

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS REFRAATÁRIAS  
ÚMIDAS COM O TEMPO DE ESTOCAGEM.

Aluno: Manoel Robério Ferreira Fernandes

Orientador: Professor Paulo Roberto Gomes Brandão

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Manoel Robério Ferreira Fernandes

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS REFRAATÁRIAS  
ÚMIDAS COM O TEMPO DE ESTOCAGEM.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
Julho 2012

A Deus,

por tornar tudo possível;

Aos meus pais José Fernandes Pinto Barros e Mariana Ferreira Fernandes,  
por terem dedicado grande parte de suas vidas à minha formação;

A minha querida esposa Cássia,

por estar junto comigo por toda esta caminhada;

As minhas queridas filhas Amanda, Bárbara e Maria Eduarda,  
por darem um sentido especial à minha vida;

OFEREÇO ESTA TESE.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela paciência e respeito às minhas limitações.

Aos colegas da RISA pela disponibilidade para a realização da parte experimental produção semi-industrial , e, em especial ao José Vale de Matos Júnior, gerente de não moldados e produtos especiais, por autorizar a produção de cada tipo de argamassa a ser estudada, e aos funcionários Ronaldo Costa Lima, Emerson do Carmo Adão Pires de Miranda e Gildo Lemos, pela disponibilidade e apoio incondicional no acompanhamento dos ensaios para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos operários Francisco, Márcio e Robson pela boa vontade e disposição na realização da produção semi-industrial dos lotes de argamassa a serem estudados nesta pesquisa.

Aos colegas do Centro de Pesquisas Antônio Mourão da Magnesita pelo suporte neste período, e, em especial, ao Pascoal Bonadia pela disponibilidade de dados de caracterização de MP's e aos funcionários Dimas Antônio F. Bacelete, Sidney Franco Muniz e Wagner Filipe pelo apoio na realização dos ensaios nos momentos em que era impossível estar em dois lugares ao mesmo tempo.

Ao Walter do GCQ Divisão de Matérias-Primas da Magnesita, ao Manuel Lucktenhaus por compartilhar dados estatísticos da produção de chamotes.

A todos a minha profunda gratidão!.

## RESUMO

A avaliação das argamassas refratárias é comumente realizada, no meio refratarista, sob um enfoque macroscópico onde se observa a trabalhabilidade através da variação da plasticidade das argamassas e sua resistência, após secagem e após queima, por meio da variação da força ligante. A aderência de uma argamassa à base do substrato de um tijolo refratário se dá por processo mecânico e químico. Esta aderência, medida pelo ensaio de força ligante, tende a apresentar, após secagem, resultados ligeiramente menores que após a queima, devido à formação de fases cerâmicas após a queima. A fim de demonstrar as variações do comportamento reológico e das propriedades mecânicas com o tempo de estocagem para duas diferentes classes de argamassas úmidas à base de silicato de sódio, foram realizados ensaios de penetração, em intervalos pré-determinados, ao longo de 12 meses, além de ensaios de força ligante e análise microestrutural das interfaces argamassa/tijolo refratário, para cada classe de argamassa. A seleção e variação de matérias-primas e aditivos constituintes foram realizadas conforme critérios experimentais práticos do próprio autor, devido à escassez de trabalhos publicados sobre o assunto. A base experimental deste trabalho foi construída a partir de dois tipos de argamassas úmidas ligadas a silicato de sódio: uma silicoaluminosa, argamassa à base de chamote silicoaluminoso, argila e bissilicato de sódio, e outra aluminosa à base de alumina eletrofundida, argila e bissilicato de sódio. As variações no preparo das argamassas para o estudo foram a quantidade de água definida pela penetração desejada, a adição de aditivos modificadores de interface sólido/água, como o NaOH, coíon modificador de cargas superficiais, e CMC – carboximetilcelulose – macromolécula modificadora da viscosidade do sistema em estudo. A reologia das argamassas silicoaluminosas estudadas foi mais afetada que a das argamassas aluminosas devido à diferença na porosidade de seus constituintes. Foi observado, de uma maneira geral, que a perda de plasticidade das argamassas foi reduzida quando se introduziram aditivos modificadores de interface sólido/água nos experimentos. Nos primeiros 15 dias de estocagem, algumas argamassas úmidas apresentaram uma mudança elevada em sua reologia, passando do estado fluido ao estado gelatinoso. A maior evidência de alteração reológica foi observada para argamassa de classe silicoaluminosa sem adição de aditivos e a menor para a classe aluminosa aditivada. As análises microestruturais da interface argamassa/tijolo foram realizadas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura com microanálise EDS (MEV-EDS) que

permitiram a identificação do íon sódio das argamassas penetrando nos microporos e poros do tijolo refratário. Conclui-se, através deste estudo, que as suposições sobre as modificações reológicas realmente estão predominantemente relacionadas aos aspectos de absorção capilar, notadamente a distribuição de poros muito pequenos. Quando se criam condições para dificultar a absorção, esta característica reológica da argamassa é menos afetada ao longo do tempo. Não se pode afirmar que ocorreu perda de resistência mecânica quando se adicionaram aditivos modificadores de interface sólido/água às argamassas. Observou-se que, de maneira geral, os melhores resultados dos testes de força ligante ocorreram após tratamento térmico a 1400°C por 5 horas, para ambas as classes de argamassas estudadas.

## ABSTRACT

The evaluation of refractory mortars is commonly performed in the refractories industry under a macroscopic approach where the mortar's workability is observed by means of the plasticity and its resistance after drying and further burning through strength bonding. The adherence of a mortar on the base from the substrate of a refractory brick occurs by mechanical or chemical mechanism. This adhesion is measured by the test of bonding strength and tends to show after drying, results slightly lower than after burning due to the formation of ceramic phases after burning. In order to demonstrate the changes in the rheological behavior and the mechanical properties with the storage time for the two different kinds of wet mortars based on sodium silicate binder, workability tests were conducted at predetermined intervals along twelve months, furthermore tests of bonding strength and microstructural analysis of interfaces mortar/refractory brick for each type of mortar were also performed. The selection and variation of the raw materials and constituent additives were made according to the author's own experimental and practical criteria, due to scarcity of articles or papers published about the subject. The basis of this experimental study was built up from two types of wet mortar linked to the same sodium silicate: one of them as mortar basis of fireclay chamote, clay and sodium silicate and the other aluminous mortar basis of fused alumina, clay and sodium silicate. The variations for preparing the mortars for this study were the amount of water defined by the workability desirable, the adding of additives modifiers of the interface solid / water, such as NaOH co-ion modifier superficial charges and CMC – carboxymethylcellulose - a macromolecule that modifies the viscosity of system. The rheology of fireclay mortars studied was more affected than high alumina mortars due to the difference in porosity of its raw materials constituents. In general, it was observed that the loss of plasticity of the fireclay mortars was reduced when additives, modifiers of the interface solid/water, have been introduced in these experiments. In the first 15 days of storage wet mortars showed a big change in its rheology, from fluid to gelatinous state. The greatest evidence of change was observed for mortars rheological behavior for the fireclay classes without additives and the lowest one was for the high alumina classes with additives. The microstructural analyses of the interface refractory mortar/brick were conducted using scanning electron microscopy with EDS microanalysis (SEM-EDS) that led to the identification of sodium ion from the mortar penetrating into the micropores of the refractory brick. It is possible to conclude that the

