

## Otimização da permeabilidade de concretos refratários densos com o uso de aditivos orgânicos

### (Permeability optimization of dense refractory castables by the use of organic additives)

B. P. Bezerra<sup>1</sup>; A. P. Luz<sup>1</sup>, V. C. Pandolfelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Rod. Washington Luis, km 235 - São Carlos - SP - BR - CEP:13565-905

bezerrap.breno@gmail.com

#### Resumo

*A hidratação da alumina hidratável (AB), durante a etapa de mistura dos concretos refratários, é caracterizada pela formação de um gel na superfície das partículas desse ligante. Durante a cura dos concretos, parte desse gel cristaliza-se principalmente em boemita e baierita e a fração remanescente preenche os poros da microestrutura resultante, reduzindo a permeabilidade dos concretos e a sua resistência à explosão. Visando um comportamento de secagem mais seguro, este trabalho avalia o emprego de aditivos orgânicos em concretos refratários aluminosos densos contendo AB, visando a obtenção de microestruturas mais permeáveis e com baixa susceptibilidade à explosão a diferentes taxas de aquecimento. A combinação do sal de alumínio  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3$  com uma pequena quantidade de cimento de aluminato de cálcio (0,5%-p) alterou a sequência de reações de hidratação do cimento, otimizando o nível de permeabilidade das amostras e inibindo a sua explosão.*

*Palavras chave: concretos refratários, alumina hidratável, permeabilidade, secagem, explosão.*

#### Abstract

*The hydration reaction of hydratable alumina (AB) during the mixing step of refractory castables is characterized by the generation of a gel phase at the particles surface of this binder. During the samples' curing period, this gel can be partially crystallized mainly into bayerite and bohemite and the remnant gel acts filling in the pores of the resulting microstructure, reducing the castable's permeability and explosion resistance. This work focused on the evaluation of organic additives to adjust the permeability level of the designed microstructures of AB-bonded dense alumina refractory castables with enhanced explosion resistance and safer drying behavior at different heating rates. The blend of the aluminum salt  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3$  with a small amount of calcium aluminate cement (0.5wt.%) modified the hydration reactions sequence, which optimized the samples' permeability and prevented explosion.*

*Keywords: refractory castables, hydratable alumina, permeability, drying, explosion.*

## INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda de concretos refratários nas últimas décadas, em virtude das necessidades das indústrias de base e em atividades que operam a elevadas temperaturas, tais como os ramos siderúrgicos, metalúrgicos, petroquímicos, do cimento e do vidro, verifica-se a contínua evolução destes materiais, visando a obtenção de novos sistemas refratários de alto desempenho, o que tem contribuído com tecnologias e inovações pertinentes à área.

O uso de alumina hidratável (AB) como ligante em concretos refratários é uma alternativa comum quando se deseja solucionar os impactos inerentes à formação de fases de baixa refratariedade, recorrentes da presença de CaO no cimento de aluminato de cálcio (CAC), em composições aluminosas contendo sílica [1-3]. Por outro lado, a AB também apresenta algumas desvantagens, visto à baixa permeabilidade da microestrutura resultante, após a geração de fases cristalinas e amorfas hidratadas, que preenchem os vazios da microestrutura. O primeiro estágio da reação de hidratação da AB, durante a etapa de mistura dos concretos refratários, é caracterizado pela formação de um filme espesso de um gel, composto por boemita ou pseudo-boemita, na superfície das partículas desse ligante [4]. Com o decorrer da reação, durante o período de cura dos concretos, parte desse gel cristaliza-se em boemita [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$ ] e baierita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e a fração remanescente preenche os poros da microestrutura [4,5], reduzindo o nível de permeabilidade e a resistência à explosão destes materiais durante a etapa de secagem.

A otimização do comportamento de secagem de concretos refratários via ajuste no nível de permeabilidade da microestrutura tem sido explorada sob diferentes abordagens na literatura. Algumas alternativas de engenharia de microestrutura compreendem o uso de aditivos para criar canais permeáveis que facilitam a percolação do fluido pressurizado durante a primeira etapa de aquecimento destes materiais, tais como fibras poliméricas com baixo ponto de fusão [6-7] e compostos orgânicos ativos [8-9].

