

Obtenção de Concretos Refratários Auto-Escoantes com Ultra-Baixo Teor de Cimento Através do Controle da Distribuição Granulométrica da Fração Final

R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli e J.A. Rodrigues

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa

Rodovia Washington Luis Km 235, 13565-905, Fone: (016) 260-8250

e-mail: vicpando@power.ufscar.br

Resumo: Neste trabalho é analisado o efeito da distribuição granulométrica da fração fina sobre a fluidez de concretos refratários auto-escoantes com ultra-baixo teor de cimento. Para tanto foram realizados cinco ajustes granulométricos, a uma distribuição teórica “gap-sized”, distintos entre si apenas na fração fina ($< 1 \mu\text{m}$). As distribuições experimentais foram analisadas segundo o modelo de Andreasen, sendo calculados os respectivos coeficientes angulares, através de regressão linear, para fração abaixo de $1 \mu\text{m}$. Concretos referentes a estes cinco ajustes granulométricos foram processados de maneira convencional, tendo sido avaliados os valores de fluidez (*free-flow* e *flow-15*), após mistura e com o decorrer do tempo, além das propriedades físicas e mecânicas de cada composição. Os resultados mostraram efetiva influência do coeficiente de distribuição da fração fina sobre o consumo de água e sobre valor de fluidez das composições, evidenciando a existência de um balanço ótimo entre o preenchimento de vazios por partículas finas e o excesso de área superficial decorrente destas. Assim sendo, foi possível obter composições de elevada fluidez com um mínimo teor de água, o que acarretou em um aumento na resistência à flexão em 3 pontos. No entanto, o comportamento da fluidez com o tempo não pôde ser exclusivamente associado à distribuição granulométrica, sendo também atribuído à quantidade de microsilica presente nas composições.

Palavras-chave: *concreto, distribuição granulométrica, Andreasen, fluidez*

Introdução

Uma forma de se classificar um concreto é através de sua característica típica de conformação, podendo ser citados, por exemplo, os vibráveis, os auto-escoantes, os bombeáveis, os projetáveis, etc. Por concretos auto-escoantes classificam-se todos aqueles dotados de elevada fluidez (80 a 110% - mesa de fluidez), onde se dispensa a necessidade de vibração para moldagem¹. A obtenção de concretos desta natureza é relativamente recente, e só se fez possível pela evolução dos conhecimentos, que relacionam a reologia de concretos com sua distribuição granulométrica², além do aprimoramento dos aditivos, em específico dos defloculantes.

O modelamento matemático referente ao empacotamento de partículas foi desenvolvido ao longo dos anos, baseado em duas abordagens básicas distintas:

uma que trata as partículas de forma discreta, cujo modelo principal é o de Furnas³, e outra que considera as distribuições como sendo contínuas, originalmente proposta por Andreasen³ (equação 1).

$$\text{CPFT} = 100 \times \frac{D^q}{D_L^q} \quad (1)$$

onde: CPFT = porcentagem acumulada com diâmetro menor que D;

D = diâmetro da partícula;

D_L = diâmetro da maior partícula;

q = módulo ou coeficiente da distribuição.

Mais recentemente Dinger e Funk³ desenvolveram um modelo mais elaborado, denominado “Alfred”, que provaram ser a convergência matemática entre os modelos citados. Apesar de conceitualmente falho, por não considerar a existência de um tamanho mínimo (D_S) de partícula,

o modelo de Andreasen tem seu uso bastante difundido, provavelmente pela facilidade de utilização e visualização. Diversos estudos que relacionam seus coeficientes de distribuição com o comportamento reológico (fluidez) de concretos, podem ser citados^{1,2}.

