

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TACIANA MARINA REIS ALVES

POTENCIAL REFRACTÁRIO DE CONCRETOS GEOPOLIMÉRICOS

Belo Horizonte

2013

TACIANA MARINA REIS ALVES

POTENCIAL REFRACTÁRIO DE CONCRETOS GEOPOLIMÉRICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de graduação de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges

Belo Horizonte

2013

TACIANA MARINA REIS ALVES

POTENCIAL REFRACTÁRIO DE CONCRETOS GEOPOLIMÉRICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de graduação de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 29/08/2013

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges – Orientador

Professor Dr. Conrado de Souza Rodrigues

Professor Dr. Sidney Nicodemos da Silva

RESUMO

Refratários são produtos cerâmicos naturais ou artificiais, conformados ou não e resistentes a altas temperaturas, retendo sua forma física e identidade química, além de possuírem temperaturas de fusão superiores a 1500°C. Geopolímeros são polímeros inorgânicos obtidos através da polimerização (ativação alcalina) a baixas temperaturas de matérias primas naturais de origem geológica que possuem em sua composição química quantidades elevadas de aluminossilicatos. O objetivo central deste trabalho foi avaliar o potencial dos geopolímeros como matriz alternativa na produção de concretos refratários de menor custo e menor energia de processamento. Para tal, utilizaram-se de dois concretos refratários de referência à base de cimento de aluminato de cálcio (CAC), o primeiro contendo um agregado de chamote rosa (aluminossilicato) e o segundo contendo agregado refratário reciclado de panela de aço (AMC). Dois novos refratários foram produzidos, ambos com uma mesma matriz geopolimérica e cada um com um dos dois agregados propostos (chamote e AMC). Os quatro refratários (dois tradicionais e dois alternativos de geopolímeros) foram caracterizados em estado fresco (fluência e tempo de pega) e em estado endurecido (densidade e porosidade aparente, variação do módulo de elasticidade, resistência a flexão e a compressão em temperatura ambiente, resistência a abrasão, resistência ao choque térmico e variação dimensional permanente) após a cura dos concretos confeccionados e também após a submissão destes a três temperaturas de queima pré-estabelecidas (300°C, 600°C e 1000°C durante 5 horas). Os resultados indicaram que a matriz geopolimérica melhora a resistência a abrasão do concreto refratário. Além disso, quando combinado com o chamote rosa, forma um concreto refratário com resistência mecânica a frio elevada, mesmo quando submetido a temperaturas de teste de 1000°C. Entretanto, sua aplicação esbarra em dois problemas fundamentais: o primeiro deles está relacionado à trabalhabilidade da massa de concreto, que é muito plástica e de baixa fluidez; o segundo diz respeito à elevada contração (linear e volumétrica) e perda de massa que o concreto contendo geopolímero sofreu em todas as queimas.

Palavras-chaves: aluminossilicatos, cerâmicos, geopolímeros, refratários

ABSTRACT

Refractories are natural or artificial ceramic products which may be, conformable or not. They must be resistant to high temperatures while retaining its physical and chemical properties. Besides, refractory materials have melting temperatures greater than 1500°C. Geopolymers are inorganic polymers obtained by a low temperature polymerization (alkali activation) of natural or artificial aluminosilicates. The main objective of this study was to evaluate the potentiality of geopolymers as alternative matrices in the castable refractory manufacturing, thus reducing costs and production energy. Two castable refractories formulation were used as reference, based on calcium aluminate cement (CAC); the first contained an aggregate called red chamotte (aluminosilicate) and the second contained a recycled refractory aggregate from steel pot (AMC). Two other refractories were produced by replacing the CAC matrix with a geopolymer one, each employing one of the aggregates proposed. The four refractories (two traditional and two alternatives with geopolymer) were characterized in the fresh state (consistency and setting time) and in the hardened state (bulk density and apparent porosity, the elastic modulus's variation, cold flexural strength and cold crushing strength, abrasion resistance, thermal shock resistance and permanent dimensional change). The same hardened state properties were assessed after the refractory samples were also subjected to three pre-set firing temperatures: 300 ° C, 600 ° C and 1000 °C for 5 hours. The results indicated that the geopolymer improves the abrasion resistance of the castable refractories. In addition, when combined with the red chamotte, it forms a castable refractory with high cold mechanical strength, even when subjected to test temperatures of the order of 1000 °C. However, there are two fundamental problems concerning their application: the first one is related to the workability of the fresh geopolymer concrete, which proved to have a very poor flowability. The other problem is related to the high shrinkage (linear and volumetric) and weight loss geopolymers refractories after all firing regimes.

Keywords: aluminosilicates, ceramics, geopolymers, castable refractories

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Modelo conceitual das reações de geopolimerização.	9
Figura 2 Malhas tridimensionais de geopolímeros.	11
Figura 3 Corpos de prova prismáticos 40x40x160mm.	16
Figura 4 Corpos de prova prismáticos 110x110x20mm.	17
Figura 5 Distribuição de poros abertos e fechados no material refratário.	20
Figura 6 Ensaios de resistência mecânica.	22
Figura 7 Teste de ultrassom em refratários;	23
Figura 8 Resistência ao choque térmico com resfriamento ao ar em placas refrigeradas.	24
Figura 9 Equipamento para ensaio de resistência a abrasão.	24
Figura 10 Ensaio de fluência vibrada.	28
Figura 11 Aspecto viscoso de concreto com geopolímero.	28
Figura 12 Densidade aparente após cura e após queimas.	29
Figura 13 Porosidade aparente após cura e após queimas.	30
Figura 14 Concreto Geop.1 expandido após cura a 45°C.	31
Figura 15 Módulo de elasticidade.	32
Figura 16 Resistência a compressão temperatura ambiente.	33
Figura 17 Resistência a flexão a temperatura ambiente.	34
Figura 18 Variação linear.	35
Figura 19 Variação volumétrica.	36
Figura 20 Variação de massa.	36
Figura 21 Resistência ao choque térmico medida por queda do módulo elástico.	38
Figura 22 Resistência a abrasão medida por volume perdido (cm ³).	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Divisão dos refratários segundo seu comportamento químico	6
Tabela 2 Comparativo entre geopolímeros e refratários	13
Tabela 3 Formulações estudadas	15
Tabela 4 Caracterização dos agregados (Magnesita S.A.).....	26
Tabela 5 Densidade e porosidade dos agregados (Magnesita S.A.).....	26
Tabela 6 Caracterização do caulim e da escória de alto forno	27
Tabela 7 Propriedades reológicas	27

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 A indústria de refratários.....	2
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Considerações gerais sobre refratários	5
3.1.1 Concretos refratários	7
3.2 Considerações gerais sobre geopolímeros	8
3.3 Potencial refratário de concretos geopoliméricos.....	12
4 METODOLOGIA	14
4.1 Definição, classificação e caracterização dos agregados refratários	14
4.2 Matrizes: cimento aluminoso e geopolimérico	14
4.3 Confeção dos concretos refratários.....	15
4.4 Processo de cura.....	18
4.5 Caracterização dos concretos	18
4.5.1 Caracterização no estado fresco.....	18
4.5.2 Propriedades físicas (estado endurecido)	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Caracterização das matérias primas utilizadas	26
5.2 Propriedades reológicas	27
5.3 Propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas.....	29
5.3.1 Densidade aparente e porosidade aparente.....	29
5.3.2 Módulo elástico.....	31
5.3.3 Resistência a compressão e resistência a flexão em temperatura ambiente	32
5.3.4 Variação dimensional permanente	34
5.3.5 Resistência ao choque Térmico	37
5.3.6 Resistência a abrasão.....	38

6 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

O processo industrial de fabricação de cimento Portland tradicional tornou-se alvo de críticas de ambientalistas uma vez que sua produção é acompanhada de grandes emissões de dióxido de carbono na atmosfera e elevado consumo de energia e combustível (SIGNORETTI, 2008). O fato é que os processos de queima das matérias primas (clinquerização) necessárias à fabricação de cimento Portland atingem temperaturas de aproximadamente 1.470°C, além de ser realizado sob condições oxidantes. Estima-se que para cada tonelada de cimento Portland produzido é liberado na atmosfera cerca de uma tonelada de 0,8 toneladas de dióxido de carbono, cerca de 5% das emissões totais de gases do efeito estufa. De acordo com este índice, a indústria de cimento está em terceiro lugar no ranking de atividades poluentes, ficando atrás da indústria de energia e da poluição por meios de transportes (SIGNORETTI, 2008).

Alternativas ao cimento Portland vêm sendo estudadas por cientistas em todo mundo, sendo uma destas a ativação alcalina de materiais a base de aluminossilicatos como é o caso das escórias de alto forno. Esse processo de ativação vem sendo realizado com sucesso desde a década de 40, tendo sido bastante desenvolvido na antiga União Soviética (hoje Ucrânia) pelos pesquisadores Glukowsky e Krivenko. Já na década de 1980 o pesquisador francês Joseph Davidovits, patenteou pela primeira vez os chamados geopolímeros ou polissialatos (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007), através de uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos cauliníticos ou lateríticos com cal ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$). Esse processo é semelhante aos realizados pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de cimentos antigos.

A produção dos geopolímeros é realizada em baixas temperaturas (até 80°C), requerendo em média 90% menos energia do que é gasto na produção do cimento Portland, além gerar baixas emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Estes materiais permitem a inclusão, parcial ou quase total de um grande número de resíduos inorgânicos ricos em alumina e sílica. Destaca-se também a capacidade dos geopolímeros de desenvolver propriedades tixotrópicas, elevada resistência mecânica, resistência química, resistência a choques térmicos e ao calor, dureza

superficial e durabilidade, bem como liberação para uso após 4 horas para concretos de até 20MPa (TEIXEIRA PINTO, 2002).

Dentre as razões pelas quais geopolímeros ainda não são largamente utilizados em todo o mundo, podem-se citar:

- (i) O processo de ativação é diferente para cada tipo de material utilizado. Sendo assim, a ativação de escórias, metacaulinita, cinza volante requerem diferentes estudos;
- (ii) A falta de documentos normativos que regulam a sua aplicação;
- (iii) A solução utilizada para ativação é bem viscosa e torna o material endurecido de difícil compactação, resultando em um concreto susceptível a maior porosidade e permeabilidade.