Sob esta perspectiva, este trabalho visa avaliar a viabilidade da adição de sal de alumínio do ácido 2-hidroxi-propanoico [ $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3$ ] em composições de concreto refratário contendo alumina hidratável, como uma rota alternativa para obter compósitos com microestruturas mais permeáveis e com baixa susceptibilidade à explosão, de modo a garantir um processo de secagem mais rápido e seguro.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Concretos refratários de alta alumina foram desenvolvidos de acordo com o modelo de

empacotamento de partículas de Andreasen [10], como descrito na equação A, considerando o módulo de distribuição  $q = 0,21$ , a fim de obter-se composições auto-escoantes.

$$\frac{CPFT}{100} = \left( \frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \quad (A)$$

onde, *CPFT* é o percentual acumulado de partículas menores que *D*; *q* é o coeficiente de distribuição; *D* é o tamanho da partícula; *D<sub>S</sub>* e *D<sub>L</sub>* são o tamanho da menor e maior partícula, respectivamente.

As matérias-primas utilizadas para as composições estudadas, como descrito na Tabela I, compreendem alumina tabular com diferentes tamanho de partícula ( $D \leq 6$  mm, Almatiss, Alemanha), alumina calcinada (CL370, Almatiss, Alemanha), alumina reativa (CT3000SG, Almatiss, Alemanha) e a alumina hidratável (AB, Alphabond 300, Almatiss, Alemanha) como ligante hidráulico. O sal de alumínio [LA, Al(CH<sub>3</sub>CHOHCOO)<sub>3</sub>] avaliado como aditivo de secagem foi adicionado nas frações, em peso, de 0,3 ou 0,6 %.

Tabela I - Composição geral dos concretos refratários avaliados

Matérias-primas	Composições (%-p)				
	5AB	5AB-0.3LA	5AB-0.3LA-0.5CAC	5AB-0.6LA	5AB-0.6LA-0.5CAC
Alumina tabular	77	77	77	77	77
Alumina calcinada (CL370)	8	8	7,5	8	7,5
Alumina reativa (CT3000SG)	10	10	10	10	10
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	-	-	0,5	-	0,5
Sal de alumínio do ácido 2-hidroxipropanoico (LA)	5	5	5	5	5
RefPac MiPore 20	-	0,3	0,3	0,6	0,6
Teor de água (%-p)	5,2	5,7	5,7	5,7	5,7
Fluidez-livre (%)	85	93	93	99	101

Foram adicionados 0,5%-p de cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Imerys Aluminates, França) a fim de avaliar o seu efeito nas propriedades medidas. Distintos teores de água destilada, em peso, foram adicionados para a hidratação do ligante e homogeneização da mistura, adicionando-se ainda 0,2%-p de dispersante polimérico (Castament FS60, BASF, Alemanha).

Composições com e sem aditivos de secagem foram processadas em um reômetro desenvolvido para concretos refratários [11]. A cinética de cura dos concretos foi caracterizada

por meio de medidas da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas nas misturas em função do tempo, realizada no equipamento UltraTest (Ultrasonic Measuring Test System IP-8, Alemanha), à temperatura ambiente por 24h. Foram moldadas amostras de cada composição na forma de: 1) cilindros (50mm x 50mm), para os ensaios de secagem e explosão; 2) discos (diâmetro = 75 mm e espessura = 26 mm), para as medidas de permeabilidade; e 3) barras (150 mm x 25 mm x 25 mm), para o ensaio de resistência mecânica a flexão em três pontos a frio e posterior medida de porosidade aparente.

A cura foi realizada a 30°C por um período de 24h ou 36h. Após a cura, as amostras foram secas a 110°C por 24h. As amostras de permeabilidade e resistência mecânica à flexão foram queimadas (após cura e secagem) nas temperaturas de 200, 300 e 400°C, segundo uma taxa de aquecimento de 1°C/min e patamar de 5h na temperatura requerida.

O comportamento de secagem e resistência à explosão dos concretos desenvolvidos foi avaliado por meio de um aparato que registra simultaneamente os perfis termogravimétricos e os de temperatura no centro da amostra durante o aquecimento do forno [12]. As amostras curadas foram submetidas a um programa de secagem segundo diferentes taxas de aquecimento (2, 5 e 20°C/min) até 600°C.