Notadamente, os resultados destes estudos traduzem, em termos de coeficientes de distribuição, a existência de dois domínios de forças, os quais se manifestam em função do tamanho das partículas presentes no concreto. Sobre as partículas maiores (agregados) predominam forças de massa, enquanto sobre as mais finas dominam as forças superficiais. O entendimento de tais resultados permitiu, por exemplo, projetar-se para concretos auto-escoantes uma distribuição granulométrica do tipo "gap-sized"^{1,2,4} (Fig. 1), utilizando-se distintos coeficientes de Andreasen ($q = 0,21$ para fração grosseira; $q = 0,37$ para fração fina).

No entanto, qualquer ajuste granulométrico real, baseado em Andreasen, apresentará um desvio na fração mais fina (Fig. 1), devido ao fato de que as matérias-primas possuem tamanho mínimo de partícula. Ou seja, as distribuições reais apresentarão em D_s um CPFT igual a zero, fato este que não ocorre no modelo de Andreasen.

Na Fig. 1 evidencia-se a possibilidade de se planejar diversas distribuições granulométricas, baseadas em Andreasen, distintas entre si apenas na fração que desvia da curva teórica (no caso o desvio ocorre abaixo de $1 \mu\text{m}$).

Tais desvios, além de não serem previstos pela curva teórica, não podem ser tratados como um trecho da distribuição com coeficiente de Andreasen distinto, visto que CPFT é igual a zero em D_s . No entanto, é possível se calcular o coeficiente angular dos respectivos desvios através de regressão linear.

Assim, mesmo que o procedimento de formulação, baseado em Andreasen, seja executado de forma criteriosa

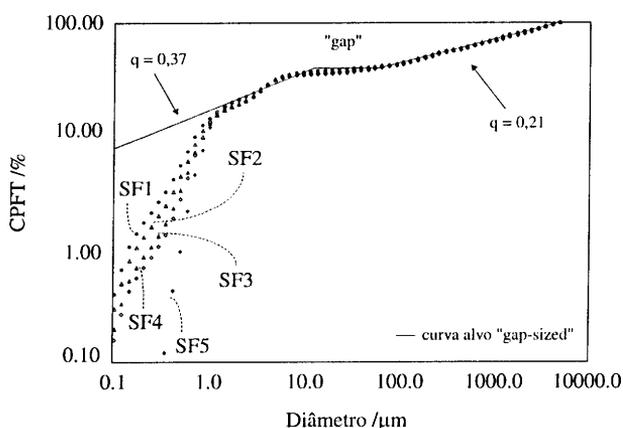


Figura 1. Ilustração da curva alvo "gap-sized", com os respectivos coeficientes de Andreasen, além dos ajustes experimentais obtidos, utilizando-se diferentes quantidades de partículas abaixo de $1 \mu\text{m}$ (composições na Tabela 1).

desde a etapa de caracterização até a de combinação das matérias-primas, faz-se necessário entender a influência que os desvios na fração mais fina possam vir a exercer sobre o comportamento reológico de concretos, sendo este o objetivo principal deste trabalho. Em específico, será avaliado o efeito da distribuição da fração fina sobre a fluidez de concretos refratários auto-escoantes com ultra-baixo teor de cimento.

Materiais e Métodos de Análise

A primeira etapa do trabalho consistiu em formular cinco composições de concretos refratários, distintas entre si apenas na fração fina (abaixo de $1 \mu\text{m}$). Para tanto utilizou-se a metodologia de formulação proposta por Pileggi *et al.*^{1,2} que engloba desde a caracterização até a combinação das matérias-primas selecionadas em função de uma curva alvo determinada, no caso, a distribuição "gap-sized" apresentada na Fig. 1.

As matérias-primas utilizadas, aluminas eletrofundidas marrom, aluminas calcinadas, cimento de aluminato de cálcio e microssilica, tiveram suas distribuições granulométricas analisadas, através de peneiramento em uma série completa de peneiras (*mesh*), entre as malhas 4 a 325, para as frações mais grossas. Para as partículas mais finas, utilizou-se a técnica de sedimentação analisada por absorção de raios-x (sedígrafo modelo 5000 - Micromeritics). Foram ainda determinadas suas áreas superficiais específicas pela técnica BET (ASAP 2000 - Micromeritics), além de suas densidades aparentes, através de picnometria de hélio (Ultracycrometer 1000 - Quantachrome).