1.1 A indústria de refratários

No ano de 2009, o Ministério de Minas e Energia divulgou o Relatório 71, que constatava que a utilização de materiais refratários representa um segmento estratégico de destacada importância, porque todos os processos industriais que utilizam calor dependem diretamente dos refratários, em especial a indústria de base. A indústria de refratários no Brasil é bastante consolidada, sendo que os três maiores representantes detêm 75% do mercado (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009).

No ano de 2008 a produção de refratários no Brasil alcançou 543 mil toneladas, porém em 2009 esta produção teve demasiada queda, sendo que a partir do ano seguinte procedeu-se uma lenta recuperação do setor. Esse fato evidencia a vocação do Brasil como fornecedor de refratários, o que ocorre devido à ampla variedade e disponibilidade de insumos minerais para produção, além um pátio fabril bem estabelecido e eficiente (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009).

O consumo energético decorrente da utilização de hidrocarbonetos como óleo e gás natural normalmente vinculados aos processos de queima, seja para o beneficiamento de matérias primas ou na manufatura de produtos acabados, representa fator relevante no custo de transformação de plantas de refratários. Considerando somente os processos de produção de

refratários que demandam tratamento térmico, a faixa de valores indicativos para o consumo de energia pela queima de combustíveis fósseis se encontra na faixa de 600 a 800 Mcal/t, (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009).

Paralelamente, o consumo de energia elétrica na indústria refratária está basicamente associado aos processos que envolvem o uso de equipamentos pesados, como moinhos, misturadores e prensas. Os valores típicos de consumo se encontram na faixa entre 150 e 200 kWh por tonelada de refratário produzida. É importante destacar que algumas matérias-primas amplamente utilizadas na indústria de refratários, como as magnésias e aluminas eletrofundidas, consomem em seu processamento elevadas taxas de energia, sendo este consumo energético não incluso no valor de referência anteriormente citado (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009).

Analisando pela quantidade de refratário produzida anualmente e focando na preservação ambiental, a aplicação de novos materiais na composição dos refratários ou como refratários poderia resultar em um menor consumo de energia e emissão de gases poluentes. Haja visto que as matrizes geopoliméricas são confeccionadas à baixa temperatura, sem a etapa de queima inerente à produção dos refratários silico-aluminosos, é de se esperar que a utilização de geopolímeros em sua composição pode torná-los mais ambientalmente favoráveis. Portanto, este trabalho se justifica na medida em que promove o estudo de geopolímeros como materiais alternativos para produção de refratários, contribuindo para a redução do consumo energético na produção destes materiais e para um menor impacto ambiental gerado pela produção destes materiais.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho de conclusão de curso é avaliar a viabilidade técnica do emprego de geopolímeros como matéria prima na fabricação de refratários.

Como objetivos específicos, buscam-se:

- Realizar um levantamento bibliográfico sobre refratários e geopolímeros focando nas propriedades térmicas deste último;
- Confeccionar em laboratório concretos refratários convencionais (à base de cimento aluminoso - CAC) e alternativos com matriz geopolimérica. Avaliar seu comportamento reológico e propriedades no estado endurecido.
- Avaliar o efeito de dois tipos distintos de agregados (chamote e reciclado de panela de aço) nas propriedades dos concretos confeccionados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações gerais sobre refratários

Segundo Cannio e Hanusková (2010), e conforme a Norma NBR 8826 (ABNT, 1997), refratários são produtos cerâmicos que podem ser naturais ou artificiais, conformados ou não. Geralmente são não-metálicos e resistem a altas temperaturas retendo sua forma física e identidade química, além de possuírem temperaturas de fusão superiores a 1500°C. Além de elevada resistência ao calor, um refratário deve possuir outras importantes propriedades, sendo elas:

- elevada resistência mecânica a frio e em altas temperaturas;
- porosidade adequada ao tipo de aplicação;
- resistência às mudanças bruscas de temperatura;
- ser inerte quando exposto a substâncias as quais venham a ter contato;
- boa resistência à erosão e abrasão de agentes físicos diversos;
- condutibilidade térmica alta ou baixa, de acordo com a necessidade do processo;
- baixo coeficiente de dilatação térmica.

Dependendo das condições de operação às quais serão submetidos, é possível que não haja no mercado um refratário que se encaixe de modo 100% eficiente, haja visto que os materiais disponíveis não possuem as propriedades desejadas às demandas de trabalho. Sendo assim, torna-se necessário uma análise criteriosa para a seleção de um material refratário adequado a cada aplicação.

Para se desenvolver um refratário, é necessário conhecer e classificar sua matéria prima principal, sendo essa classificação conhecida como comportamento químico. Callister (2002) e Cannio e Hanusková (2010) dividiram refratários em três categorias, conforme mostrado na tabela 1 e descrito a seguir:

- Refratário ácido: possui baixa resistência química a agentes básicos, sendo sua utilização mais indicada em processos industriais nos quais ocorrem formação de escória ácida. São comumente empregados em câmaras de destilação (CANNIO e HANUSKOVÁ, 2010).

- Refratário básico: de maneira análoga aos refratários ácidos, resistem bem a escórias básicas e a corrosão por metais, sendo os mais comumente utilizados compostos por óxido de magnésio.

- Refratário neutro: este tipo de refratário é inerte a escórias básicas e ácidas. São em sua maioria crômicos ou à base de carbono, tendo elevada resistência ao calor, porém sofrendo queima (degradação), em atmosfera oxidante.

Tabela 1 Divisão dos refratários segundo seu comportamento químico

Refratário	Composição
Ácidos	Silicosos ou de sílica
	Sílico-aluminosos ou de sílica-alumina
Básicos	Magnesianos ou de magnésia
	Magnésiano-cromíticos ou de magnésia-cromita
	Cromomagnesianos ou de cromita-magnésia
	Dolomíticos ou de dolomita
Neutros	De magnésia-Carbono
	Aluminosos ou de alumina
	De alumina-carbono
	De alumina-carbeto de silício-carbono, de silício carbono
Neutros	Aluminosos-cromíticos ou de alumina-cromita
	Cromíticos ou de cromita
	De carbono
	Grafíticos ou de grafita

Fonte: Produzida pelo autor

Na indústria de refratários existe uma notável variedade de produtos, cuja classificação nem sempre é tão fácil. Além da natureza química, também é possível classificá-los quanto a sua estrutura e seus aspectos morfológicos.

Segundo a NBR 10237 (1993), os materiais refratários são classificados de acordo com os seguintes critérios: forma, processo de fabricação, processo de conformação, natureza química e mineralógica dos constituintes e grau de porosidade. Quanto à forma física final, os refratários são classificados como:

- Conformados:
 - formatos padronizados como arco, cunha, paralelos, radiais;
 - formatos especiais.
- Não conformados, massas plásticas e massas de projeção:
 - argamassas;
 - concretos densos e isolantes;
 - massas de socar.

A mesma norma NBR 10237 (1993) também classifica os refratários quanto ao processo de fabricação, sendo esta classificação especificada a seguir:

- Conformados: Queimados; impregnados; quimicamente ligados; eletrofundidos; ligados (curados ou não) a piche, a alcatrão ou a resinas;
- Não conformados: pega hidráulica; Pega a quente ou cerâmica; pega ao ar; pega química.

3.1.1 Concretos refratários

Partindo das classificações apresentadas no item anterior deste trabalho e com base na norma NBR 8826 (1997), os concretos refratários podem ser definidos como:

“Um produto refratário não-conformado de pega hidráulica. Consiste na mistura de um ou mais agregados refratários de granulometrias adequadas com um cimento

refratário que funciona como ligante. Pode conter ainda aditivos e componentes não cerâmicos [...]” (NBR 8826, 1997).

Segundo Santos (2008), os materiais utilizados na confecção de concretos refratários devem apresentar propriedades tais como resistência mecânica a altas temperaturas e características refratárias, já que estes possuem influencia direta sobre o produto final e seu desempenho para garantir que o concreto seja capaz de trabalhar na temperatura máxima de serviço.

O concreto refratário possui microestrutura complexa, composta por uma matriz constituída de grãos de baixíssima granulometria (agregados), aglomerantes e ligantes (SANTOS, 2008). É comum a utilização de cimento aluminoso ou de aluminato de cálcio como ligantes juntamente com a adição de água em função da quantidade em massa do ligante (cimento).

Ainda segundo Santos (2008),

“É necessário destacar que, durante a seleção dos materiais a serem utilizados para a produção de um concreto refratário, devem ser analisadas as compatibilidades química e física destes materiais entre si e com a substância que estará em contato direto com o concreto (SANTOS, 2008)”.