A caracterização fluido-dinâmica das amostras, por meio de medidas de permeabilidade, foi realizada nas temperaturas de 110, 200, 300 e 400°C e foi possível com o auxílio de um permeâmetro [8], sendo esta técnica realizada à temperatura ambiente. A magnitude das constantes de permeabilidade Darciana ( $k_1$ ) e não-Darciana ( $k_2$ ) foi calculada mediante o ajuste polinomial da curva  $(P_e^2 - P_s^2)/(2P_s L)$  em função da velocidade do fluido percolante ( $v_s$ ), conforme a equação de Forchheimer descrita para fluidos compressíveis (Eq. B) [13].

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (\text{B})$$

onde,  $P_e$  e  $P_s$  são, respectivamente, as pressões de entrada e de saída;  $L$ , a espessura da amostra;  $\mu$  e  $\rho$  são, respectivamente, a viscosidade e a densidade do fluido à temperatura ambiente.

Adicionalmente, determinou-se o módulo de ruptura a frio das amostras curadas a 30°C por 24 ou 36h e secas a 110°C/24h por meio do ensaio de flexão em três pontos (ASTM C133-97) e, posteriormente, a porosidade aparente (ASTM C380-00) das respectivas composições, utilizando-se querosene como líquido de imersão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta as medidas de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas nas

misturas dos concretos avaliadas ao longo do tempo, o que nos auxilia a compreender o efeito dos aditivos no comportamento de cura destes materiais. Observa-se que para a composição de referência (5AB), somente após 2-3h do final da etapa de mistura é que foi detectado um rápido aumento na velocidade ultrassônica, o que pode ser atribuído à formação dos cristais de boemita  $[Al_2O_3 \cdot (1-2)H_2O]$  e baierita  $(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$ .

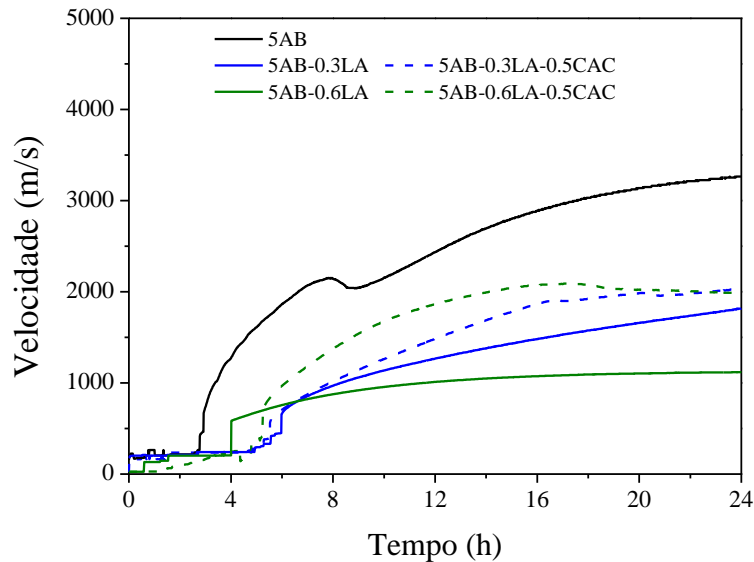
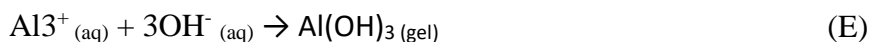


Figura 1 – Comportamento de cura dos concretos refratários desenvolvidos, mediante medidas de velocidade ultrassônicas em função do tempo.

Por outro lado, a adição do sal de alumínio do ácido 2-hidroxiopropanoico (LA) modificou a sequência de reações da alumina hidratável, retardando a cinética de cura dos concretos (em relação a 5AB), evidenciado pela baixa evolução da velocidade de propagação da onda de ultrassom ao longo do tempo de ensaio. Tal comportamento impactou na obtenção de amostras com resistência mecânica à verde necessária para serem desmoldadas após 24h, requerendo-se uma etapa de cura durante 36h. Esse efeito foi atenuado com a adição de 0,5%, em peso, de CAC a essas composições, aumentando a reatividade do sistema.

O mecanismo proposto de atuação deste aditivo orgânico envolve a dissolução do sal de alumínio do ácido 2-hidroxiopropanoico em meio aquoso, liberando íons  $CH_3CHOHCOO^-$ , conforme a Eq. C. Com a dissolução das fases anidras do cimento de aluminato de cálcio, há a liberação de íons  $Ca^{2+}$  na solução. Como resultado, verifica-se um efeito quelante do  $CH_3CHOHCOO^-$  sobre  $Ca^{2+}$ , formando  $Ca(CH_3CHOHCOO)_2$  (Eq. D) e hidróxido de alumínio na forma de gel (Eq. E).