assumptions about the rheological changes truly are predominantly related to adsorption capillary mechanisms and when conditions are created for making this capillarity adsorption difficult, the mortar's rheological characteristic is less affected during the storage. It was not confirmed that the loss of strength that occurred when modifiers, additives for the solid interface/water, were added in mortars during its mixing. In general, for both classes of mortars studied it was observed that the best strength bonding results have occurred after heat treatment at 1400°C during 5h.



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	01
2.	OBJETIVOS.....	07
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	08
3.1.	Conceitos e definições pertinentes ao assunto.....	08
3.1.1.	Refratários.....	08
3.1.2.	Monolíticos.....	09
3.1.3.	Argamassas refratárias.....	10
3.1.4.	Concretos refratários.....	11
3.1.5.	Agregados refratários.....	12
3.1.6.	Argilas.....	12
3.1.7.	Argilas aniônicas ou “LDHs”.....	14
3.1.8.	Argilas refratárias.....	24
3.1.8.1.	Propriedades das argilas.....	25
3.1.9.	Chamotes.....	27
3.1.10.	Bauxitos.....	27
3.1.11.	Aluminas.....	27
3.1.12.	Silicato de Sódio.....	28
3.2.	Reologia.....	29
3.3.	Processo de fabricação de argamassas refratárias.....	31
3.4.	Ensaio realizados de caracterização de argamassas.....	33
3.4.1.	Granulometria.....	33
3.4.2.	Consistência.....	38
3.4.3.	Ensaio de tempo de retenção de água.....	39
3.4.4.	Ensaio de força ligante.....	41
3.5.	Densidade aparente.....	43
3.6.	Porosidade aparente.....	44
3.7.	Permeabilidade.....	45
3.8.	Distribuição de tamanho de poros.....	46
3.9.	Porosimetria de intrusão de mercúrio.....	47
3.10.	Área superficial específica.....	50
3.11.	Refratariedade.....	60
3.12.	Análise termogravimétrica.....	61

3.13.	Análise química.....	62
3.14.	Análise mineralógica.....	63
3.15.	Equipamentos típicos para produção de argamassa úmida.....	65
4.	METODOLOGIA.....	70
4.1.	Planejamento experimental.....	70
4.2.	Caracterização das matérias-primas utilizadas.....	74
4.2.1.	Distribuição granulométrica e área superficial específica.....	75
4.2.2.	Densidade e porosidade aparente.....	76
4.2.3.	Porosidade total – Porosimetria de intrusão de mercúrio e ASB.....	79
4.2.4.	Determinação termogravimétrica.....	81
4.2.5.	Análise química por FRX.....	82
4.2.6.	Identificação de fases mineralógicas por difrações de raios-X.....	83
4.2.7.	Ensaio de acompanhamento da estocagem das argamassas.....	84
4.2.7.1.	Ensaio para determinação de umidade.....	85
4.2.7.2.	Ensaio para determinação do tempo de retenção de água.....	85
4.2.7.3.	Ensaio para determinação da consistência das argamassas.....	86
4.2.7.4.	Ensaio para determinação da força ligante.....	86
4.3.	Análises da superfície e interface de argamassas/tijolo refratário.....	87
4.3.1.	Análise macroscópica.....	87
4.3.2.	Lupa estereoscópica.....	88
4.3.3.	Microscópico óptico.....	89
4.3.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	90
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
5.1.	Matérias-primas.....	93
5.1.1.	Análise granulométrica por peneiramento.....	93
5.1.2.	Análise granulométrica por centrifugação via cyclociser.....	94
5.1.3.	Análise granulométrica por espalhamento de radiação laser.....	97
5.2.	Área superficial específica.....	101
5.2.1.	Análise da área superficial específica por adsorção de nitrogênio.....	101
5.2.2.	Análise da área superficial por permeabelímetro tipo Blaine.....	103
5.3.	Análise de porosidade aparente e densidade aparente.....	104
5.4.	Análise química FRX.....	107
5.5.	Identificação de fases mineralógicas por difração de raios-X.....	108

5.6.	Análises termogravimétricas (TGA).....	112
5.7.	Análises da variação da umidade das argamassas durante a estocagem.....	118
5.8.	Estudo da variação reológica para argamassas de diferentes classes de alumina..	122
5.8.1.	Estudo preliminar em função do aumento da penetração.....	122
5.9.	Estudo das variações reológicas em função da estocagem de 12 meses.....	125
5.9.1.	Variação da penetração.....	125
5.9.2.	Análises do tempo de retenção de água.....	133
5.10.	Análise força ligante.....	142
5.11.	Análise da superfície e interface argamassa/tijolo refratário.....	157
5.11.1.	Análise macroscópica.....	157
5.11.2.	Análise com auxílio de lupa estereoscópica.....	158
5.11.3.	Análise microestrutural com auxílio do microscópio óptico.....	161
5.11.4.	Análise microestrutural com auxílio do MEV.....	163
6.	CONCLUSÕES.....	178
7.	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO.....	180
8.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	181
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	182
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	183
11.	DEMAIS REFERÊNCIAS PERTINENTES AO ASSUNTO.....	187
12.	ANEXOS.....	191
12.1.	Anexo I – Dados históricos da MRSA para bissilicato de sódio.....	191
12.2.	Anexo II – Dados históricos FRX de amostras de tijolos utilizados neste estudo.	192
12.3.	Anexo III– Resultados de porosimetria de mercúrio para chamote rosa.....	193
12.4.	Anexo IV – Resultado de porosimetria de mercúrio para AEB.....	196
12.5.	Anexo V – Resultados de granulometria de argilas da MRSA por difração laser..	199
12.6.	Anexo VI – Certificado de calibração prensa KRATOS da MRSA.....	201
12.7.	Anexo VII – Resultados históricos de PA para AEB e Chamote Rosa.....	204
12.8.	Anexo VIII – Dados típicos de FRX e DRX das principais MPs das utilizadas....	206