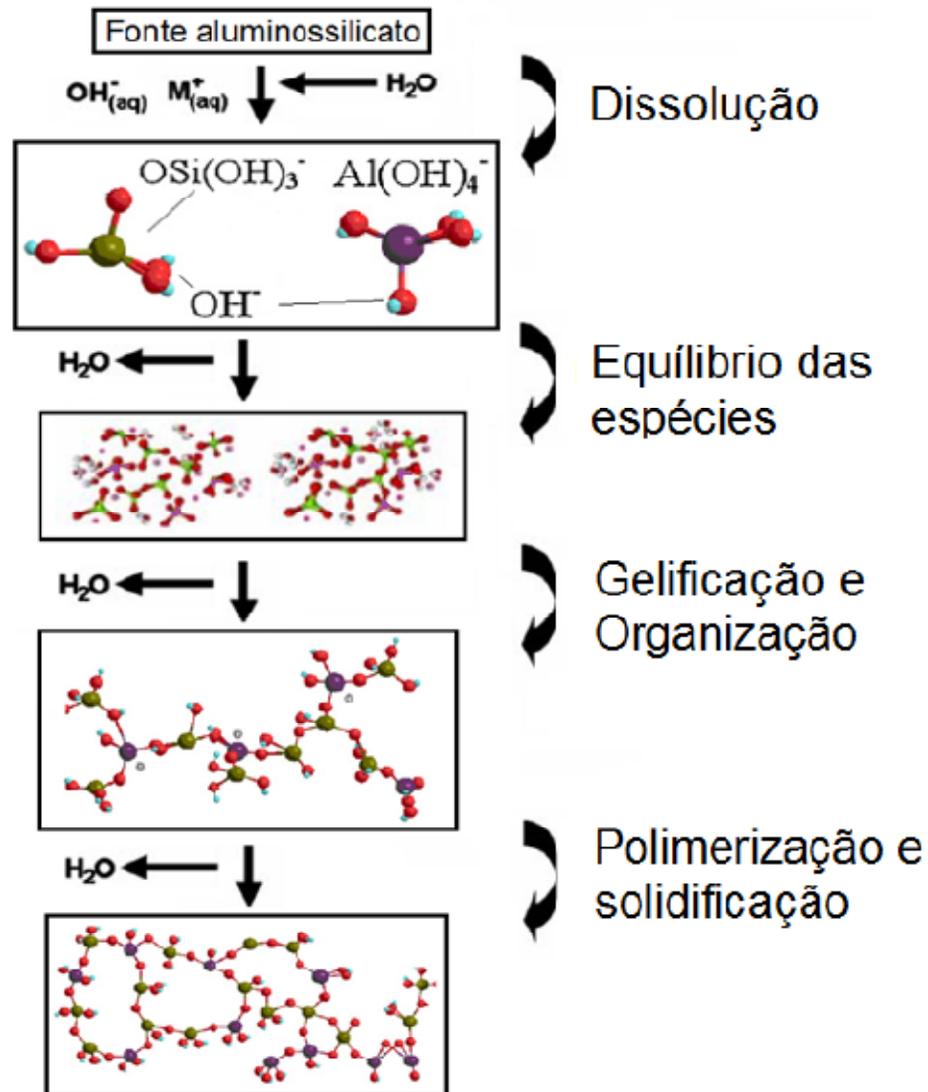
3.2 Considerações gerais sobre geopolímeros

Segundo Teixeira-Pinto (2002) geopolímeros são polímeros inorgânicos obtidos através da polimerização de matérias primas naturais de origem geológica que possuem em sua composição química quantidades elevadas de aluminossilicatos. A polimerização é realizada em condições altamente alcalinas e envolve a reação química dos minerais Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O como descrito na equação (1) que se segue.



Nesta equação a letra “M” representa o elemento alcalino, “z” tem como 1, 2 ou 3 seus possíveis valores e “n” é o grau de polimerização. Um modelo conceitual das reações de geopolimerização pode ser visto na figura 1.

Figura 1 Modelo conceitual das reações de geopolimerização.



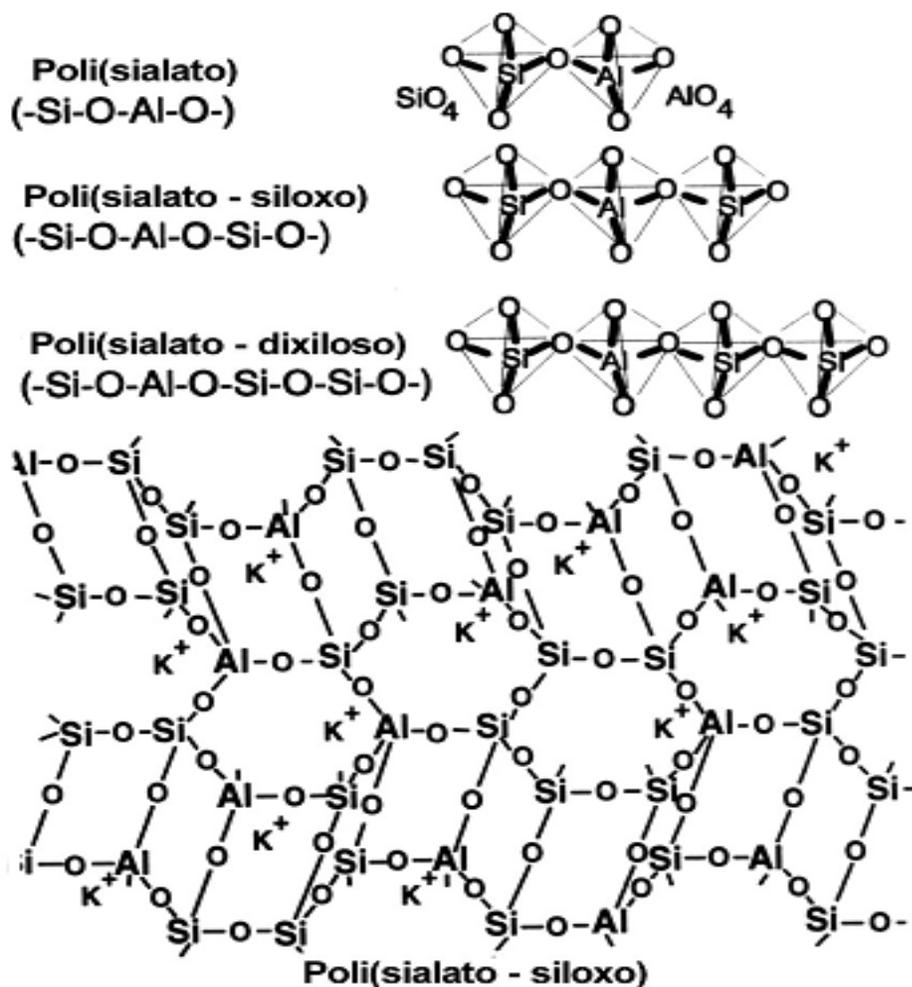
Fonte: MELO, 2011.

O processo de geopolimerização inicia-se com série complexa de reações de dissolução da fonte de aluminossilicato devido ao alto pH da solução ativadora seguida de precipitação. Forma-se uma solução aquosa supersaturada de aluminatos e silicatos. Posteriormente ocorre a formação do gel, que é seguida da reorganização e polimerização dos compostos. Obtém-se então um produto que pode ser considerado uma rocha sintética cuja estrutura contém uma rede tridimensional amorfa de átomos de silício e alumínio (PROVIS, 2012.).

A produção de geopolímeros baseia-se em parâmetros de relações molares entre os compostos que o constituem que são advindos dos precursores e dos ativadores, sendo estes: $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]$; $[\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2]$; $[\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}]$; $[\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3]$. Além desses parâmetros também são observados a relação solução/sólidos (S/B) da mistura e o momento de sílica ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$).

Davidovits (1981), afirma que os geopolímeros apresentam uma malha tridimensional na qual átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os átomos de oxigênio (figura 2).

Figura 2 Malhas tridimensionais de geopolímeros.



Fonte: DAVIDOVITS, 1981

O alumínio (Al^{3+}) e o silício (Si^{4+}) estão ligados cada um a quatro átomos de oxigênio nos vértices de um tetraedro imaginário, o que significa que ambos possuem coordenação quatro com o oxigênio (O^{2-}), ou seja, gera-se um déficit de carga (5^- no alumínio e 4^- no silício) que tem de ser compensado com cátions do tipo Na^+ , K^+ , Mg^+ ou Ca^+ para se alcançar equilíbrio elétrico na matriz (TEIXEIRA-PINTO, 2002).

O processo de geopolimerização bem como a malha tridimensional dos geopolímeros, faz com que esses materiais desenvolvam propriedades mecânicas semelhantes (ou até superiores) aos materiais confeccionados com cimento Portland, mas com considerável redução nas emissões de CO_2 . Portanto, os geopolímeros são materiais interessantes por serem de baixo impacto ambiental, o que contribui para o desenvolvimento sustentável.

Geopolímeros possuem além das altas resistências iniciais, resistências às altas temperaturas, ao choque térmico, à corrosão química e à abrasão. Pode acrescentar como outra característica relevante o fato de que apesar de serem à base de água, os produtos de reação não são hidratos cálcicos como nos cimentos convencionais. Conseqüentemente ocorre a formação de uma matriz amorfa, porém quimicamente estável. Dessa forma, o produto obtido possui excelente durabilidade, não sofrendo os processos intensos de degradação que são observados nas estruturas realizadas com cimento convencional (GEO-POL, s.d.).

3.3 Potencial refratário de concretos geopoliméricos

Nos últimos anos, a classe dos concretos refratários aluminosos vem apresentando um grande desenvolvimento tecnológico estimulado pelas melhores propriedades que apresentam em relação aos produtos convencionais (GEROTTO, 2000). Porém, uma abordagem pouco explorada é a utilização dos geopolímeros (ricos em alumino-silicatos) como refratários processados a baixa temperatura.

É desejável a um refratário que este possua como característica de maior relevância a resistência às altas temperaturas (por definição, a sua temperatura de fusão deve ser superior a 1500°C). Além desta, é necessário ao refratário ter baixo coeficiente de dilatação térmica, alta resistência à compressão, impactos, saltos térmicos, e não devem reagir com as substâncias as quais venham a ter contato (CANNIO e HANUSKOVÁ, 2010).

Sendo assim, ao se fazer uma análise das principais características dos geopolímeros, observa-se que estes materiais possuem algumas das características desejáveis a um refratário, o que pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2 Comparativo entre geopolímeros e refratários.

Geopolímeros	Refratários
Boa estabilidade volumétrica	Boa estabilidade dimensional
Durabilidade: possui resistência a ataques de ácidos	Boa estabilidade química e mecânica
Elevada resistência ao fogo: conseguem resistir a temperaturas de 1000° C a 1200° C sem perder características funcionais (ALEEM E ARUMAIRAJ, 2012)	Alta refratariedade, capacidade de suportar altas temperaturas sem deformar (acima de 1100°C). Estabilidade ao choque térmico (CANNIO e HANUSKOVÀ, 2010).
Baixa condutividade térmica (ALEEM E ARUMAIRAJ, 2012)	Baixa condutividade térmica

Fonte: Produzida pelo autor

Sabe-se que a produção de materiais refratários depende de queima e sinterização do material a altas temperaturas, o que acaba resultando em alto custo energético. Estudos preliminares já constataram que as matrizes geopoliméricas suportam facilmente a choques térmicos até 500°C. Porém, acredita-se que se as formulações forem bem ajustadas, os geopolímeros podem ser utilizados como materiais refratários de baixo custo para aplicação em situações de serviço específicas, como por exemplo, em zonas de temperaturas menos elevadas (até 1000°C).