A resistência à verde dos concretos aluminosos conferida pela alumina hidratável está associada ao preenchimento dos poros e defeitos superficiais das amostras pelo gel de hidróxido de alumínio não cristalizado [4,5]. A cristalização do gel em boemita e baierita, influencia no aumento de resistência à verde, devido à formação de cristais interconectados e de estruturas na superfície dos agregados que favorecem a união dos grãos adjacentes à matriz [3,4]. Com o aumento da temperatura, transformações microestruturais ocorrerão tendendo a conferir melhores propriedades mecânicas a estes materiais. Após a secagem das amostras a 110°C/24h, a eliminação de água residual contribui para o aumento no nível de porosidade.

O impacto das condições de cura (30°C por 24h ou 36h) e secagem a 110°C/24h nas propriedades mecânicas à verde dos concretos desenvolvidos pode ser verificada com o auxílio da Fig. 2.

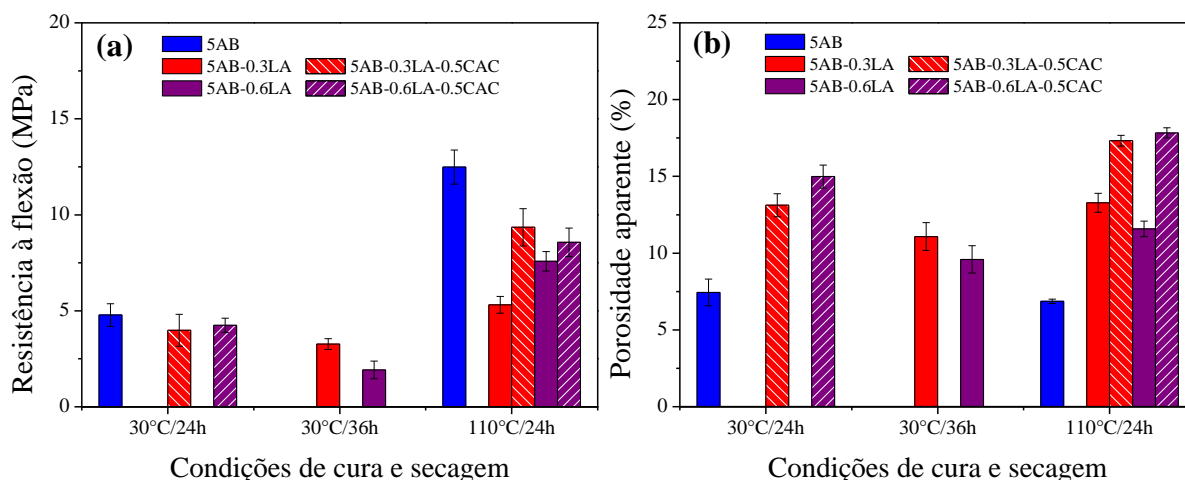


Figura 2 – Impacto das condições de cura e secagem na resistência à flexão (a) e porosidade aparente (b) dos concretos refratários desenvolvidos.

As composições 5AB-0.3LA e 5AB-0.6LA, mesmo com o maior tempo de cura, ainda desenvolveram resistência mecânica inferior à de referência. Quando adicionado 0,5%-p de CAC, tanto a resistência à flexão quanto a porosidade aparente aumentaram após a cura, assim como após a secagem, o que pode indicar um melhor comportamento de secagem e aumento no nível de permeabilidade e resistência à explosão para as amostras que contêm CAC.

Amostras curadas dos concretos refratários desenvolvidos foram submetidos aos testes de secagem e de explosão segundo um programa de aquecimento a 2, 5 e 20°C/min até 600°C, conforme exibido na Fig. 3.