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. – Representação do mercado chinês no consumo mundial de refratários.....	1
Figura 1.2. – Tendência de consumo de refratários em indústrias siderúrgicas no Japão.....	2
Figura 1.3. – Evolução do consumo anual de monolíticos refratários.....	4
Figura 1.4. – Produção mundial de materiais refratários, ano 2010.....	4
Figura 3.1. – MET de microcristais lamelares, com perfil aproximadamente hexagonal, de hidróxido duplo de alumínio e níquel, COELHO (2007).....	14
Figura 3.2. – Estrutura do argilomineral caulinita, CALLISTER (2002).....	19
Figura 3.3. – MET de microcristais lamelares de caulinita, com perfil hexagonal.....	20
Figura 3.4. – Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET) do caulim caulínítico “Amazon 88” da CADAM-Rio Jari, Território do Amapá, SANTOS (1998).....	20
Figura 3.5. – MET de caulim haloisítico de Juíz de Fora, Minas Gerais, SANTOS (1998).....	21
Figura 3.6. – MET de caulim Haloisítico de Mar de Espanha, Minas Gerais, SANTOS (1998).....	21
Figura 3.7. – MET de caulim caulínítico do Rio Grande do Norte, SANTOS (1998).....	22
Figura 3.8. – MEV de cristais lamelares com perfil hexagonal de diquita, Ouray, Colorado, USA, COELHO e SANTOS (2007).....	22
Figura 3.9. – MET de microcristais lamelares, com perfil aproximadamente hexagonal de hidróxido duplo de alumínio e níquel, COELHO e SANTOS (2007).....	23
Figura 3.10. – Classificação dos fluidos quanto ao comportamento reológico, PANDOLFELLI (2000).....	30
Figura 3.11. – Fluxograma típico de produção de argamassas úmidas.....	31
Figura 3.12. – Tipo ro-tap.....	33
Figura 3.13. – Agitador suspenso.....	33
Figura 3.14. – Vibrador.....	33
Figura 3.15. – Peneiras utilizadas para peneiramento e subpeneiramento, BRANDÃO (2007).....	34
Figura 3.16. – Esquema de funcionamento do aparelho Cyclosizer Warman, BRANDÃO (2007).....	35

Figura 3.17. – Tabela de correções do equipamento Cyclosizer Warman, BRANDÃO (2007).....	35
Figura 3.18. – Representação da atenuação de raios-X dos granulômetros automáticos por sedimentação, BRANDÃO (2008).....	36
Figura 3.19. – Esquema de funcionamento do Malvern, BRANDÃO (2008).....	36
Figura 3.20. – Penetrômetro universal.....	38
Figura 3.21. – Detalhe do indicador.....	38
Figura 3.22. – Detalhe da lubrificação do penetrômetro antes de realizar o ensaio.....	38
Figura 3.23. – Tijolo com camada de argamassa de mesma classe de alumina.....	39
Figura 3.24. – Sobreposição dos tijolos separados por arames de 3mm.....	39
Figura 3.25. – Movimentos para determinar o tempo de retenção de água.....	40
Figura 3.26. – Equipamento para determinar o tempo de retenção de água.....	40
Figura 3.27 – Esquema de cálculo da força ligante (fratura).....	41
Figura 3.28 – Seqüência de preparação do corpo de prova para determinação da força ligante.....	42
Figura 3.29. – Posicionamento correto do corpo de prova sob o dispositivo de flexão.....	43
Figura 3.30. – Posicionamento incorreto do CP sob o dispositivo de flexão.....	43
Figura 3.31. – Distribuição de poros abertos e fechados no material refratário, DUARTE (2005) .....	44
Figura 3.32. – Representação esquemática dos poros abertos, poros fechados e canais comunicantes, DUARTE (2005).....	45
Figura 3.33. – Representação de poros de tamanhos diferentes na amostra de refratários, DUARTE (2005).....	46
Figura 3.34. – Representação de molhabilidade de sólidos por líquidos, BRANDÃO (2007).....	47
Figura 3.35. – Aspectos de molhabilidade de sólidos por líquidos, BRANDÃO (2007).....	47
Figura 3.36. – Esquema de porosimetria de intrusão de mercúrio, BRANDÃO (2007).....	48

Figura 3.37. – Representação esquemática do penetrômetro, BRANDÃO (2007).....	49
Figura 3.38. – Penetrômetros para diferentes tipos de grãos.....	49
Figura 3.39. – Porosímetro de intrusão de mercúrio: Micromeritics, modelo Autopore IV, série 9500, BRANDÃO (2007).....	50
Figura 3.40 – Influência da distribuição granulométrica sobre o empacotamento, BRANDÃO (2007).....	50
Figura 3.41. – Permeabilímetro blaine.....	51
Figura 3.42. – Esquema ilustrativo de permeabilímetro blaine, BRANDÃO (2007).....	52
Figura 3.43. – Esquema para exemplificar a adsorção em monocamada completa (1) e formação de múltiplas camadas e/ou falhas na monocamada (2), BRANDÃO (2007).....	53
Figura 3.44. – Esquema ilustrativo do funcionamento do aparelho de área específica por adsorção gasosa, BRANDÃO (2007).....	55
Figura 3.45. – Equipamento quantacrome para cálculo da área superficial por adsorção de N <sub>2</sub> .....	5
6	
Figura 3.46. – Representação gráfica de área superficial pelo método do multiponto, BRANDÃO, (2007).....	57
Figura 3.47. – Representação das curvas de adsorção BDDT, BRANDÃO, (2007).....	58
Figura 3.48. – Detalhes indicativos de funcionamento de aparelho para determinação ASE .....	59
Figura 3.49. – Determinação de cone pirométrico equivalente em refratários, DUARTE, (2005).....	60
Figura 3.50. – Análise termogravimétrica de uma amostra de caulinita, DUARTE, (2005).....	61
Figura 3.51. – Esquema de funcionamento do método de análise química por EDS.....	64
Figura 3.52. – Misturador tipo Sigma.....	65
Figura 3.53. – Aspecto da massa em misturador Sigma.....	65
Figura 3.54. – Vista interna do misturador com hélices dispersoras.....	66
Figura 3.55. – Vista interna do misturador com hélices dispersoras em movimento.....	66

