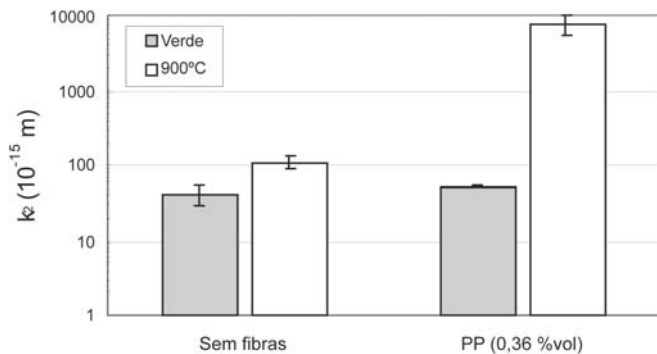


Figura 2: Medidas de permeabilidade antes e após tratamento térmico a 900 °C por 6 horas (5 °C/min).

[Figure 2: Permeability measurements before and after thermal treatment at 900 °C, for 6 hours (5 °C/min).]

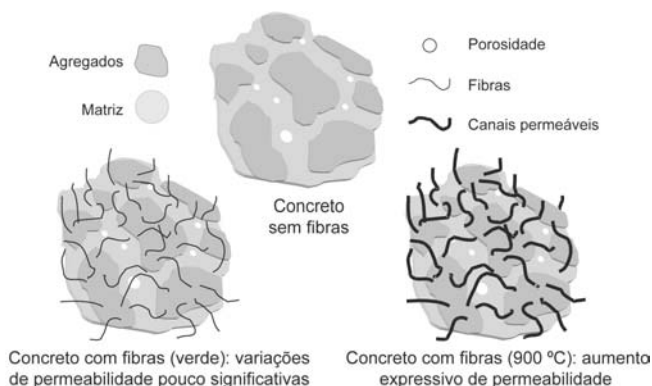


Figura 3: Conexões permeáveis entre as regiões do concreto com diferentes permeabilidades estabelecidas pelas fibras após o tratamento térmico a 900 °C [7].

[Figure 3: Permeable connections among the regions with different permeability levels generated after the burnout of the fibers at 900 °C [7].]

COMPORTAMENTO FLUIDINÂMICO E DE SECAGEM

Embora os resultados de medida de permeabilidade em temperatura ambiente comprovem que o concreto contendo fibras seja mais permeável que o de referência após o tratamento térmico, eles não fornecem uma visão total do processo, já que representam somente os estágios inicial e final

da secagem. Essas limitações não permitiram distinguir em que faixa de temperatura o aumento de permeabilidade ocorreu, nem se foi efetivo em facilitar a saída de vapor pressurizado e evitar a explosão do concreto. Para acompanhar a evolução dos fenômenos fluidinâmicos e de transferência de massa envolvidos, os resultados das técnicas de permeamtria de ar quente [9] e termogravimetria do concreto [10] foram correlacionados com aqueles oriundos da caracterização térmica das fibras.

Os ensaios de secagem e explosão foram realizados em um aparato desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa que permite registrar simultaneamente variações de massa e os perfis de temperatura desenvolvidos entre a superfície e o centro das amostras durante o aquecimento [10]. Foram utilizadas taxas de aquecimento iguais a 10 °C/min e 20 °C/min (taxa de explosão), entre as temperaturas de 25 °C e 800 °C. As variações de massa foram acompanhadas por meio da derivada do parâmetro W em relação ao tempo, que avalia a fração cumulativa de massa perdida durante o aquecimento, em relação ao teor inicial de água na amostra (Equações B e C) [10],

$$W (\%) = 100 \times \frac{M_o - M_f}{M_o - M_i} \quad (B)$$

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_i = \frac{W_{i+1} - W_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}} \quad (C)$$

onde: M é a massa instantânea registrada no tempo t_i , durante o aquecimento, M_o é a massa inicial e M_f a massa final da amostra.

As fibras de polipropileno foram caracterizadas por meio das técnicas de calorimetria diferencial exploratória (CDE, Netzsch DSC 204) entre 20 °C e 600 °C e por termogravimetria (TG, Netzsch TG 209), entre 20 °C e 800 °C, ambas numa taxa de aquecimento de 5 °C/min, em atmosfera oxidante (ar sintético).

Amostras verdes e secas tiveram seus comportamentos fluidodinâmicos avaliados através da técnica de permeamtria de ar quente [9] entre 20 °C e 700 °C, numa taxa de aquecimento igual a 5 °C/min. Nessa técnica, um fluxo de ar gerado por um gradiente de pressão é forçado a percolar a amostra de concreto. Diferentes fenômenos podem perturbar a trajetória do fluido durante o aquecimento. Sob o elevado gradiente de pressão imposto, o fluxo de ar torna-se sensível a rearranjos físicos no meio poroso, evidenciando variações de permeabilidade [9].

Na Fig. 4, estão representados os resultados de secagem do concreto para as amostras contendo fibras de polipropileno e de referência; na Fig. 5, estão aqueles referentes a: a) caracterização térmica das fibras e b) permeamtria de ar quente.