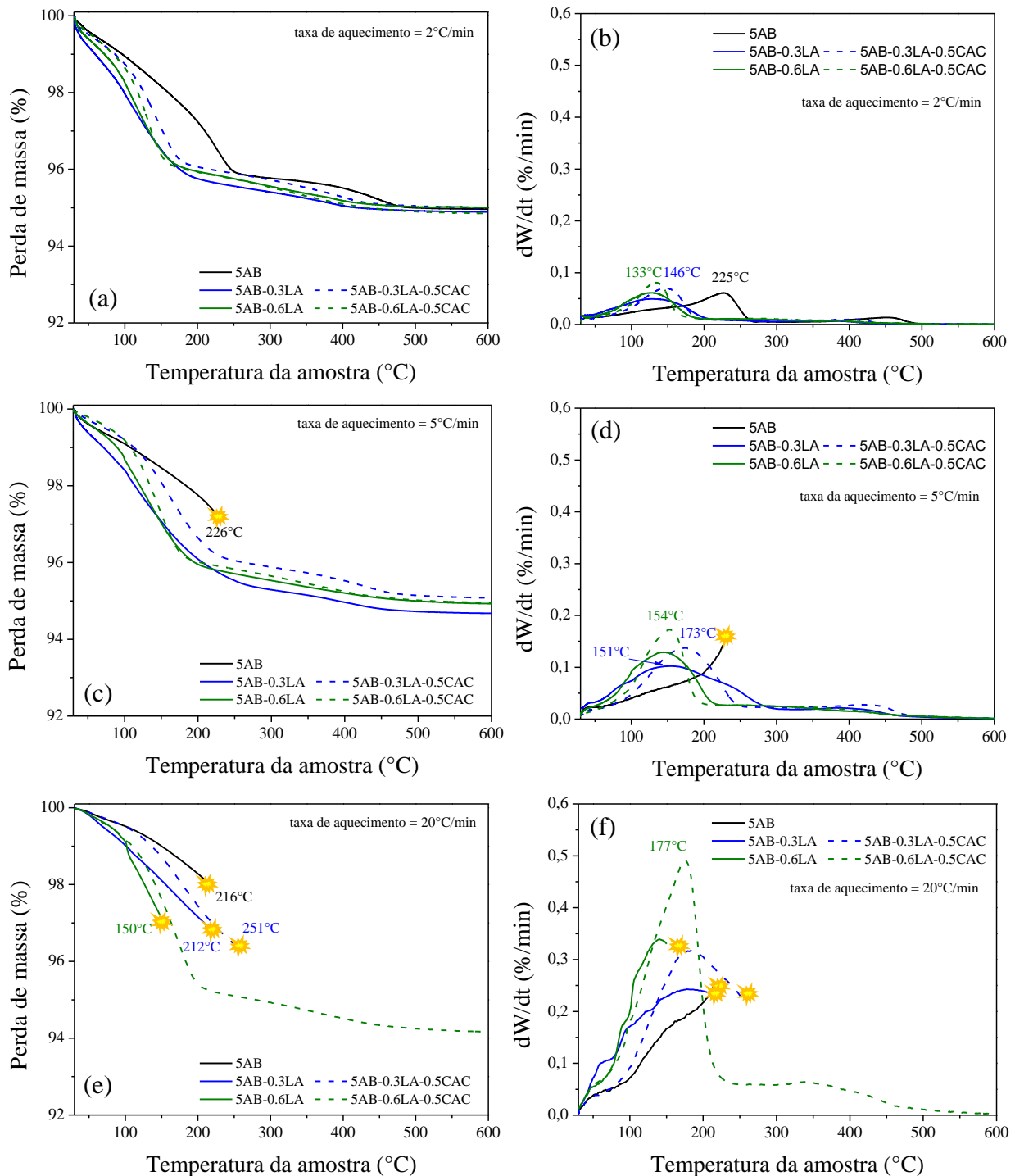


Figura 3 – Comportamento termogravimétrico (a,c,e) e taxa de secagem (b,d,f) dos concretos refratários desenvolvidos segundo diferentes taxas de aquecimento até 600°C.

As massas remanescentes ao final do ensaio são semelhantes entre os sistemas avaliados. Para as composições de referência, a pseudo-boemita se decompõe principalmente entre 100 e 180°C, enquanto que o gel seca em torno de 100°C e os cristais de baierita e boemita desidratam por volta de 300°C e entre 450 e 550°C, respectivamente [1,3].