Figura 3.56. – Vista interna do misturador com hélices tipo facas.....	67
Figura 3.57. – Vista interna do misturador com hélices tipo facas em movimento.....	67
Figura 3.58. – Vista interna do misturador Eirich.....	68
Figura 3.59. – Vista interna do misturador Eirich – mistura de plástico refratário.....	68
Figura 4.1. – Corpos de prova aluminosos e silicoaluminosos com suas respectivas argamassas.....	74
Figura 4.2. – Processo de saturação de CPs para determinação da PA e balança hidrostática.....	76
Figura 4.3.a. – Porosímetro de mercúrio micromeritics 9320 com detalhe acima à esquerda, penetrômetros nº5, utilizado no ensaio.....	80
Figura 4.3.b. – Equipamentos de determinação de área superficial (A) BET e (B) Blaine.....	81
Figura 4.4. – Aparelho Simultaneous Thermal Analysis, Netzsch, modelo STA 409.....	82
Figura 4.5. – Seqüência de preparação das amostras para ensaio de DRX.....	83
Figura 4.6. – Difratorômetro de raios-X, marca PANalytical, modelo X’Pert PRO.....	84
Figura 4.7. – Determinação de tempo de retenção de água segundo a ABNT NBR 8827..	85
Figura 4.8. – Determinação da consistência segundo a ABNT NBR 11508.....	86
Figura 4.9. – Determinação de força ligante segundo a ABNT NBR 8384.....	87
Figura 4.10. – Lupa estereoscópica com amostras preparadas para análise de superfícies..	88
Figura 4.11. – Microscópio ótico de luz refletida marca Carl Zeiss modelo Imager A 1-m .....	89
Figura 4.12. – Aparelho utilizado para metalização das amostras.....	89
Figura 4.13. – Aparelho Field Emission Scanning Eletronic Microscope marca Jeol, modelo JSM-7500F.....	91
Figura 4.14. – Detalhe da colocação do CP já metalizado no porta amostras.....	91
Figura 4.15. – Captura de imagem MEV para análise.....	92
Figura 5.1. – Dados históricos de PA para chamote rosa.....	104
Figura 5.2. – Dados históricos de PA para alumina eletrofundida branca.....	105
Figura 5.3. – Difratorograma: espectro de DRX da amostra de argila rosa.....	109

Figura 5.4. – Difratoograma: espectro de DRX da amostra de chamote rosa.....	109
Figura 5.5. – Difratoograma: espectro de DRX da amostra de argamassa SiAl .....	110
Figura 5.6.a. - Difratoograma: espectro de DRX da amostra de argamassa SiAl após 110°Cx24h.....	110
Figura 5.6.b. – Difratoograma: espectro de DRX da amostra de argamassa aluminosa, após 1400°Cx5h.....	111
Figura 5.7. – TGA amostra de chamote rosa.....	112
Figura 5.8. TGA amostra de Alumina Eletrofundida Branca. ....	113
Figura 5.9. – TGA amostra de argila rosa.....	114
Figura 5.10. - TGA amostra de argamassa aluminosa com penetração P280mm.....	115
Figura 5.11. - TGA amostra de argamassa silicoaluminosa com penetração P280m.....	115
Figura 5.12. - TGA amostra de argamassa aluminosa com penetração P400mm.....	116
Figura 5.13. - TGA amostra de argamassa silicoaluminosa com penetração P400mm.....	116
Figura 5.14. – Variação da umidade argamassa aluminosa penetração P280mm.....	118
Figura 5.15. – Variação da umidade argamassa aluminosa penetração P400mm.....	119
Figura 5.16. - Variação da umidade argamassa silicoaluminosa penetração P280mm.....	119
Figura 5.17. – Variação da umidade argamassa silicoaluminosa penetração P400mm.....	120
Figura 5.18. - Variação da penetração com o tempo de estocagem.....	123
Figura 5.19. – Variação da penetração com o tempo de estocagem para argamassa de diferentes classes de alumina.....	124
Figura 5.20. – Aspecto da argamassa SiAl P280mm, sem aditivos, após 60 dias de estocagem.....	127
Figura 5.21. – Variação da penetração de argamassa SiAl P280mm com a estocagem .....	129
Figura 5.22. - Variação da penetração de argamassa SiAl P400mm com a estocagem.....	129
Figura 5.23. - Variação da penetração de argamassa aluminosa P280mm com a estocagem.....	132
Figura 5.24. - Variação da penetração de argamassa SIAI P 400mm com a estocagem.....	132



Figura 5.25. – Variação do tempo de retenção para argamassa SiAl P280mm.....	134
Figura 5.26. - Variação do tempo de retenção para argamassa SiAl P400mm.....	135
Figura 5.27. – Variação do tempo de retenção para argamassa SIAI P280mm.....	138
Figura 5.28. – Variação do tempo de retenção para argamassa aluminosa P400mm.....	138
Figura 5.29. – Forma de apresentação de resultado na máquina Kratos.....	142
Figura 5.30. – CP de argamassa de tijolo SiAl rompido fora da junta de ligação.....	143
Figura 5.31. – Gráfico de FL após 110°Cx24h argamassa aluminosa P280mm.....	148
Figura 5.32. – Gráfico de FL após 110°Cx24h argamassa aluminosa P400mm.....	148
Figura 5.33. – Gráfico de FL após 110°Cx24h argamassa aluminosa P280mm.....	149
Figura 5.34. – Gráfico de FL após 110°Cx24h argamassa aluminosa P400mm.....	149
Figura 5.35. – Resultado FL argamassa SiAl P280mm após 110°Cx24h.....	154
Figura 5.36. – Resultado FL argamassa SiAl P400mm após 110°Cx24h.....	154
Figura 5.37. - Resultado FL argamassa SiAl P280mm após 1400°Cx5h.....	155
Figura 5.38. - Resultado FL argamassa SiAl P400mm após 1400°Cx5h.....	155
Figura 5.39. –Imagem de topo da superfície de CP SiAl após secagem a 110°Cx24h.....	157
Figura 5.40. – Imagem de topo da superfície de um CP SiAl após queima 1400°Cx5h....	157
Figura 5.41. – Interface sistema aluminoso após secagem (E) e após queima (D).....	158
Figura 5.42. – Interface sistema silicoaluminoso após secagem (E) e após queima (D)...	158
Figura 5.43. – Imagem de topo sistema aluminoso após secagem (E) e queima (D).....	159
Figura 5.44. – Imagem da superfície de topo argamassa/tijolo após ensaio FL.....	159
Figura 5.45. – Imagem Microscópio ótico aumento 50x, AEB (E) chamote (D).....	161
Figura 5.46. – Imagem de interface dos sistemas SiAl (E) e Aluminoso (D) após secagem a 110°Cx24h.....	162
Figura 5.47. –Imagem de interface dos sistemas SiAl (E) e Aluminoso (D) após queima de 1400°Cx5h.....	162
Figura 5.48. – Microanálise da área da interface argamassa/tijolo SiAl após queima a 1400°Cx5h, aumento 100x.....	164