A avaliação do potencial refratário dos geopolímeros passa por uma análise criteriosa das formulações já estudadas no CEFET-MG (BORGES, et. al., 2011) desde 2010, e adaptações para que sejam utilizados agregados especiais que resistam a altas temperaturas. Normas específicas de materiais refratários serão empregadas para que se projete um material apto a desempenhar as funções exigidas por refratários na indústria.

4 METODOLOGIA

4.1 Definição, classificação e caracterização dos agregados refratários

A definição dos agregados refratários utilizados neste trabalho foi oriunda de discussões com pesquisadores da empresa Magnesita S.A., ficando estabelecida a utilização de dois agregados: o chamote rosa e o AMC.

O chamote rosa é uma argila aglomerada com aproximadamente 47% de alumina calcinada a uma temperatura suficiente para garantir ausência de transformações minerais e físicas significativas. Apresenta maior estabilidade durante a queima e operação, é um material de baixo custo, além de ser altamente disponível.

AMC é a sigla designada para refratários compostos por alumina, magnésia e carbono, sendo o maior teor o de alumina e o menor de carbono. Estes refratários foram usados em painéis de aço de clientes da Magnesita S.A. e retornaram a empresa para serem novamente transformados em grãos, visando sua aplicação como material reciclado.

Uma vez definidos quais os agregados utilizados, estes foram cedidos pela empresa para utilização nos testes descritos nos itens seguintes. Os agregados foram classificados pelos ensaios de caracterização como o de densidade e porosidade aparente, bem como composição química (FRX) e composição mineralógica por difração de raios x (DRX). Sua curva granulométrica, por se tratar de dados de tecnologia da empresa não pôde ser divulgada.

4.2 Matrizes: cimento aluminoso e geopolimérico

A matriz de referência utilizada neste trabalho é composta de um cimento aluminoso (CAC), ao qual é adicionada uma quantidade de água da ordem de 12% da massa de cimento mais agregados. A água é adicionada após mistura prévia do cimento e agregados.

A matriz geopolimérica, alternativa à primeira, consistiu na mistura na proporção de 60/40 de metacaulinita e escória de alto forno, ativados quimicamente. A proporção 60/40 escolhida é baseada em estudos anteriores realizados no CEFET-MG. O caulim (mineral caulinita) é proveniente da empresa Imerys do Brasil S.A e queimado a 750° C (desoxidilação) por 5

horas para se tornar reativo (daí a denominação de metacaulim ou metacaulinita); a escória de alto forno (EAF), fornecida pela empresa IBEC de Matosinhos (MG) é oriunda do processo de fusão do minério de ferro em altos fornos (fabricação de gusa) seguida do processo de granulação e moagem. A mistura desses dois materiais precursores, fontes de SiO_2 e Al_2O_3 foi então ativada com solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3). A proporção entre solução ativadora e sólidos (metacaulim + escória) foi fixada em 1,0.

Projetos anteriores no CEFET-MG já definiram as composições ótimas para geopolímeros, mas tendo como objetivo o desenvolvimento de concretos para a construção civil. Neste trabalho, uma das formulações de matriz geopolimérica é proposta para aplicação em materiais refratários, e as propriedades dos materiais produzidos comparadas com refratários de referência.

A tabela 3 mostra, portanto, as formulações estudadas neste trabalho. Elas são resultantes da combinação de dois tipos de agregados com dois tipos distintos de matriz.

Tabela 3 Formulações estudadas

Formulação	Matriz	Agregado
Ref. 1		AMC
Ref. 2	Cimento de aluminato de cálcio (CAC)	Chamote rosa
Geop. 1		AMC
Geop. 2	Cimento geopolimérico	Chamote rosa

Fonte: Produzida pelo autor

4.3 Confeção dos concretos refratários.

Os concretos com matriz de cimento aluminoso foram produzidos segundo o seguinte método: (i) a massa de agregado previamente pesada seguindo padrão de granulometria da Magnesita foi colocada no misturador; (ii) colocou-se em seguida o cimento aluminoso, ligando o misturador para homogeneizar a mistura; (iii) fez-se então a adição de água, permanecendo o concreto no misturador até estar totalmente homogêneo.

Os concretos geopoliméricos foram produzidos seguindo o seguinte procedimento: (i) fez-se inicialmente a homogeneização da mistura metacaulim e escória de alto forno; (ii) colocou-se

a solução ativadora no recipiente do misturador de rotação variável utilizado para mistura; (iii) após a homogeneização da matriz do geopolímero, fez-se então a adição dos agregados, que já haviam sido previamente pesados seguindo padrão de granulometria da empresa Magnesita S.A.

Posteriormente, os concretos foram moldados em corpos de prova prismáticos de dois tipos distintos para avaliação das propriedades físicas. Quinze prismas de dimensão 40 x 40 x 160 mm foram moldados para avaliação da resistência à flexão e compressão, ensaios de choque térmico, porosidade e densidade aparente para cada composição estudada. (Figura 3).

Figura 3 Corpos de prova prismáticos 40x40x160mm



Fonte: Produzida pelo autor

Outros doze prismas de 110x 110 x 20 mm de cada composição foram moldados para realização do ensaio de abrasão (Figura 4). Em todos os casos, os concretos foram vibrados numa mesa vibratória antes de serem submetidos ao processo de cura.

Figura 4 Corpos de prova prismáticos 110x110x20mm



Fonte: Produzida pelo autor

A proporção ótima de agregados foi discutida com pesquisadores da empresa Magnesita, e assim estudada em ensaios preliminares, utilizando os métodos de empacotamento de Andreassen que minimizam a porosidade de materiais cerâmicos.

Os concretos que foram produzidos com matriz de cimento aluminoso possuíam a seguinte composição:

Ref.1 :

- 83% de AMC, chamote mulil aditivado e outras fontes de alumina;
- 17% de cimento de aluminato de cálcio;
- água: 12% da massa de cimento de aluminato de cálcio mais agregados.

Ref.2 :

- 83% de Chamote rosa, chamote mulil aditivado e outras fontes de alumina;
- 17% de cimento de aluminato de cálcio;
- água: 12% da massa de cimento de aluminato de cálcio mais agregados.

Para a realização do estudo, manteve-se a proporção de agregados e cimento aluminoso para os concretos de matriz geopolimérica, sendo as composições descritas a seguir:

Geop.1 :

- 83% de AMC, chamote mulil aditivado e outras fontes de alumina;
- 17% de metacaulim e escória (proporção 60/40 em massa);

- 17% de solução ativadora (correspondente a uma razão solução / (metacaulim + escória) igual a 1.0 em massa).

Geop.2 :

- 83% de Chamote rosa, chamote mulil aditivado e outras fontes de alumina;
- 17% de metacaulim e escória (proporção 60/40 em massa);
- 17% de ativadora(correspondente a uma razão solução / (metacaulim + escória) igual a 1.0 em massa).

4.4 Processo de cura

Os concretos refratários a base de cimento aluminoso foram moldados e permaneceram na forma à temperatura ambiente por 24h. Após este período de tempo, os corpos de prova foram desmoldados e curados a 110°C, por 24h, conforme procedimento adotado na Magnesita S.A.

Sabe-se que a temperatura é um catalisador das reações geopoliméricas, alterando o comportamento químico e físico dos geopolímeros. Apesar da formulação da matriz se manter constante para todos os concretos estudados, propõe-se que os concretos sejam curados na temperatura de 45°C e antecipar a desmoldagem para 24 horas. Portanto, os corpos de prova de concreto geopolimérico foram curados na temperatura especificada acima por 24 horas, desmoldados e mantidos em laboratório à temperatura ambiente até serem caracterizados.

Diferentemente de concretos refratários com cimento aluminoso, os geopolímeros costumam desenvolver quase a totalidade de suas reações nas primeiras 24 horas, o que também apresenta uma vantagem técnica.

4.5 Caracterização dos concretos

4.5.1 Caracterização no estado fresco

Esta etapa foi responsável pela avaliação das propriedades reológicas dos concretos (estado fresco), tendo sido realizado o ensaio de fluidez. Este teste é utilizado para concretos e massas de injeção, indicando a facilidade de fluir com vibradores (concretos tixotrópicos) ou naturalmente (fluência livre).

4.5.2 Propriedades físicas (estado endurecido)

Nesta etapa também se fez a caracterização das propriedades físicas no estado endurecido dos concretos refratários confeccionados, realizando para tanto os seguintes ensaios:

- Densidade aparente: a densidade de massa aparente (D.M.A), denominada de densidade de massa aparente pela norma ABNT NBR 6220, é uma medida da relação entre a massa de um refratário e o volume que ele ocupa (kg/m³). A densidade do refratário dá uma medida indireta da sua capacidade térmica ou habilidade para armazenar calor. Isto é particularmente importante em aplicações tais como regeneradores de calor. Ela fornece também uma informação indireta sobre a resistência à corrosão e resistência mecânica dos materiais.