A vantagem do uso do sal de alumínio do ácido 2-hidroxiopropanoico está relacionada à perda de massa obtida em taxas de secagem inferiores a 200°C, quando comparada às amostras 5AB, podendo estar associada ao maior teor de água requerido no processamento, à decomposição do gel de hidróxido de alumínio e à maior porosidade aparente medida das amostras que o contém, podendo apresentar interconexões entre os poros abertos que facilitam a liberação do fluido pressurizado nessa faixa de temperatura. Nas composições com CAC, o sal de cálcio do ácido 2-hidroxiopropanoico pode ainda formar hidratos, sendo o  $\text{CaC}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  o mais comum, que se desidrata abaixo de 130°C, enquanto a sua fase anidra se decompõe acima de 200°C.

Segundo a taxa de aquecimento de 2°C/min (Fig. 3a e 3b), nenhuma amostra dos sistemas avaliados explodiu, devido ao maior tempo para a liberação da água de processamento e de constituição. As amostras de referência apresentaram explosão quando aquecidas nas taxas de 5°C/min (Fig. 3c e 3d) e 20°C/min (Fig. 3e e 3f), como já esperado. Por outro lado, a adição de LA aos refratários avaliados inibiu a explosão destes materiais nesta taxa de aquecimento (Fig. 31, 3b, 3c e 3d). Entretanto, apenas 5CAC-LA-0.5CAC resistiu à explosão a 20°C/min, com taxa máxima de secagem em torno de 177°C (Fig. 3f).

Comportamento de secagem similar foi reportado na literatura quando se combina 3,5%-p de AH com 2,5%-p do agente RefPac MiPore 20 em outros sistemas refratários aluminosos [9]. Tal aditivo permite que a maior quantidade de água seja liberada no início do estágio de evaporação, na faixa de 100 a 150°C [8,9], exibindo maior nível de permeabilidade e de resistência à explosão das amostras quando aquecidas a 20°C/min [9].

As composições com aditivo LA (com e sem CAC) geraram microestruturas com ajuste pouco significativo no nível de permeabilidade em relação às amostras de referência, como pode ser observado comparando os valores calculados para a constante darciana -  $k_1$  (Tabela II) e não-darciana -  $k_2$  (Tabela III) das amostras queimadas a diferentes temperaturas, acarretando na pressurização do vapor no interior da microestrutura e posterior explosão destes materiais na maior taxa de aquecimento (exceto para 5CAC-0.6LA-0.5CAC), corroborando com os resultados preliminares (Fig. 2).

As amostras 5AB resultaram em corpos de tão baixa permeabilidade, que não foi possível medi-la após secagem a 110°C e queima a 200°C, considerando-se assim os valores das constantes, nessas temperaturas, inferiores aos calculados para as amostras queimadas a 300°C.

De fato, a composição 5AB-0.6LA-0.5CAC foi a que apresentou ajustes mais significativos na permeabilidade das amostras, 5AB, para  $k_1$  (Tabela II), que está associado aos



efeitos viscosos das interações fluido-fluido e fluido/meio poroso, e principalmente para  $k_2$  (uma ordem de até  $10^5$  de diferença) (Tabela III), que está relacionada aos efeitos da tortuosidade do meio e ao escoamento turbulento do fluido, o que significa que menos energia foi necessária para que o fluido pressurizado permeasse até à superfície da amostra [6].

Tabela II – Comparação entre os valores calculados para a constante darciana ( $k_1$ )

$k_1$ (m <sup>2</sup> )	5AB	5AB-0.3LA- 0.5CAC	5AB-0.6LA- 0.5CAC
110°C/24h	$< 0,90 \times 10^{-17}$	$2,26 \pm 0,01$ ( $10^{-16}$ )	$6,82 \pm 0,08$ ( $10^{-16}$ )
200°C/5h		$2,24 \pm 0,04$ ( $10^{-16}$ )	$7,02 \pm 0,04$ ( $10^{-16}$ )
300°C/5h	$0,90 \pm 0,12$ ( $10^{-17}$ )	$2,44 \pm 0,03$ ( $10^{-16}$ )	$8,32 \pm 0,10$ ( $10^{-16}$ )
400°C/5h	$1,13 \pm 0,03$ ( $10^{-17}$ )	$2,68 \pm 0,14$ ( $10^{-16}$ )	$8,21 \pm 0,05$ ( $10^{-16}$ )

Tabela III – Comparação entre os valores calculados para a constante não-darciana ( $k_2$ )