Figura 5.49. – Microanálise da área da interface argamassa/tijolo SiAl após queima a 1400°Cx5h, aumento 200x.....	166
Figura 5.50 - Microanálise da área de maior microporosidade situada a 3mm de profundidade da interface de uma amostra SiAl, após queima 1400°Cx5h, aumento de 1000x.....	167
Figura 5.51. - Imagem e micro análises linear desde a interface argamassa/tijolo até a extremidade da amostra, sistema SiAl, após queima 1400°Cx5h.....	168
Figura 5.52. - Imagem e micro análises pontuais e de área, situada aproximadamente entre 3,5 a 4,5mm de profundidade da interface de uma amostra do sistema aluminoso, após queima 1400°Cx5h.....	169
Figura 5.53. – Espectros de EDS das microanálises dos pontos da imagem figura 5.52.....	170
Figura 5.54. – Imagem e micro análises linear entre 3mm da interface e a extremidade da amostra, sistema aluminoso, após queima 1400°Cx5h.....	171
Figura 5.55. - Imagem e micro análises linear entre 4 e 4,5mm de profundidade da interface do sistema aluminoso, após queima 1400°Cx5h.....	172
Figura 5.56. – Imagem e micro análises de ponto e área situados entre 4,0 e 4,5mm de profundidade em relação à interface, sistema aluminoso, após queima 1400°Cx5h.....	173
Figura 5.57. – Imagem e micro análise diária situada no seio da argamassa e no seio do tijolo, sistema aluminoso, após queima 1400°Cx5h.....	174
Figura 5.58. - Imagem e micro análises linear desde a interface até 1,5mm de profundidade, sistema aluminoso, após secagem a 110°Cx24h.....	175
Figura 5.59. - Imagem e micro análises linear desde 1,5mm abaixo interface até 3,0mm de profundidade para sistema SiAl, após secagem 110°Cx24h.....	176
Figura 5.60. – Imagem e micro análises da área desde a interface até 3,5mm de profundidade para sistema aluminoso, após secagem 110°Cx24h.....	177

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 3.1: Classificação materiais refratários SiAl com base em análises químicas .....	13
Quadro 3.2: Demonstrativo do cálculo de base calcinada de caulinita, COOREA (2006).....	13
Tabela 4.1: Formulações base do estudo.....	70
Tabela 4.2: Planejamento dos experimentos.....	71
Tabela 5.1: Resultados de análise granulométrica por peneiramento a úmido.....	94
Tabela 5.2: Resultado de análise granulométrica, chamote SiAL (rosa), por sedimentação com equipamento Cyclosizer.....	96
Tabela 5.3: Resultados de análise granulométrica da amostra de chamote SiAl (rosa).....	98
Tabela 5.4: Resultados análise granulométrica da amostra de Alumina Eletrofundida.....	99
Tabela 5.5: Resultados de análise granulométrica da amostra de argila SiAl.....	100
Quadro 5.1: Dados de granulometria extraídos dos gráficos dos histogram report .....	101
Tabela 5.6: Resultado de porosimetria de mercúrio.....	106
Tabela 5.7: Resultado de análise química quantitativa por FRX .....	107
Quadro 5.2: Análise dos dados dos TGAs referentes à argamassas.....	117
Tabela 5.8: Estatística variação percentual de umidade argamassas .....	121
Tabela 5.9: Variação da penetração para argamassa SiAl com P280mm.....	126
Tabela 5.10: Variação da penetração para argamassa SiAl com P400mm.....	128
Tabela 5.11: Variação da penetração para argamassa aluminosa com P280mm.....	130
Tabela 5.12: Variação da penetração para argamassa aluminosa com P400mm.....	131
Tabela 5.13: Variação do tempo de retenção de água argamassa SiAl P280mm .....	136
Tabela 5.14: Variação do tempo de retenção de água argamassa SiAl P400mm.....	137
Tabela 5.15: Variação do tempo de retenção de água argamassa aluminosa P280mm.....	140
Tabela 5.16: Variação do tempo de retenção de água argamassa aluminosa P400mm.....	141
Tabela 5.17: Resultados de FL após 110°Cx24h de argamassa aluminosa P280mm .....	144
Tabela 5.18: Resultados de FL após 110°Cx24h de argamassa aluminosa P400mm .....	145
Tabela 5.19: Resultados de FL após 1400°Cx5h de argamassa aluminosa P280mm.....	146
Tabela 5.20: Resultados de FL após 1400°Cx5h de argamassa aluminosa P400mm.....	147
Tabela 5.21: Resultados FL após 110°Cx24h Argamassa Silicoaluminosa P280mm.....	150
Tabela 5.22: Resultados FL após 110°Cx24h argamassa silicoaluminosa P400mm.....	151
Tabela 5.23: Resultados FL após 1400°Cx5h argamassa silicoaluminosa P280mm.....	152
Tabela 5.24: Resultados FL após 1400°Cx5h argamassa silicoaluminosa P400mm.....	153

## LISTA DE NOTAÇÕES:

## ALFABETO LATINO

- . A: leitura das caracterizações efetuadas numa idade qualquer
- . B: leitura das caracterizações efetuadas após a desforma
- .  $C_1$ : constante dependente diretamente da tensão superficial e da densidade da água e inversamente proporcional à sua viscosidade dinâmica
- . d: distância interplanar em difração de raios-X
- . E: módulo de elasticidade dinâmico
- . F: frequência de ressonância
- . g: aceleração da gravidade
- . L: comprimento do CP
- . N: número de poros capilares na superfície analisada
- . P: peso volumétrico
- . R: raio médio do conjunto de poros capilares
- . T(x): Intervalo de tempo em (x) dias decorridos desde a produção da argamassa

## ABREVIATURAS

- . ABCP: Associação Brasileira de Cimento Portland
- . ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- . AEB: alumina eletrofundida branca
- . ASB: Área Superficial Blaine
- . Alum: sistema aluminoso(a)
- . ASTM: American Society for Testing and Materials
- . CMC: carboximetilcelulose
- . CP: corpo de prova
- . PPGEM: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas
- . CS: silicato de sódio
- . DRX: difração de raios-X
- . DMA: Densidade de Massa Aparente
- . E: módulo de Young
- . EDS: energy dispersive spectrometer (espectrômetro dispersivo em energia)
- . EDXRF: energy dispersive X-ray fluorescence
- . EEUFMG: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais
- . FMBV: Fábrica de Massas Básicas e Vibrados ( RISA CI – Grupo MRSA)
- . FL: Força Ligante
- . FRX: espectrometria de fluorescência de raios-X
- . ICDD: International Center for Diffraction Data
- . IES: imagem de elétrons secundários no MEV