As cinco composições resultantes após a combinação das matérias-primas estão representadas graficamente na Fig. 1 e descritas na Tabela 1, onde é possível verificar a necessidade de se alterarem os teores de todas as matérias-primas para obtenção dos distintos ajustes abaixo de $1 \mu\text{m}$. A substituição simples e direta de uma matéria-prima mais grossa por outra mais fina não permitiria obter tamanha precisão na distinção entre as composições. Ou seja, para se fixar, com confiança, a variável em análise, é necessário a utilização de uma metodologia, que permita manipular simultaneamente diversas matérias-primas durante o processo de formulação.

A segunda etapa consistiu no processamento e caracterização das cinco composições, a qual ocorreu de maneira única, abaixo descrita:

- **Pesagem dos componentes:** (1) matérias-primas; (2) aditivos (sólidos). Foi utilizada a combinação de aditivos determinada na dissertação de mestrado de R.G. Pileggi² (0,03% em peso de polimetacrilato de sódio, 0,03% tripolifosfato de sódio, 0,07% ácido cítrico e 0,004 % bicarbonato de sódio); (3) mínima quantidade de água filtrada ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) necessária à mistura das composições;

Tabela 1. Composições elaboradas através da metodologia de formulação de Pileggi *et al.*^{1,2}; área superficial específica (SSA) e densidade aparente (D.A.) das matérias-primas.

Matéria-Prima		Composições (% em peso)					SSA (m ² /g)	D.A. (g/cm ³)
		SF1	SF2	SF3	SF4	SF5		
Microssílica	971-D	7.97	5.89	3.88	3.00	0.00	22.07	2.28
Alumina	A-1000 SG	7.37	11.42	15.35	20.10	24.94	8.58	3.91
	A-3000 FL	19.24	18.44	17.67	12.64	12.15	2.73	3.97
CAC	CA 25 R	1.52	1.50	1.48	1.50	1.52	7.88	3.14
AEM	60/F	8.01	7.89	7.68	7.24	5.06	0.10	3.96
	40/F	8.15	8.56	7.51	9.29	12.04	0.06	3.93
	8/F	12.86	11.62	12.50	7.27	7.11	0.03	3.98
	20/40	1.06	4.20	4.14	6.19	6.05	0.02	3.95
	10/36	13.75	9.39	8.23	5.13	5.11	0.04	3.93
	8/20	1.06	2.35	3.09	7.19	4.02	0.03	3.93
	4/10	19.00	18.73	18.47	20.46	22.00	0.02	3.92

Matérias-primas: microssílica 971-D (Elken); aluminas calcinadas A-1000 SG e A-3000 FL (Alcoa); cimento de aluminato de cálcio CA25R (Alcoa); aluminas eletrofundidas marrom (Alcoa).

Tabela 2. Área superficial específica (SSA), densidade teórica após cura (D.T.), consumo de água em peso e volume, resistência à flexão em 3 pontos (σ) para corpos de prova curados e secos e coeficiente angular (CRL), calculado através de regressão linear, para a fração abaixo de 1 μ m.

Composição	SSA	D.T.	% Água	% Água	σ (MPa)		CRL
	(m ² /g)	(g/cm ³)	(% peso)	(% vol.)	média	desvio	
SF1	3.06	3.75	5.70	17.46	4.45	0.23	1.51
SF2	2.93	3.81	5.50	17.15	5.17	0.49	1.61
SF3	2.80	3.87	5.50	17.35	4.87	0.14	1.76
SF4	2.88	3.89	5.50	17.42	4.73	0.23	1.86
SF5	2.62	3.99	5.50	17.71	3.39	0.22	4.36

- Mistura em batedor planetário (4 a 6 min);
- Moldagem de 4 corpos de prova (160x38x38 mm³) para cada composição;
- Ensaio da fluidez inicial e em função do tempo (*free-flow* e *flow-15*; mesa de fluidez - diâmetro inferior de cone = 100 mm);
- Cura dos corpos de prova em ambiente úmido (24 h);
- Secagem dos corpos de prova a 110 °C (24 h);
- Medida da resistência à flexão em 3 pontos a temperatura ambiente (ASTM t-399, máquina universal de ensaios MTS - 810).