A densidade de massa aparente é determinada pelo método de Arquimedes, e seu calculo pode ser realizado pela equação (2) a seguir:

$$D.M.A. = \frac{M_s}{\left(\frac{M_{sa}-M_i}{D_{líq}}\right)} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

D.M.A. = densidade de massa aparente (g/cm³)

M_s= massa seca(g)

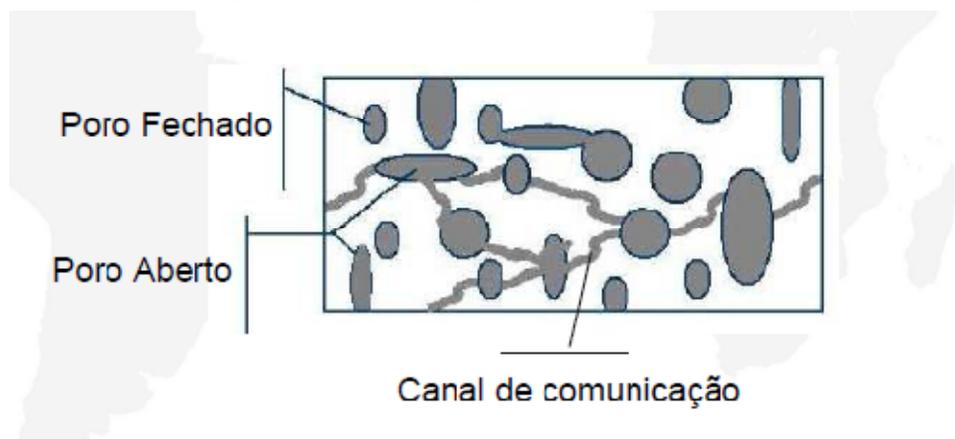
M_i = massa imersa(g)

M_{sa}= massa saturada (g)

D_{líq} = densidade do líquido (g/cm³)

- Porosidade aparente: a porosidade aparente, também chamada de porosidade aberta, PA, é uma medida da proporção de poros abertos ou interconectados presentes no refratário (Figura 5). Esta propriedade informa a habilidade do refratário em resistir à penetração de metais, escórias e fluxos, em geral. Cabe ainda ressaltar que quanto mais poroso o material, maior será sua capacidade de isolamento térmico (NORMA ABNT NBR 6220). A porosidade total do refratário é a soma da sua porosidade aberta, medida pela porosidade aparente, mais a porosidade fechada. Os poros fechados são aqueles localizados no interior da partícula, sem nenhuma comunicação com o exterior do material, e, portanto, são de difícil determinação.

Figura 5 Distribuição de poros abertos e fechados no material refratário



Fonte: Arquivo interno Magnesita S.A.

O ensaio de porosidade aparente é realizado também pelo princípio de Arquimedes. Sendo o cálculo realizado através da seguinte equação (eq. 3):

$$P. A. (\%) = \frac{M_{sa} - M_s}{M_{sa} - M_i} \times 100 \quad (\text{eq. 3})$$

Onde:

P.A. = porosidade aparente (%)

M_s = massa seca (g)

M_i = massa imersa (g)

M_{sa} = massa saturada (g)

- Resistência à compressão a temperatura ambiente (RCTA) e resistência à flexão a temperatura ambiente (RFTA) (Figura 6):

A resistência mecânica é um dos parâmetros mais usados na avaliação de refratários. Ela pode ser medida à temperatura ambiente ou em qualquer temperatura em que haja equipamento adequado de avaliação. A resistência mecânica à temperatura ambiente não pode ser usada diretamente para prever o desempenho do refratário, mas é um bom indicativo do grau de formação da ligação ocorrida durante o processo de fabricação. Ela indica ainda a habilidade do material a resistir ao manuseio e ao transporte, bem como seu desempenho à abrasão e impacto em temperaturas de aplicação próximas ao ambiente.

A resistência mecânica avaliada em altas temperaturas indica capacidade do material de resistir a tensões causadas por expansão térmica, choque térmico e cargas mecânicas. As

resistências ao impacto e à abrasão na temperatura de uso dependem também da resistência mecânica a quente do refratário. É também comum correlacionar resistência mecânica a quente com a resistência à erosão e corrosão por metais escórias, embora outras propriedades, tais como composição mineralógica e porosidade sejam igualmente ou até mais importantes.

A resistência à compressão é avaliada segundo a equação (4) (MB 71 e NBR 11222),

$$RCTA = \frac{Pr}{Ac} \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:

RCTA = resistência à compressão (MPa)

Pr = carga de ruptura (N)

Ac = área de aplicação da carga (m²)

A resistência à flexão, por sua vez, é avaliada pela equação (5) (NBR 6113, NBR 9642 e NBR 11222),

$$RFTA = \frac{3}{2} x \frac{Pr x La}{a^2 x b} \quad (\text{eq. 5})$$

Onde:

RFTA = resistência à flexão (MPa)

Pr = carga de ruptura (N)

La = distância entre os apoios (mm)

a = espessura do corpo de prova (mm)

b = largura do corpo de prova (mm)

Figura 6 Ensaio de resistência mecânica

(a) Resistência a compressão

(b) Resistência a flexão

Fonte: Arquivo interno Magnesita S.A.

- Módulo de elasticidade (M.E.): a medida do módulo de elasticidade de um material é útil na determinação de sua integridade estrutural. O resultado pode indicar o grau de ligação e a presença de macrotrincas ou laminações. Métodos dinâmicos de avaliação do módulo de elasticidade envolvem medidas da frequência de uma onda harmônica induzida em uma amostra. Os métodos dinâmicos usam duas principais fontes de excitação. Técnicas sônicas e ultrassônicas excitam continuamente a amostra, enquanto que técnicas de impulso excitam a amostra instantaneamente. O cálculo de módulo de elasticidade envolve em todos os casos o conhecimento da densidade aparente da amostra e um fator de forma, baseado na geometria da amostra (Figura 7).

Os valores de módulo de elasticidade determinados por métodos dinâmicos são geralmente muito maiores do que os valores estáticos. Esta diferença ocorre pelo fato da amostra estar em um estado de tensão nula durante a medida do módulo de elasticidade dinâmico. Por esta razão, é geralmente aceito que valores medidos por métodos dinâmicos devem ser usados apenas como uma forma de caracterização dos materiais, e não como uma forma de prever a sua capacidade em resistir a tensões durante o uso (ASTM C 769-98 e ASTM C 885-87).

Figura 7 Teste de ultrassom em refratários;



Fonte: Arquivo interno Magnesita S.A.

O módulo de elasticidade pode ser calculado pela equação (6) que se segue:

$$ME = \left(\frac{L}{t}\right)^2 \times DMA * 0,933 \quad (\text{eq. 6})$$

Onde:

ME = módulo de elasticidade (GPa)

L = comprimento do corpo de prova (Km)

t = tempo gasto para a medida ultrassônica (μs)

D.M.A. = densidade de massa aparente (g/cm^3)

0,933 = fator de conversão de unidades

- Resistência ao choque térmico (RCT): Expressa a capacidade do material de suportar a tensão gerada pela rápida variação de temperatura, que pode causar severos danos, tais como fissuras. Para a avaliação da resistência ao choque térmico dos concretos refratários estudados, foi empregada uma metodologia desenvolvida pela empresa Magnesita S.A., baseada na avaliação do módulo de elasticidade residual da amostra após 0, 1, 3 e 5 ciclos de choque térmico entre as temperaturas de 600°C e a temperatura ambiente, medido por ultrassom(Figura 8).

Figura 8 Resistência ao choque térmico com resfriamento ao ar em placas refrigeradas



Fonte: Arquivo interno Magnesita S.A.

- Resistência a abrasão (RA):

O teste de resistência a abrasão (RA) é feito jateando-se carbeto de silício (SiC) sobre a superfície do corpo de prova de dimensões 110x110x20mm. O resultado é avaliado medindo-se o volume que o material perdeu (cm^3). Em geral, quanto maior a resistência mecânica de um concreto, maior a sua resistência à abrasão, sendo considerado um concreto de elevada resistência a abrasão aqueles com desgaste inferior a 10 cm^3 .

Figura 9 Equipamento para ensaio de resistência a abrasão



Fonte: Arquivo interno Magnesita S.A.

- Variação dimensional permanente: na queima de produtos refratários ou durante seu uso podem ocorrer fenômenos de transformações cristalógraficas, reações e sinterização. Estas

transformações levam a contração ou expansão permanente do refratário, sendo que e as variações dimensionais ocorridas podem ser prejudiciais à sua resistência.

O teste de variação dimensional permanente pode avaliar as variações ocorridas linear ou volumetricamente, sendo feito com produto pronto (após cura). Neste estudo, os corpos de prova foram aquecidos em um forno nas temperaturas de 300°C, 600°C e 1000°C e suas novas dimensões medidas após seu resfriamento.

O cálculo da variação linear dimensional é obtido por meio da medida do comprimento inicial (L_i) do corpo de prova (antes da queima) e do comprimento final (L_f) da amostra (após sinterização), conforme a equação (7).

$$VLD(\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (\text{eq. 7})$$

Os ensaios citados anteriormente foram realizados após a cura dos concretos confeccionados e também após a submissão destes a três temperaturas de queima pré-estabelecidas de 300°C, 600°C e 1000°C durante 5 horas. O objetivo da realização dos ensaios após diferentes temperaturas de queima é analisar o comportamento dos concretos em estudo com relação à mudança de suas propriedades e estabilidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias primas utilizadas

Na tabela 4 que se segue são apresentados os resultados da análise química dos agregados refratários, realizada por fluorescência de raios-x. Ainda nesta tabela estão os resultados de difratometria de raios-x, indicando quais são as fases cristalográficas/mineralógicas presentes nos mesmos (chamote rosa e AMC). Ainda relacionado à caracterização dos agregados, a tabela 5 apresenta a densidade e porosidade destes materiais.

Tabela 4 Caracterização dos agregados (Magnesita S.A.)

Análise química (%)	Alumino silicato (chamote rosa)	Reciclado de panela de aço (AMC)
Al ₂ O ₃	< 48	60 a 75
SiO ₂	< 50	15 a 25
MgO	-	10 a 20
Carbono	-	< 7
DRX	Cristobalita (SiO ₂) Mulita (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂) Rutilo (TiO ₂)	Coríndon (Al ₂ O ₃) Mulita (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂) Grafita (C) Periclásio (MgO) Espinélio (MgO.Al ₂ O ₃)

Fonte: Produzida pelo autor

Tabela 5 Densidade e porosidade dos agregados (Magnesita S.A.)

	Alumino silicato (chamote rosa)	Reciclado de panela de aço (AMC)
Densidade aparente (g/cm ³)	2,5 a 2,75	2,6 a 3,3
Porosidade aparente (%)	3 a 8%	4 a 10%

Fonte: Produzida pelo autor

Realizou-se também a caracterização das matérias primas utilizadas como precursoras para obtenção do geopolímero, sendo os resultados apresentados na tabela 6.