- . IKERA: Empresa pertencente à Magnesita Refratários S/A extinta em 2009.
- . INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- . ms: massa do corpo de prova seco
- . MO: microscopia ótica
- . MET: microscopia eletrônica de transmissão
- . MEV: microscópio eletrônico de varredura (ou microscopia eletrônica de varredura)
- . NBR: Norma Brasileira
- . TRA: tempo de retenção de água
- . SiAl: sistema sílicoaluminoso (a)
- . $S_0$ : constante elástica da ligação
- . UR: umidade relativa

## UNIDADES

- . Å: angstrom
- . °Be: Graus Baumé
- . cal/g: caloria por grama
- . cm<sup>2</sup>: centímetro quadrado
- . cm<sup>3</sup>: centímetro cúbico
- . eV: elétron-volt
- . g: grama
- . g/cm<sup>2</sup>: grama por centímetro quadrado
- . g/cm<sup>3</sup>: grama por centímetro cúbico
- . keV: quiloelétron-Volt
- . kgf/cm<sup>2</sup>: quilograma força por centímetro quadrado
- . m: metro
- . mm: milímetro
- . mm/m: milímetro por metro
- . N: newton
- . nm: nanometro
- . N/mm<sup>2</sup>: newton por milímetro quadrado
- . MPa: megapascal
- . torr: unidade de vácuo
- . μm: micrometro
- . #: mesh (malha de peneira)

## SÍMBOLOS E COMPOSTOS QUÍMICOS

- .  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : alumina
- .  $\text{AlO}_4^-$ : íon aluminato
- .  $\text{Na}^+$  : íon cálcio
- .  $2\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{O}$ : Bissilicato de sódio
- .  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 . 5\text{H}_2\text{O}$ : Metassilicato de sódio pentahidratado
- .  $\text{Na}(\text{OH})$ : hidróxido de sódio (soda cáustica)
- .  $\text{H}_2\text{O}$ : água
- .  $\text{K}_2\text{O}$ : óxido de potássio
- .  $\text{MgO}$ : óxido de magnésio
- .  $\text{SiO}_2$ : sílica



## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de refratários possui uma importância estratégica na cadeia produtiva do setor industrial, pois sem ela não haveria refratários para a produção nas indústrias de transformação de base como petróleo, aço, cimento, vidro, alumínio, cobre, dentre outras.

O perfil da indústria de refratários em 2011, segundo a Federação Européia de Produtores de Refratários - PRE, aponta esta como uma indústria importante do setor cerâmico, com produção anual em torno de 43 milhões de toneladas, gerando volume de negócios da ordem de 4 bilhões de euros (PRE-EUROSTAT).

A figura 1.1 evidencia o crescimento e pujança atual da produção de refratários da China, sendo motivo de preocupação para os demais produtores mundiais do setor, fato que leva os demais países a estudos de medidas para contenção e bloqueio deste crescimento acelerado e proteção de divisas cambiais.

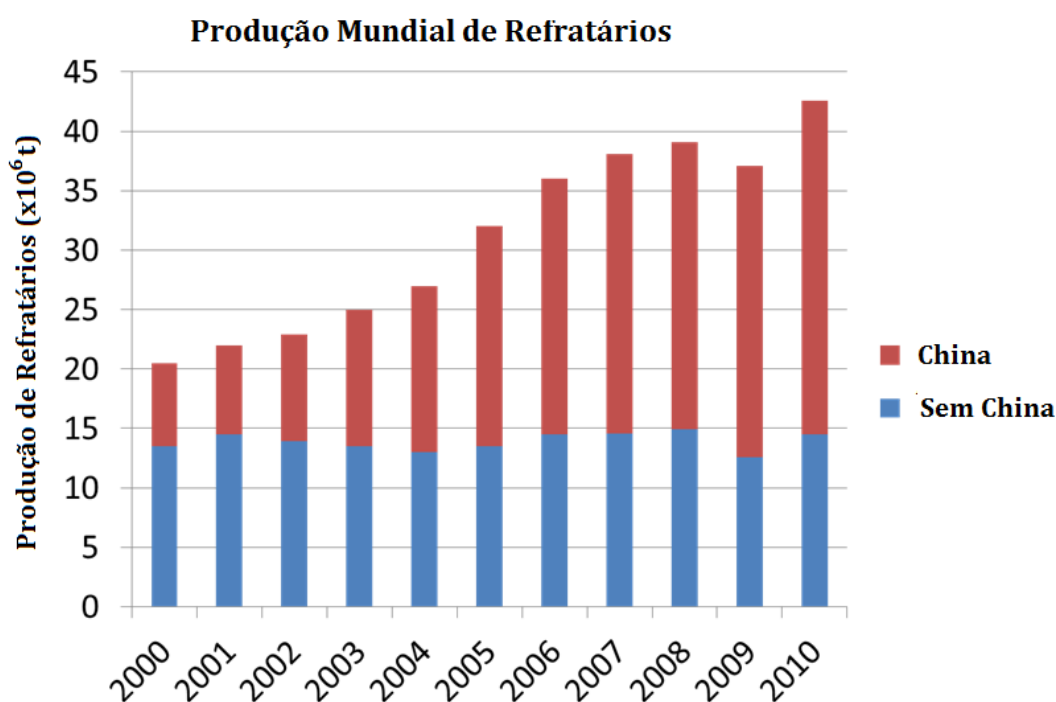


Figura 1.1: Representação do mercado chinês no consumo mundial de refratários, fonte: PRE-EUROSTAT.

Conforme pode ser observado na Figura 1.2, que representa o mercado no Japão, mas pode ser ampliada para os demais mercados mundiais do setor refratário, a constante evolução tecnológica na indústria de refratários tem gerado, além de produtos com superior desempenho, materiais que possam ser aplicados de maneira simples, eficiente e econômica.

Como resultado dessa tendência, tem-se observado um crescimento relativo significativo na utilização dos materiais monolíticos em detrimento aos tijolos refratários.

Isto porque, além de apresentarem uma acentuada evolução em seu desempenho, tais materiais possuem grande versatilidade de aplicação por poderem ser moldados in loco.