Para complementar a metodologia de análise, foram calculados os coeficientes angulares, através de regressão linear, da fração fina abaixo de 1,0 μ m, além da área superficial específica e da densidade teórica para cada uma das cinco composições elaboradas.

Resultados e Discussões

De forma genérica, a utilização de teores diferentes de microssílica (0 a 7,97% em peso), em substituição às aluminas, permitiu a obtenção dos cinco ajustes granulométricos, distintos entre si apenas para a fração abaixo de 1 μ m (Fig. 1 e Tabela 1). Desta forma foi estabelecido o desvio, que as distribuições reais necessariamente apresentam em relação ao modelo de Andreasen.

Uma vez que a microssílica difere das demais matérias-primas, possuindo densidade aparente significativamente inferior e área superficial bastante elevada, é de se esperar que as cinco composições planejadas também apresentem distinções quanto a estas propriedades, fato este que se observa na prática (Tabela 2). Quanto maior o teor de microssílica, maior a área superficial e menor a densidade teórica, após cura da composição.

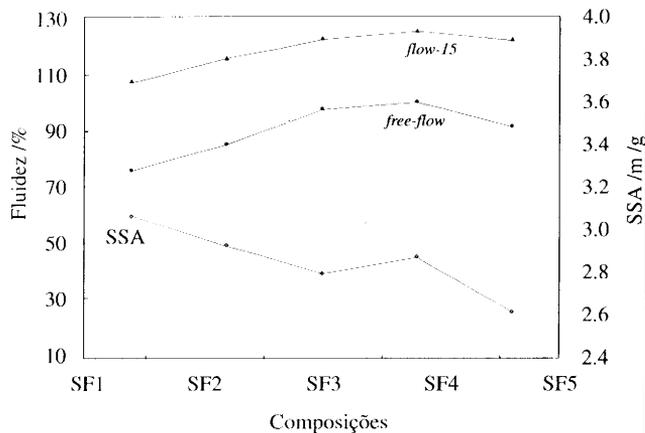


Figura 2. Valores de fluidez inicial (*free-flow* e *flow-15*) e de área superficial específica (SSA) das composições.

A primeira verificação da importância da distribuição granulométrica da fração fina diz respeito ao mínimo consumo volumétrico de água (Tabela 2) necessário para mistura das composições. Este é resultante de um balanço entre o máximo preenchimento dos vazios por partículas cada vez mais finas e um excessivo acréscimo de área superficial decorrente destas. No caso em estudo, a composição SF5, isenta de microssilica, com menor área superficial e, provavelmente, maior quantidade de vazios, necessitou um mínimo de 17,71% em volume de água para mistura, enquanto SF1, com área superficial bastante superior, requisiu 17,46%. Ou seja, a água é utilizada para preencher os vazios deixados pela microssilica. Em contrapartida, a área superficial em excesso pode aumentar o consumo volumétrico de água, por requisitar maior quantidade da mesma para recobrimento da superfície das partículas. Tal fato se verifica, por exemplo, quando da comparação entre as composições SF1 (3,06 m²/g) e SF2 (2,93 m²/g), sendo que esta última necessitou um mínimo de 17,15% de água para mistura.

Assim, as composições com teores intermediários de microssilica, SF3 (2,80 m²/g) e SF4 (2,88 m²/g), surgem como as de melhor balanço área superficial/preenchimento de vazios, justificando o fato de terem sido as que necessitaram menores teores de água para mistura, 16,03% e 16,09% respectivamente.