Tabela 6 Caracterização do caulim e da escória de alto forno

Análise química (%)	Escória de Alto Forno (IBEC)	Caulim (Imerys)
CaO	45,11%	traço
SiO ₂	34,95%	45,00%
Al ₂ O ₃	12,63%	39,00%
Fe ₂ O ₃	2,34%	0,50%
SO ₃	1,33%	-
MnO	1,25%	-
K ₂ O	1,24%	traço
TiO ₂	0,77%	0,40%
SrO	0,23%	-
Cr ₂ O ₃	0,08%	-
ZrO ₂	0,05%	-
Y ₂ O ₃	0,02%	-
Rb ₂ O	0,01%	-
Na ₂ O	-	traço
MgO	-	traço

Fonte: Produzida pelo autor

5.2 Propriedades reológicas

A tabela 7 mostra os resultados obtidos para as propriedades reológicas testadas. A figura 10 mostra o comportamento dos concretos refratários no ensaio de fluência vibrada

Tabela 7 Propriedades reológicas

	Fluência vibrada
Ref.1	193mm
Geop.1	181mm
Ref.2	220mm
Geop.2	190mm

Fonte: Produzida pelo autor

Observa-se que os concretos refratários geopoliméricos apresentaram menor fluência vibrada. Este resultado era esperado uma vez que a massa destes concretos ainda crus possuía aspecto gelificado (elástico), conforme pode ser visto na figura 11.

Figura 10 Ensaio de fluência vibrada

Fonte: Produzida pelo autor

Figura 11 Aspecto viscoso de concreto com geopolímero

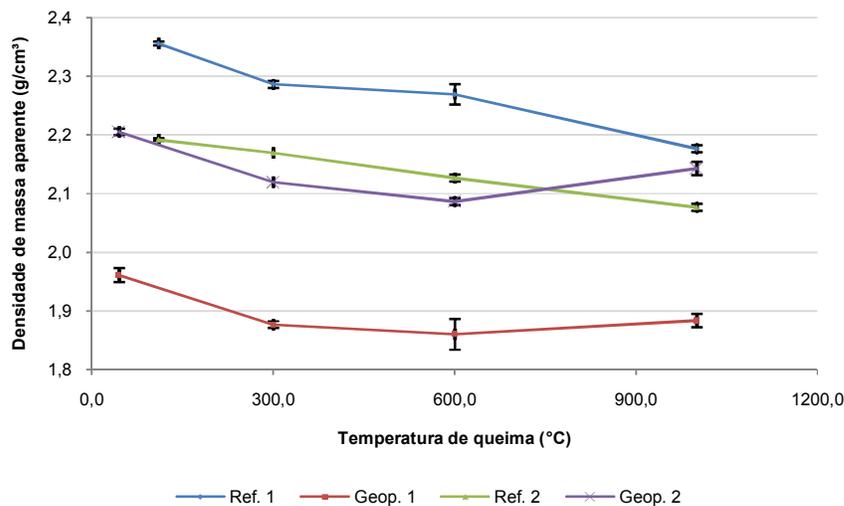
Fonte: Produzida pelo autor

5.3 Propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas

5.3.1 Densidade aparente e porosidade aparente

As figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, o resultado da determinação da densidade aparente e porosidade aparente para os materiais refratários estudados, após a cura e também após as queimas de 300°C, 600°C e 1000°C.

Figura 12 Densidade aparente após cura e após queimas



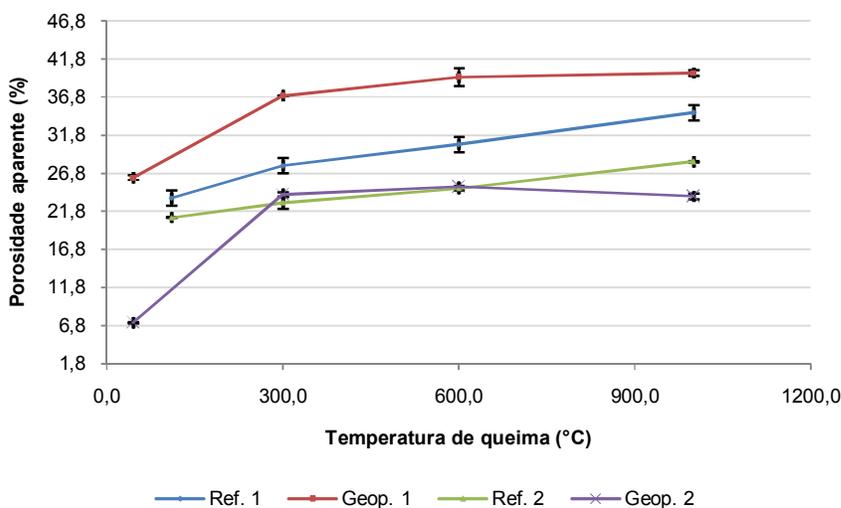
Fonte: Produzida pelo autor.

Pode-se observar que após a cura, o concreto que apresentou maior densidade foi o composto por cimento aluminoso e AMC (Ref. 1, curado a 110°C). Entretanto deve-se salientar que o concreto contendo AMC e geopolímero (Geop.1) sofreu expansão após a cura (45°C), alterando o volume de controle (Figura 14), conseqüentemente reduzindo sua densidade. A causa para essa expansão ainda é desconhecida. Cabe salientar que os concretos de referência e geopolimérico com agregados de chamote (Ref.2 e Geop.2) possuem densidade de massa semelhante. A densidade aparente é também uma medida indireta da capacidade de isolamento térmico, ou seja, quanto menor a densidade aparente, mais isolante é o material.

Com relação à porosidade aparente, em todos os ensaios o concreto composto por AMC e geopolímero (Geop.1) apresentou maior porosidade que os demais (Figura 13), causada justamente pela expansão após a cura, mencionada anteriormente. Destaca-se também o aumento acentuado de porosidade do concreto a base de chamote rosa e geopolímero

(Geop.2) após a primeira queima (300°C), o que pode ser decorrente de mudança de fase do geopolímero em temperaturas elevadas. Ainda assim, a porosidade deste geopolímero refratário, a partir de 300°C, se encontra no mesmo patamar da porosidade do refratário de referência com chamote (Ref.2) e abaixo da porosidade do refratário com AMC (Ref.1)

Figura 13 Porosidade aparente após cura e após queimas



Fonte: Produzida pelo autor.

Quanto menor a porosidade aparente, maior a capacidade do refratário de resistir à penetração de metais e escórias líquidas e materiais volatilizados. Assim, de forma geral, quanto maior a densidade e menor a porosidade, maior será a resistência do refratário ao ataque físico e químico, sendo que dentre os concretos estudados o que apresentou melhor combinação de tais propriedades em praticamente todas as temperaturas de queima foi o composto por chamote rosa e geopolímero (Geop.2).

Figura 14 Concreto Geop.1 expandido após cura a 45°C



Fonte: Produzida pelo autor.

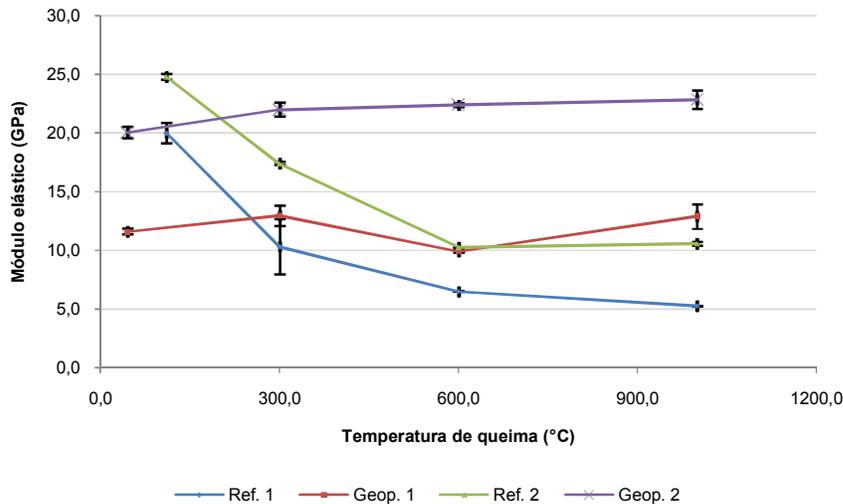
5.3.2 Módulo elástico

Quando os concretos refratários são aquecidos sem sofrerem processo de queima, o valor do módulo de elasticidade, em temperaturas de 800°C, decresce em torno de 5 a 25%. Estas alterações no módulo de elasticidade ocorrem devido a variações nas ligações cerâmicas, à formação de novas fases minerais e à processos de recristalização.

Inicialmente, é importante observar que o comportamento mecânico de matrizes geopoliméricas parece ser diferente daquele dos refratários à base de CAC. A Figura 15 mostra que o módulo de elasticidade é praticamente constante para as matrizes geopoliméricas, independente da temperatura de aquecimento. Por outro lado os refratários à base de CAC (Ref. 1 e Ref. 2) têm um decréscimo de módulo de elasticidade com o aquecimento.

O material que apresentou maior módulo de elasticidade no valor de 20 GPa a 23GPa foi concreto de chamote rosa e geopolímero (Geop. 2). É importante também notar que os resultados de densidade e porosidade aparente (figuras 12 e 13) já haviam mostrado uma estabilidade deste refratário em temperaturas superiores a 300°C. Porém a redução de densidade e aumento de porosidade observados no aquecimento a 300°C não influenciaram no módulo de elasticidade deste refratário.

Figura 15 Módulo de elasticidade



Fonte: Produzida pelo autor.

5.3.3 Resistência a compressão e resistência a flexão em temperatura ambiente

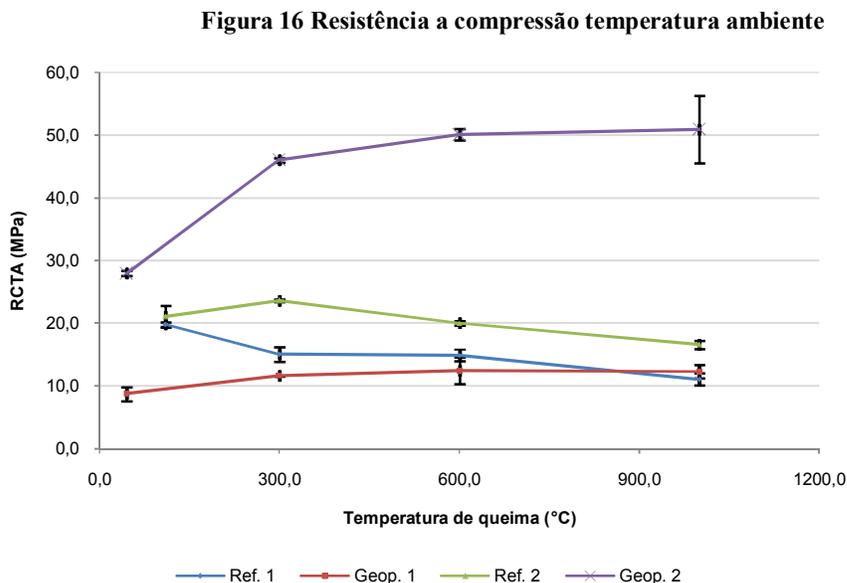
Os resultados de resistência à compressão e flexão (figuras 16 e 17) servem para complementar os resultados obtidos para o módulo elástico (item 5.3.2).