$k_2$ (m)	5AB	5AB-0.3LA- 0.5CAC	5AB-0.6LA- 0.5CAC
110°C/24h	$< 4,70 \times 10^{-18}$	$2,00 \pm 0,11$ ( $10^{-14}$ )	$3,23 \pm 0,21$ ( $10^{-13}$ )
200°C/5h		$2,36 \pm 0,62$ ( $10^{-14}$ )	$3,48 \pm 0,37$ ( $10^{-13}$ )
300°C/5h	$4,70 \pm 0,33$ ( $10^{-18}$ )	$2,61 \pm 0,10$ ( $10^{-14}$ )	$3,88 \pm 0,48$ ( $10^{-13}$ )
400°C/5h	$1,93 \pm 0,12$ ( $10^{-17}$ )	$2,62 \pm 1,18$ ( $10^{-14}$ )	$3,21 \pm 0,10$ ( $10^{-13}$ )

## CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a viabilidade da utilização do sal de alumínio do ácido de 2-hidroxiopropanoico  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3$  como aditivo para o ajuste no nível de permeabilidade da microestrutura de concretos refratários ligados com alumina hidratável.

Os resultados obtidos indicaram que ação deste composto orgânico modifica as sequências de hidratação da alumina hidratável, retardando a cinética de cura e reduzindo a resistência mecânica à verde dos refratários. Porém, quando adicionado pequenas frações de cimento de aluminato de cálcio (0,5% em peso) a estes sistemas, estes efeitos foram atenuados.

A vantagem encontrada para o uso deste aditivo foi a maior perda de massa em uma faixa de temperatura inferior a 200°C. Entretanto, essas amostras explodiram quando aquecidas a 20°C/min. Contudo, a adição de CAC a esses sistemas modificou a sequência das reações de hidratação dos ligantes, permitindo otimizar o nível de permeabilidade das amostras

(principalmente em relação a  $k_2$ ), inibindo a explosão da 5AB-0.6LA-0.5CAC até mesmo na maior taxa de aquecimento (20°C/min), fazendo-se necessário um estudo mais aprofundado para melhor compreender os mecanismos de atuação deste composto orgânico.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem também à Almatris pelo fornecimento de matérias-primas para a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A.O. Valenzuela, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 797–802.
- [2] M.R. Ismael, R. Salomão, L.A. Polito, V.C. Pandolfelli, Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. *Cerâmica* 53 (2007) 142-146.
- [3] Y. Hongo,  $\rho$ -Alumina bonded castable refractories. *Taikabutsu Overseas*, 9 [1] (1988) 35-38.
- [4] I.R. Oliveira, J.R. Garcia, V.C. Pandolfelli, Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio. *Cerâmica* 53 (2007) 20-28.
- [5] W., Ma, P.W. Brown, Mechanisms of reaction of hydratable aluminas. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 [2] (2004) 453–456.
- [6] R. Salomão, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli. High-performance drying additives for refractory castables: engineered polymeric fibers. *Am. Cer. Soc. Bull.*, 87 [2] 9101-9106.
- [7] H. Peng, B. Myhre, Improvements in drying behaviour and explosion resistance of microsilica-gel bonded no-cement castables. *Refractories WORLDFORUM*, 9 (2017) 61–67.
- [8] C. Wöhrmeyer, J. M. Auvray, C. Zetterström. Dry out of dense refractory castables via use of permeability enhancing active compound. In *Proceedings of 59th International Colloquium on Refractories*, Aachen, Alemanha (2016) 40-44.
- [9] A.P. Luz, M.H. Moreira, C. Wöhrmeyer, C. Parr, V.C. Pandolfelli, Drying behavior optimization of dense refractory castables by adding a permeability enhancing active compound. *Ceramics International*, 45 [7A] (2019) 9048-9060.
- [10] J. E. Funk, D. R. Dinger. Review of packing in polydisperse particle systems. *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions*, (1994) 37–57.
- [11] R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, A.E. Paiva, J. Gallo, Novel rheometer for refractory castables. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79 (2000) 54–58.
- [12] M.D.M. Innocentini, A. R.F. Pardo, V.C. Pandolfelli, Modified pressure-decay technique for evaluating the permeability of highly dense refractories. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [1] (2000) 220-222.
- [13] M.D.M. Innocentini, A. Cardoso, M.M. Akyiوشي, V.C. Pandolfelli, Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1146–1148.