Além de exercer influência sobre o consumo de água, a distribuição granulométrica da fração fina também afeta a fluidez inicial (após mistura - t = 0) das composições de concreto, como se verifica na Fig. 2.

Uma análise criteriosa destes resultados permite verificar que o balanço área superficial/preenchimento de vazios também se manifesta como determinante da fluidez inicial dos concretos. Ou seja, apesar das composições, SF1 com elevada área superficial e SF5 com maior teor de vazios, terem sido processadas com maior teor volumétrico de água que as demais, tal fato não se traduz em acréscimo de

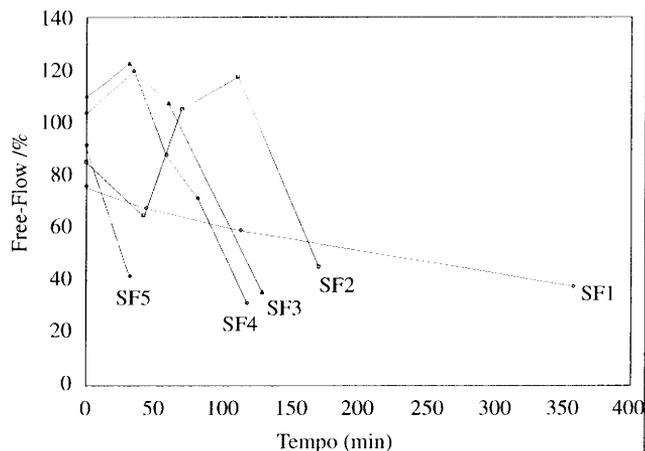


Figura 3. Fluidez (*free-flow*) ao longo do tempo para as composições estudadas.

fluidez. Para estas, o maior teor de água é consumido no recobrimento das partículas e preenchimento dos vazios, respectivamente. Nas demais composições, balanços equilibrados são encontrados em SF3 e SF4, sendo estas as que manifestam maiores valores de fluidez inicial (*free-flow* 97,50% e 100% respectivamente).

O balanço área superficial/preenchimento de vazios surge como o fator que define o teor de água livre disponível para o afastamento e movimentação das partículas, influenciando tanto o comportamento da fluidez como o consumo de água nos concretos. No entanto, decorre ainda que este deve sempre ser encarado como uma manifestação da natureza física e química das matérias-primas (área superficial, morfologia, dissolução, etc.), combinada à distribuição granulométrica total da composição.

A fluidez das composições também foi acompanhada ao longo do tempo (Fig. 3).

A análise da fluidez ao longo do tempo deve ser baseada nos efeitos de quatro fatores básicos: (1) combinação de matérias-primas; (2) distribuição granulométrica; (3) aditivos; (4) teor volumétrico de água.

Como a combinação de aditivos empregada, considerada eficiente na defloculação e no retardamento da pega², foi a mesma para todas as composições, pode-se atribuir as diferenças de comportamento de fluidez no tempo aos demais fatores. No entanto, conforme Tabela 2, nas composições estudadas não se observou um efeito significativo do teor volumétrico de água sobre o comportamento de fluidez com o tempo. Desta forma a análise fica restrita aos dois primeiros fatores.

Em relação às combinações das matérias-primas empregadas (Tabela 1), os resultados (Fig. 3) mostraram-se coerentes com a literatura, sendo que, quanto maior o teor de microssilica, mais lento o endurecimento das composições, uma vez que a mesma atua como retardador por mecanismo químico² (seqüestro de íons de cálcio).