É possível observar nessas figuras um comportamento semelhante ao do módulo elástico, ou seja, uma manutenção da resistência para matrizes geopoliméricas e uma queda para as matrizes de CAC, com o tratamento térmico.

Bazant e Kaplan (1996) afirmam que, em concretos de cimento de aluminato de cálcio (CAC), à medida que ocorre um aumento da temperatura, ocorre uma redução da resistência à compressão. Os autores justificam este fato devido, principalmente, às alterações químicas que ocorrem nos minerais hidratados do cimento hidráulico com o aumento da temperatura. Como resultado, ocorre a desidratação ou perda de água quimicamente combinada e a redução de ligações químicas e conseqüente queda da resistência.

No caso dos geopolímeros, a água não faz parte das reações químicas. Ela é somente um meio para se levar os álcalis ativadores aos aluminossilicatos. A cadeia geopolimérica, conforme visto na figura 2 (item 3.2) é composta somente de Al-Si-O, balanceada pelos elementos

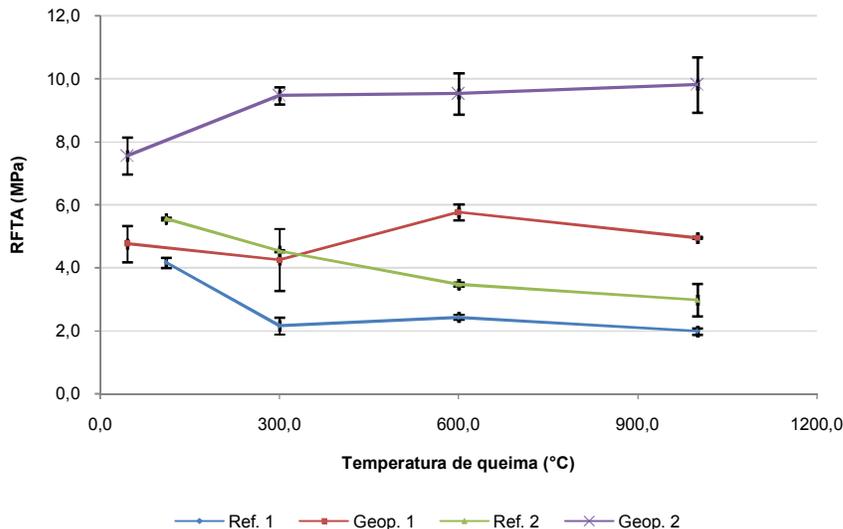
alcalinos. Talvez por isso, o comportamento mecânico seja mais estável em função do aumento da temperatura.



Fonte: Produzida pelo autor.

As figuras 16 e 17 mostram, novamente, que o concreto geopolimérico com chamote rosa (Geop.2), apresentou resultados superiores aos demais estudados em todas as temperaturas testadas. No entanto, o aumento da resistência à compressão, flexão e módulo elástico deste refratário alternativo, após o tratamento até 300°C, não parece condizer com o aumento da sua porosidade aparente (Figura 13). Cabe lembrar que, para os materiais cerâmicos de modo geral, o comportamento mecânico é inversamente proporcional à sua porosidade, o que não ocorre para o refratário Geop.2. A única explicação para este comportamento distinto é supor que a elevação da temperatura até 300°C promove ainda reações de geopolimerização que, rearranjam a microestrutura de forma que a porosidade aumenta, mas forma compostos de maior desempenho mecânico. A comprovação desta hipótese está fora do escopo deste trabalho.

Figura 17 Resistência a flexão a temperatura ambiente



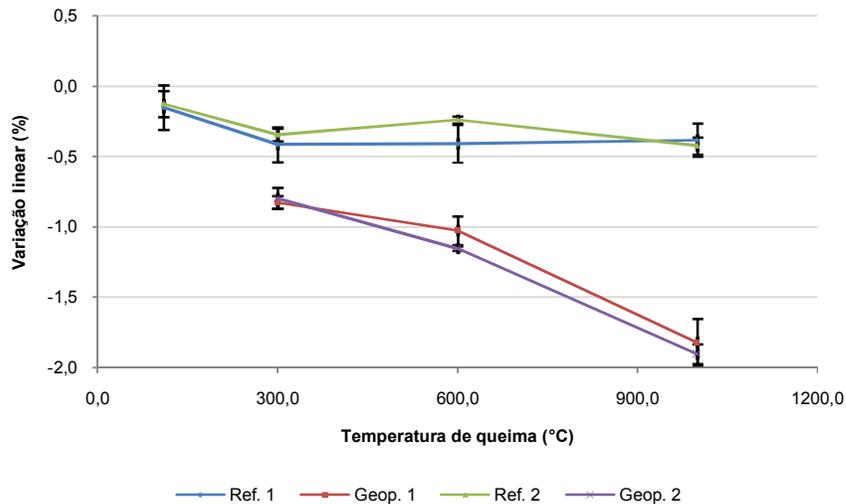
Fonte: Produzida pelo autor.

5.3.4 Variação dimensional permanente

A figura 18 mostra a variação dimensional linear (VDL) nas requeimas, uma importante propriedade no que se refere à caracterização de produtos refratários, visto que, as tensões geradas pelas mudanças dimensionais permanentes, durante a exposição a um ciclo térmico, poderão provocar fissuras no revestimento. Estas variações de dimensão linear são provocadas por fatores como formação e transformação de fases, oxidação, redução, etc.

Destaca-se que a variação dimensional resultante das requeimas foi maior para os concretos contendo matriz geopolimérica (Figura 18). Um padrão de comportamento similar se repete para a variação volumétrica e também para variação de massa (Figuras 19 e 20). Como fica evidente, há maior perda de volume e massa nos concretos feitos com geopolímero, o que pode resultar em problemas durante sua aplicação em temperaturas elevadas, uma vez que uma maior contração irá favorecer a ocorrência de infiltrações.

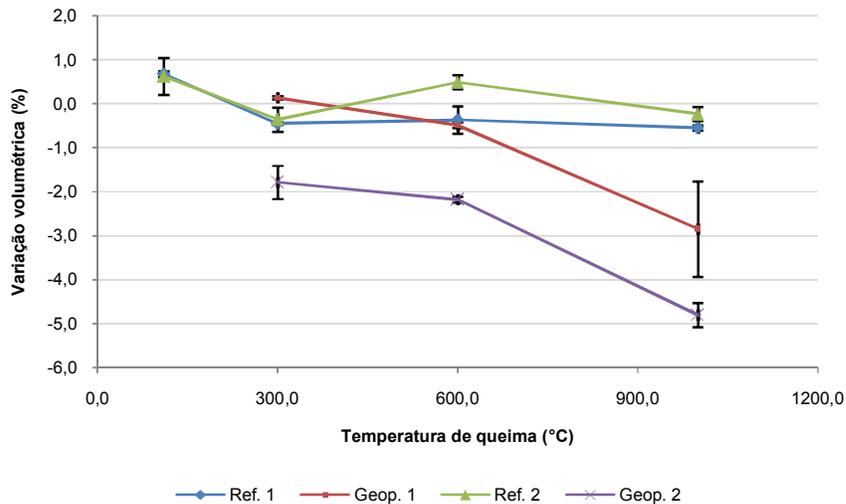
Figura 18 Variação linear



Fonte: Produzida pelo autor.

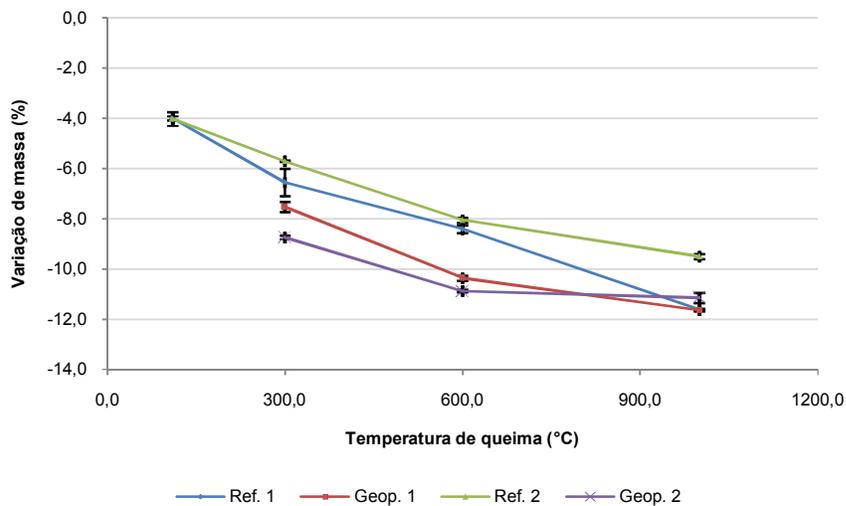
O comportamento de contração linear foi estudado por Provis et. al. (2012) para geopolímeros confeccionados a partir da ativação de cinzas volantes por silicato de sódio. Segundo os autores, há variação entre 250-600°C pode ser atribuída à perda de álcalis ligados à matriz, já que a contração por perda de água (que não está ligada) se dá entre 100-250°C.

Figura 19 Variação volumétrica



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 20 Variação de massa



Fonte: Produzida pelo autor.