A taxa de secagem de concretos refratários apresenta um comportamento em relação à temperatura caracterizado pela presença de dois picos principais (entre 25 e 250 °C) e de outros picos menos intensos, em temperaturas superiores

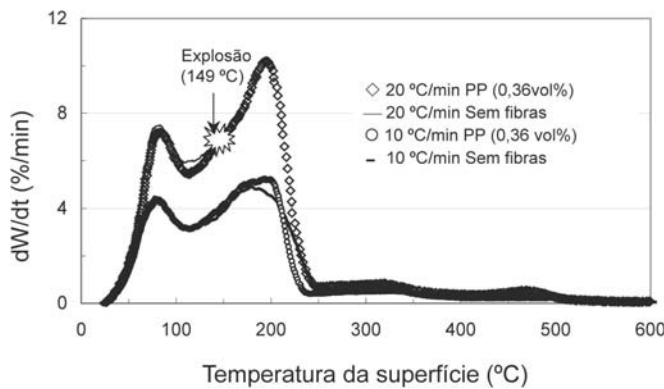


Figura 4: Taxas de secagem dos concretos contendo fibras de polipropileno e de referência.

[Figure 4: Drying rate for fiber-free and polypropylene fiber-containing castables].

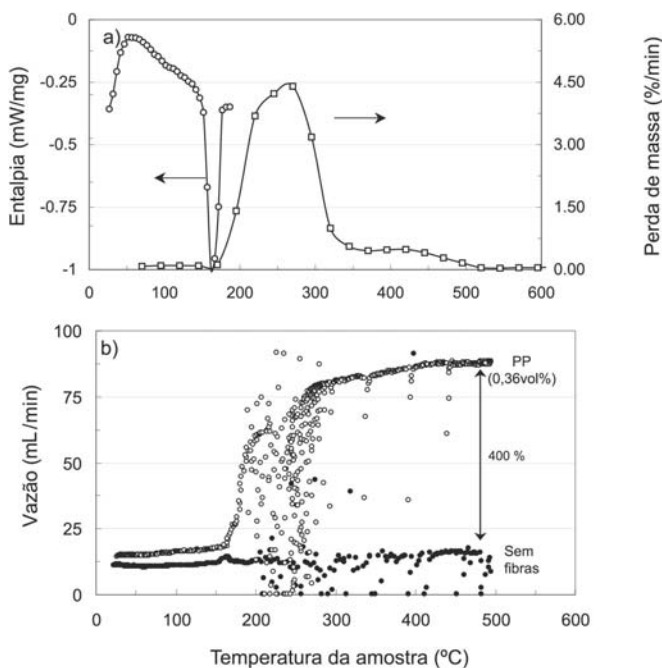


Figura 5: a) Análise térmica das fibras de polipropileno e b) Perfis de vazão obtidos por permeametria de ar quente para concretos.

[Figure 5: a) Thermal analysis of the polypropylene fibers and b) airflow rate profile obtained by hot air permeametry.]

(acima de 250 °C). O primeiro pico (25-110 °C) está relacionado com a evaporação da água presente nas camadas mais externas da amostra; o segundo (110-250 °C), está associado à saída de água na forma de vapor pressurizado [12, 13]. Os outros picos (acima de 250 °C) são atribuídos à decomposição de fases hidratáveis provenientes do ligante hidráulico utilizado [13].

Na Fig. 4, pode-se notar que em ambas as velocidades de aquecimento (10 °C/min e 20 °C/min), as taxas de perda de massa dos concretos contendo fibras de polipropileno e de referência são similares até por volta de 150 °C. No mesmo

intervalo de temperatura, nas Figs. 5a e 5b, não são observadas reações térmicas nas fibras, nem variações nos perfis de vazão. Esses resultados indicam que a permeabilidade dos concretos não foi afetada significativamente e que, devido a isso, o comportamento de secagem das duas formulações é essencialmente o mesmo.

À medida que o aquecimento a 10 °C/min prossegue (Fig. 4, 150-250 °C), a taxa de secagem do concreto contendo fibras de polipropileno começa a aumentar mais rapidamente que a do concreto sem fibras, atingindo seu valor máximo por volta de 200 °C ($\approx 8\%$ superior à do concreto sem fibras); no aquecimento a 20 °C/min, o concreto sem fibras explode (149 °C), enquanto a amostra contendo fibras permanece intacta. Nessa mesma faixa de temperatura, nota-se que o nível de vazão (Fig. 5b) correspondente ao concreto de referência pouco se altera, apresentando apenas certa oscilação decorrente da decomposição de fases hidratáveis. No concreto contendo fibras, no entanto, um aumento de vazão localizado ocorre no intervalo de temperatura correspondente à fusão cristalina (150-180 °C) e início de degradação térmica (180-220 °C) do polipropileno em presença de oxigênio.

Nesse intervalo de temperatura, o polímero fundido apresenta uma acentuada redução de viscosidade e rapidamente começa a perder massa [14]. As modificações estruturais e químicas nas fibras sugerem que, uma vez em contato com o material amolecido, o fluido pressurizado possa deformar o polímero e atravessar os canais formados. Uma vez abertos esses canais representam um caminho mais curto e menos tortuoso para a liberação do vapor de água, possibilitando um aumento na taxa de perda de massa do concreto com fibras. Esse efeito apresenta como resultados o aumento da taxa de secagem (com o aquecimento a 10 °C/min) e a diminuição dos riscos de explosão (para aquecimentos mais severos).