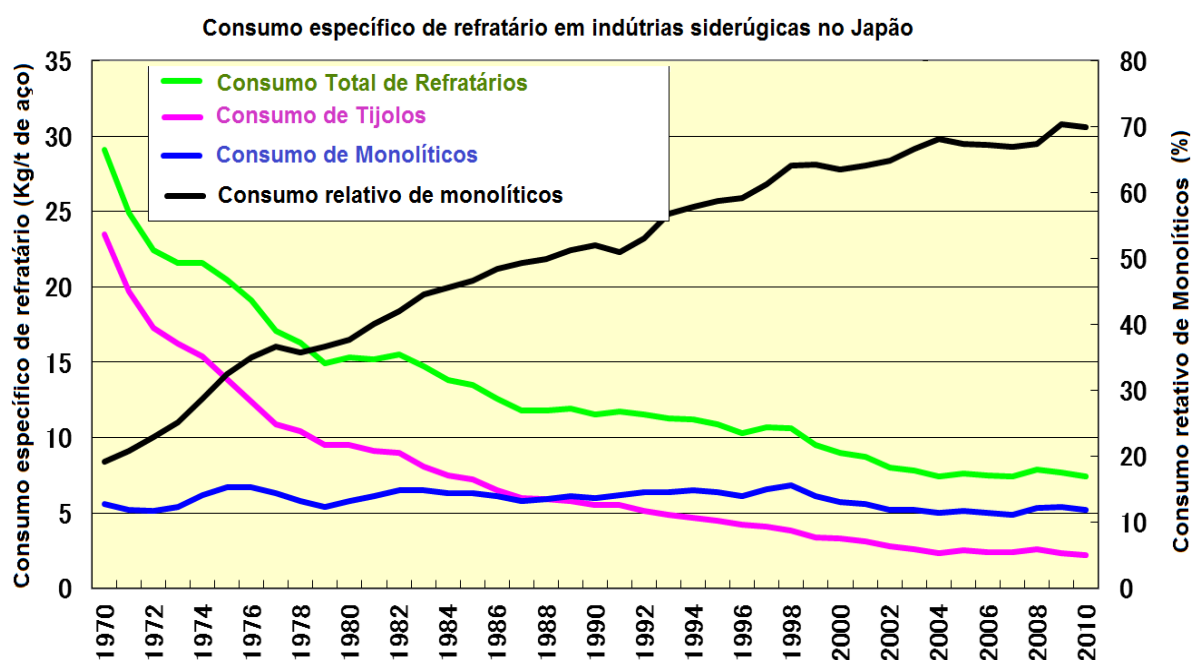


Figura 1.2: Tendência de consumo de refratários em indústrias siderúrgicas no Japão.

Fonte: Taikabutsu Overseas, vol.31, n.2, 2011.

Conforme evidencia a Figura 1.2, materiais refratários monolíticos, como as argamassas, concretos refratários e as massas de projeção vêm sendo usados em aplicações diversas nas indústrias principalmente siderúrgicas, em volumes relativos cada vez maiores, enquanto há uma queda significativa no consumo específico dos tijolos refratários.

Pode-se observar na Figura 1.3 que o percentual de utilização de argamassas gira em torno de 5% do consumo total de monolíticos e em 2010 este percentual caiu para 3,6%, segundo publicação mais recente da mesma fonte, figura 1.4.

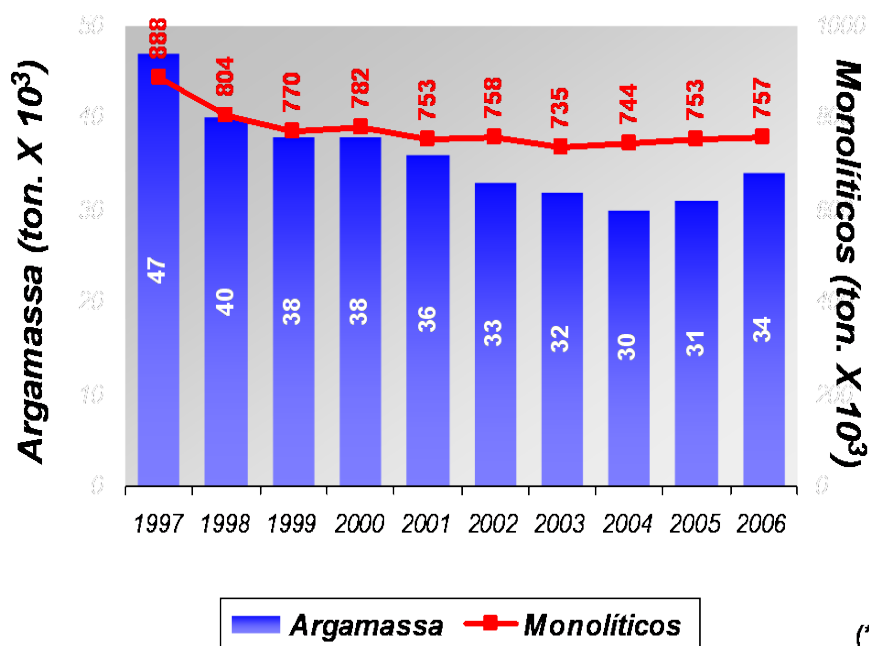
Esta queda é proveniente do grande avanço tecnológico ocorrido em refratários, assim como das melhorias operacionais havidas nos clientes (DUARTE, et al., 1999).

A queda deste consumo também está associada à tendência de otimização contínua dos processos siderúrgicos decorrentes de trabalhos conjuntos clientes/fornecedores em modalidades contratuais praticadas do tipo CPP, custo por performance que vem sendo praticado e aprimorado no mercado na última década.

Ainda segundo DUARTE (2005), a indústria brasileira de refratários já deu passos importantes na direção de uma nova era no relacionamento com seus fornecedores e clientes, adotando modernas técnicas de marketing, enfatizando a prestação de serviços, engenharia, logística de produção e reinvestindo uma grande parcela de seus lucros em pesquisa e desenvolvimento.

A indústria de refratários brasileira está situada entre as mais avançadas do mundo, com produtos de alta qualidade, desenvolvidos para maximizar a performance dos equipamentos. Ela tem feito uma contribuição significativa para as indústrias siderúrgicas, de cimento, não-ferrosos, vidro, petroquímica e outras, diminuindo os custos específicos com refratários e aprimorando a qualidade de seus produtos através do uso de melhores sistemas refratários (DUARTE, 2005).

Entretanto, deve-se ressaltar neste cenário de tendência de crescimento de monolíticos que a sua aplicação requer cuidados na preparação *in locu*. Muitos destes não são levados a sério pelos aplicadores ficando o dilema da performance dividido entre a qualidade do produto e sua correta aplicação, o que passa a requerer cada vez mais a presença do fornecedor no cliente para fornecer a assistência técnica na busca incessante por melhores desempenhos.



(\*) FONTE: Taikabutsu Overseas, vol.27, nº2, 2007.

Figura 1.3: Evolução do consumo anual de monolíticos refratários, Japão.