Provis et al. (2012) também observaram expansões em geopolímeros após tratamento térmico acima de 700°C, possivelmente devido a densificações inerentes a um processo de

sinterização em estado viscoso. Este fenômenos de expansão não foram observados nos refratários geopolimérico estudados neste trabalho.

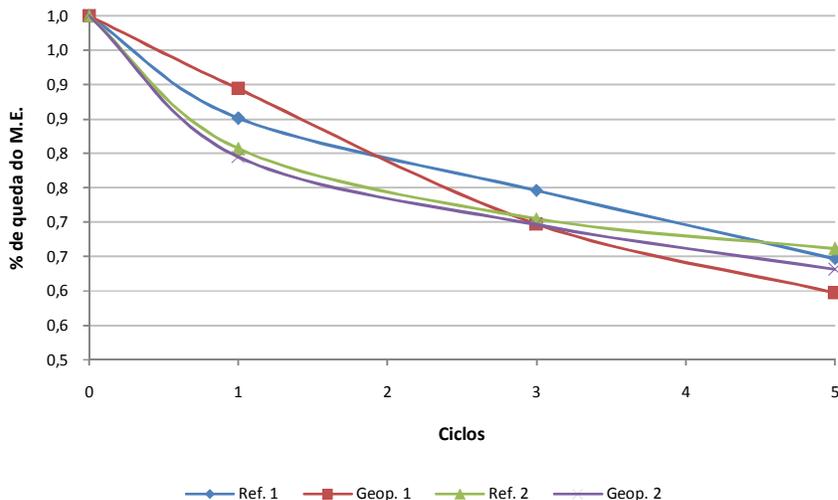
5.3.5 Resistência ao choque Térmico

O choque térmico ocorre quando a superfície do corpo cerâmico é subitamente exposta a mudanças elevadas de temperaturas. Durante o choque térmico, ocorrem dois fenômenos: contração e expansão que possibilitam como consequência, o surgimento de tensões mecânicas. Se estas tensões forem superiores às tensões de ruptura do material, ocorre a fratura. Caso contrário, podem surgir trincas, cuja velocidade de propagação depende das propriedades do material (MIYAJI, 2007).

A figura 21 mostra a variação do módulo de elasticidade dos materiais estudados em função do número de ciclos de choque térmico aos quais foram submetidos. As amostras analisadas tiveram comportamento similar, com queda de módulo elástico de aproximadamente 40% após o quinto ciclo.

Uma menor queda do módulo de elasticidade indicaria uma maior resistência a tensões de natureza térmica, podendo-se associar a um melhor desempenho de serviço.

Figura 21 Resistência ao choque térmico medida por queda do módulo elástico



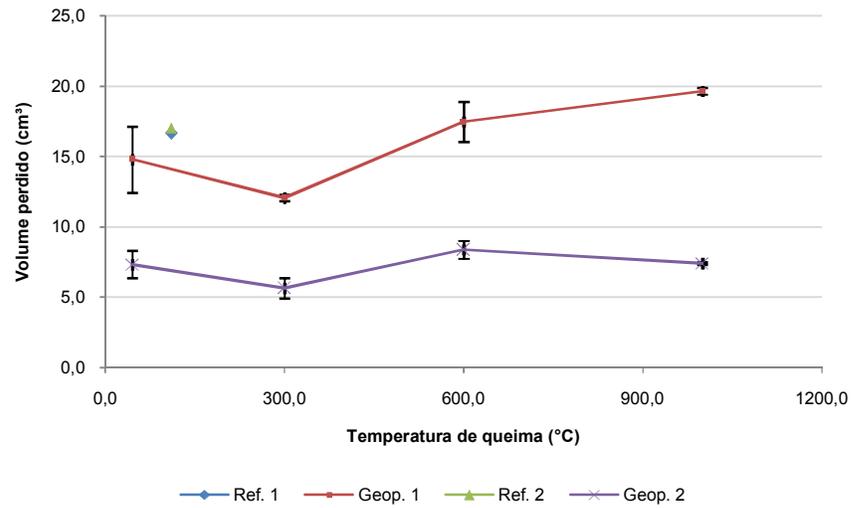
Fonte: Produzida pelo autor.

5.3.6 Resistência a abrasão

Nos resultados para a resistência a abrasão (Figura 22) fica perceptível que os concretos refratários de Ref.1 e Ref.2 apresentam resistência à abrasão menores, uma vez que o volume de material perdido por eles foi o maior após a cura. Além disso, em todos os ensaios realizados após as queimas, estas duas composições não obtiveram uma medição de volume perdido já que os corpos de provas furaram.

A utilização de concretos refratários com geopolímero manteve em níveis elevados a resistência à abrasão durante as queimas. A resistência à abrasão é um dos principais parâmetros que definem a qualidade do material, uma vez que este revestimento tem como função, proteger o equipamento contra o desgaste.

Os concretos refratários com alta densidade e resistência térmica geralmente possuem boa resistência à abrasão.

Figura 22 Resistência a abrasão medida por volume perdido (cm³)

Fonte: Produzida pelo autor.

6 CONCLUSÃO

Após a análise dos testes realizados conclui-se que os geopolímeros, quando empregados com matérias primas comumente utilizadas na fabricação de refratários, apresentam propriedades que possibilitam sua utilização, provavelmente como um concreto semi-isolante ou isolante. Destacam-se seu bom desempenho mecânico, à abrasão, bem como a manutenção dessas propriedades após tratamento térmico.

Realizando-se levantamentos de dados dentro da empresa Magnesita S.A., percebeu-se que, mediante a melhora de algumas propriedades, a composição de melhor resultado (Geop.2) tem uso em potencial na indústria petroquímica. Isto se deve ao fato de que em petroquímicas a propriedade do refratário de maior requisição é a resistência a abrasão. Além disso, no craqueamento do petróleo as temperaturas de serviço não costumam ultrapassar 1000°C.

Os resultados do concreto de geopolímero com chamote rosa foram superiores ao com AMC, pois as impurezas deste reciclado utilizado podem ter reagido de forma negativa com o geopolímero resultando em queda de propriedades.

Apesar dos resultados terem sido melhores que o esperado, já existem produtos com características similares, de maior facilidade de aplicação. Além disso, é necessário a realização de estudos visando aumentar resistência a abrasão e resistência a compressão em temperatura ambiente para 70MPa. Dessa forma, torna-se interessante melhorar algumas propriedades da composição de melhor resultado (Geop.2) para justificar sua produção em larga escala, uma vez que o processo foge ao convencional.

Sugere-se para trabalhos futuros um estudo mais detalhado sobre a utilização de outras soluções alcalinas para a ativação do geopolímero, uma vez que a utilização de soluções contendo sódio e potássio são prejudiciais as propriedades refratárias, já que combinadas com sílica e alumina (presentes em refratários aluminosos e silico-aluminosos) diminuem a temperatura do ponto eutético. Outro aspecto no qual são necessárias melhorias é com relação à fluidez, pois a baixa fluência dos concretos contendo geopolímero dificulta sua aplicação. Devem-se também buscar alternativas para a diminuição da porosidade em temperaturas

elevadas e também realizar estudos a respeito da microestrutura do material após as queimas para compreender melhor as estruturas formadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL ALEEM, M. I., ARUMAIRAJ, P. D., *Geopolymer Concrete – A review*. International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies, 2012.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8826 - *Materiais Refratários – Terminologia*. Rio de Janeiro. 1997.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10237 - *Materiais Refratários – Classificação*. Rio de Janeiro. 1993.

BAZANT, Z. P.; KAPLAN, M. F. *Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models*. Longman Group Limited, 1996.

CALLISTER JR, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CANNIO M.; HANUSKOVÁ M. *Os materiais refratários*. *Revista Cerâmica Informação*, v. Março/Abril, n. 63, p. 24 – 29.

DAVIDOVITS, J., LEGRAND J. *Foamed mineral silico-aluminates products based on K-Poly(sialate) and/or (Na,K)-Poly(sialate-siloxo)*. FR 2.512.805, 1981,

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J.: *Geopolymer technology: the current state of the art*. *Advances in geopolymer science & technology* (2007) (3) 2919.

GEO-POL CIMENTO POLIMÉRICO *Origem do cimento geopolimérico*.

Disponível em <www.geopolymer.com.br>, acessado em 21/08/2012.

GEO-POL CIMENTO POLIMÉRICO *Cimento geopolimérico*.

Disponível em <www.geopolymer.com.br>, acessado em 21/08/2012.

GEROTTO, M. V.; CABO, S. S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C.: *Kaolin and meta-kaolin application as a microsilica alternative for high-alumina self-flowing refractory castables*. Cerâmica 46 (2000) 200.

KOM NITSAS, K., ZAHARAKI D. *Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry*. 2007

KONG, D. L.Y.; SANJAYAN J. G.; SAGOE-CRENTSIL K.: *Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures*

MELO, L. G. A. ; *Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos*. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Relatório técnico 71 - Refratários*. 2009

MIYAJI, D. Y.; *Refratários para Transporte de Alumínio Líquido: Fundamentos, Simulação e Prática Industrial*. Dissertação de Mestrado, UFSCar, 2007.

PROVIS, J. L.; HARREX, R. M.; BERNAL S. A.; DUXSON, P.; VAN DEVENTERJ. S.J.: *Dilatometry of geopolymers as a means of selecting desirable fly ash sources*. Journal of Non-Crystalline Solids. Melbourne, Australia. 2012

PROVIS, J. L.; YONG, C. Z.; DUXSON, P.; VAN DEVENTERJ. S. J.: *Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Melbourne, Australia. 2012

SANTOS, K. P. B., *Mecanismos de degradação em concretos refratários – estudo de caso*. Feira de Santana: Universidade Estadual de Feira de Santana, 2008.

SIGNORETTI, V.T. *Controle de emissões de NO_x , SO_x e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimento*. Tese de doutorado em Engenharia mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2008.

TEIXEIRA, A. P., *Novos sistemas ligantes obtidos por activação alcalina (Geopolimerização)*. Construção Magazine (2002) 16-22.

ZUDA, L.; DRCHALOVA, J.; ROVNANIK, P.; BAYER P.; KERŠNER Z.; *Alkali-activated aluminosilicate composite with heat-resistant lightweight aggregates exposed to high temperatures: Mechanical and water transport properties*.