Acima de 250 °C, a secagem entra em seu estágio final e menos de 7% do teor inicial de água ainda se encontra presente na estrutura do concreto. Devido a isso, as curvas de secagem a 10 °C/min das amostras de referência e daquela contendo fibras de polipropileno novamente se aproximam, embora a degradação total das fibras tenha gerado diferenças de permeabilidade de duas ordens de grandeza entre os dois materiais.

A comparação entre os processos de secagem realizados em taxas de aquecimento distintas evidencia o mecanismo de atuação das fibras de polipropileno. Em condições de aquecimento menos agressivas, a água encontra pouca dificuldade para deixar a estrutura do concreto, estabelecendo um equilíbrio entre a quantidade de vapor formado e a que sai para a superfície. Devido a isso, o vapor acumulado no interior da estrutura não gera pressão suficiente para provocar danos mecânicos no material. Nessa condição branda de secagem, os efeitos de um aumento de permeabilidade, como aquele gerado pelas fibras de polipropileno, pouco contribuem para aumentar a velocidade de secagem.

No entanto, taxas de aquecimento mais agressivas fazem com que mais vapor seja gerado do que a permeabilidade do material permite liberar. Ocorre, portanto, um acúmulo de vapor pressurizado na estrutura do concreto. Se o mecanismo

de aumento de permeabilidade for ativado nessa temperatura (fusão/degradação das fibras), parte do vapor pode ser liberada mais facilmente e a pressão interna diminui; caso contrário, a elevação da temperatura aumenta ainda mais os níveis de pressão podendo eventualmente atingir os limites de resistência mecânica do concreto, provocando a ruptura do material (explosão).

CONCLUSÕES

Fibras de polipropileno podem atuar favoravelmente durante o processo de secagem de concretos refratários aumentando a velocidade de secagem e minimizando os riscos de explosão. Sua atuação está baseada no aumento de permeabilidade que ocorre nesses materiais na faixa de temperatura correspondente à fusão e degradação térmica do polímero. Ao criar novos caminhos permeáveis que interconectam várias regiões do concreto, as fibras permitem que o vapor de água possa deixar a estrutura mais rapidamente, diminuindo os níveis de pressurização interna.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP (Processo 02/00378-9), ALCOA e Magnesita S.A. pelo suporte fornecido para a realização deste trabalho e a FITESA S.A. pelas amostras de fibras gentilmente cedidas.

REFERÊNCIAS

- [1] R. E. Moore, J. D. Smith, W. L. Headrick Jr., T. P. Sandler, Proc. 32th Annual Symp. on Refractories, St. Louis Section of the Am.Ceram.Soc, St. Louis, EUA (1996) p. 26.
- [2] J. Canon, T. Sander, Refractories Applications **2**, 1 (1997) 6-7.
- [3] P. H. Havrznec, Am. Ceram. Soc. Bull. **62**, 2 (1983) 234-243.
- [4] T. R. Kleeb, J. A. Caprio, Advances in Ceramics, 13, edited by Robert Fisher, Am. Ceram. Soc. (1985) 149-161.
- [5] J. M. Canon, T. P. Sandler, J. D. Smith, R. E. Moore, Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories – UNITECR’ 97, New Orleans, EUA. (1997) p. 583-592.
- [6] M. D. M Innocentini, R. Salomão, C. Ribeiro, F. A. Cardoso, L. R. M. Bittencourt, R. P. Rettore, V. C. Pandolfelli, Am. Ceram. Soc. Bull. **81**, 6 (2002) 34-37.
- [7] M. D. M Innocentini, R. Salomão, C. Ribeiro, F. A. Cardoso, L. R. M. Bittencourt, R. P. Rettore, V. C. Pandolfelli, Am. Ceram. Soc. Bull. **81**, 7 (2002) 65-68.
- [8] R. Salomão, F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, Am. Ceram. Soc. Bull. **82**, 4 (2003) 51-56.
- [9] M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. C. Pandolfelli, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 6 (2002) 1517-1521.
- [10] M. D. M. Innocentini, C. Ribeiro, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 8 (2002) 2110-2112.
- [11] A. R. Studart, R. G. Pileggi, J. Gallo, V. C. Pandolfelli, Am. Ceram. Soc. Bull. **80**, 11 (2001) 34-40.
- [12] G. W. Scherer, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1 (1990) 3-14.
- [13] M. D. M. Innocentini, F. A. Cardoso, M. M. Akyioshi, V. C. Pandolfelli, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 7 (2003) 1146-1148.
- [14] E. Andreassen, K. Grøstad, O. J. Myhre, M. D Braathen, E. L. Hinrichsen, A. M. V. Syre, T. B. Løvgren, J. Appl. Polym. Sci. **57**, 9 (1995) 1075-1084.
(Rec. 11/06/03, Ac. 19/08/03)