Ensaio Geral			
Variável	Equação MEDO =	Confiabilidade (R ²)	Limitação
FCA	57,8479 - 0,884068 * FCA	96,3522	TP = 20 N/cm TINT = 2,5 min
FCA TINT	60,7633 - 0,77363 * FCA - 1,36330 * TINT	95,3308	TP = 20 N/cm
FCA TINT	60,1371 - 0,712133 * FCA - 1,95527 * TINT	80	TP = 25 N/cm
FCA TP	60,5937 - 0,559145 * FCA - 0,270225 * TP	68,7396	TINT ≥ 2,5
TINT	60,7 - 2,97857 * TINT	97,3399	FCA = 4 TP = 16
TINT	56,2225 - 1,08714 * TINT	99,9315	TP = 20 FCA = 5
FCA TP TINT TINT + TP	54,5969 - 0,552349 * FCA + 0,196747 P + 2,01567 * TINT - 0,161491 * TINT * TP	61,3907	
Ensaio Específicos de Tinta e Ângulo			
TINT	60,1238 - 2,62029 * TINT	90,0593	
Ângulo	40,9308 + 0,169736 * ângulo	87,7063	
Ângulo	30,0878 + 0,606102 * ângulo - 0,00396696 * ângulo ^ 2	96,5441	

A quantidade de variação para cada fator pode ser observada na tabela, e em todos os casos a influência de cada fator é significativa.

Não existe uma porcentagem de variação produtiva não descrita pelo modelo e, que não pode ser avaliado nem com os dados nem com as experiências realizadas, mas as equações apresentadas acabam justificando 99% da variabilidade, o que indica que uma fonte importante de variação da tonalidade foi localizada.

- Como conclusões pode-se indicar tanto as equações anteriores como as seguintes considerações:
- A distância tela-peça é o parâmetro mais relevante na variação da tonalidade das peças. Um incremento deste valor produz uma diminuição do valor de L.
- O efeito de um incremento na distância tela-peça pode estar motivado por uma menor tensão na tela serigráfica. Estes valores compensam as variações na tonalidade.
- O aumento da viscosidade produz um decréscimo no valor de L.
- Existe um valor do ângulo espátula para o qual as variações ocorridas por este sobre a tonalidade é mínima. Este valor é 76,4°.
- Existe uma relação entre a tensão na tela e a viscosidade da tinta que afeta às variações da tonalidade impressa.

Bibliografia

1. Amorós, J.L.; Beltrán, V.; Blasco, A.; Enrique, J.E.; Escardino, A.; Negre, F. "Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos". AICE. Patrocinado por IMPIVA, Ministerio Industria, Comercio y Turismo y la Subdirección General de Industrias de la Construcción.
2. Corma, P.; Dávila, J.F.; QPT-Consulting. "Evaluación de los costes de no-calidad del sector español de pavimentos y revestimientos cerámicos". Qualicer 96.
3. Corma, P. (QPT-Consulting). "Aplicaciones del diseño de experimentos en la producción cerámica". **Cerámica Información**.
4. Coudray Mark, A. "Screen printing with elevated tensio in polyester mesh". **Screen Printing Mayo** 1989. Pg. 64-116.
5. Coudray Mark, A. "Interpreting Image Moire: Funding the Source Before You go to press", Part 2. Pages. 44-48. **Screen Printing April** 96.
6. Floyd, R.; Steinberg, L. "An adaptative Algorithm for Spatial GrayScale" In Society for Information Display 1975, **Symp. Digest of Technical Pap.**, 1975, pg 36.
7. Peñalver J.; Mart, V.; Portolés, J.; Negre, P.; Barba, A.; Giménez, S.; Monfort, E. "Estudio de las variables de control de la aplicación serigráfica y su influencia sobre la dispersión de tonalidades en baldosas". Pg. 323. **Qualicer**, Marzo 1996.
8. Peris-Fajarnés, G.; Alcañiz, M. Patente. "Método de cálculo de la resolución de tramado óptima con Difusión o Ditering que maximiza fa eficacia y la definición en la insolación a nivel de punto y minimiza la pérdida de puntos". Registrada. P9600915 con fecha 23/04/96.
9. Peyskens, A. "Parámetros referentes a la fabricación serigráfica que afectan a la calidad de impresión". **En serigrafia**, Marzo/Abril 1992.