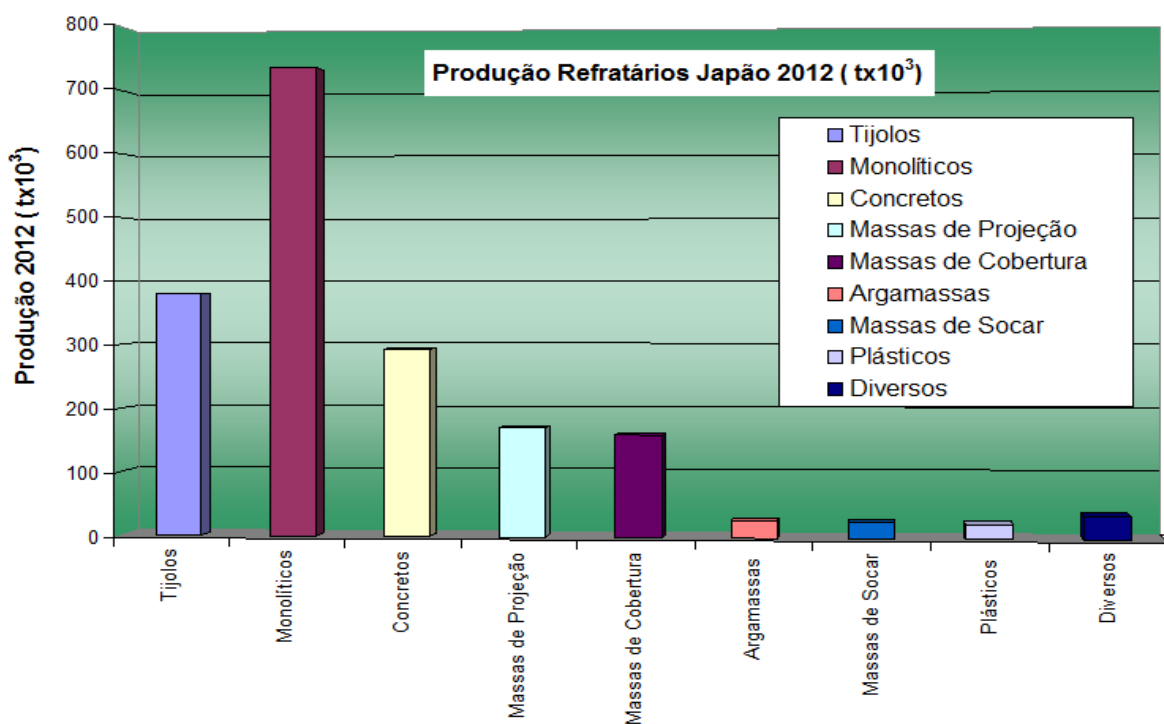


Figura 1.4: Produção mundial de materiais refratários, ano 2010.

Fonte: Taikabutsu Overseas, vol.31, n.2, 2011.

Conforme evidenciado pela figura 1.4, apesar de possuírem consumo anual expressivo considerável, em torno de 26,3 mil/ano, não existe literatura específica sobre argamassas refratárias. As poucas literaturas disponíveis encontradas foram relatórios internos da extinta IKERA, empresa do grupo Magnesita e do Centro de Pesquisas da Magnesita Refratários S/A retratando situações pontuais de trabalhabilidade das mesmas, ou treinamentos internos ministrados no grupo Magnesita.

Em 2007 foi realizado, na IKERA, estudo interno por 4 meses, com o objetivo de conhecer as alterações de e perda de trabalhabilidade para três classes de argamassas úmidas ligadas a silicato de sódio neste período. Entretanto este estudo só forneceu uma idéia das alterações reológicas. Não foram estudados outros aspectos importantes para argamassas úmidas, tais como tempo de retenção de água, perda de umidade, resistência da força ligante, nem aspectos microestruturais da interface argamassa/tijolo refratário.

Conforme consulta a vários pesquisadores e especialistas da Magnesita Refratários SA ligados ao tema, da Krosaki Harima, professores da UFMG e UFSCAR além de pesquisas na internet, não foram encontradas publicações científicas sobre o assunto argamassas refratárias, dando a esta pesquisa um caráter pioneiro.

Argamassas refratárias são definidas como a mistura homogênea de agregado(s) finos e superfinos, aglomerante(s) inorgânico(s) e água, contendo ou não aditivos ou adições, com propriedades de aderência e endurecimento em função da combinação destes materiais.

Já para as argamassas de revestimento utilizadas pela construção civil, segundo CARVALHO JÚNIOR (2005) podem ser definidas como a mistura homogênea de agregado(s) miúdo(s), aglomerante(s) inorgânico(s) e água, contendo ou não aditivos ou adições, com propriedades de aderência e endurecimento, para os quais vários estudos já foram realizados. Como exemplos, podem ser citados: CINCOTTO (1989), estudo a respeito das principais manifestações patológicas das argamassas de revestimento.

Ainda segundo CARVALHO JÚNIOR (2005), em relação aos estudos sobre a aderência da argamassa de construção civil à base, também muito já foi realizado CARASEK et al. (2001); TAHA & SHRIVE (2001); KURODA et al. (2000); SILVA & LIBÓRIO (2002).

Para entender o processo de envelhecimento das argamassas refratárias úmidas ligadas a bissilicato de sódio, durante a estocagem, é necessário conhecer algumas propriedades de seus constituintes sólidos, tais como os chamotes, as aluminas e as argilas.

A caracterização destas matérias-primas é parte natural do controle de processo dos fabricantes de refratários. Serão utilizados dados históricos retirados do SAP – Sistema de Apontamento de Produção da Magnesita Refratários S/A para complementar a pesquisa.

O estudo da variação reológica, das propriedades mecânicas e das interfaces argamassa/tijolo foi pautado na realização de ensaios físicos normalizados pela ABNT e análise microscópica das interfaces com auxílio do MEV, os quais possibilitaram verificações dos possíveis impactos causados pela introdução de aditivos pré-selecionados visando manter, ou diminuir, as variações da consistência destas durante o período de sua estocagem e maior conhecimento dos fenômenos de ligação na interface.

Os trabalhos para a realização desta pesquisa compreenderam as seguintes etapas:

Formulação, produção, e realização de ensaios após produção e em períodos pré-determinados durante os 12 meses de estocagem, precedidos pela caracterização das matérias-primas.

A justificativa deste trabalho, além de atender aos objetivos propostos, foi minimizar a escassez de referências sobre o tema argamassas refratárias, pois o termo argamassa está amplamente difundido na sociedade relacionado somente à mistura de cimento portland, areia e cal normalmente utilizada em construção civil, como já mencionado.

Argamassas refratárias, em geral, estão relacionadas entre si por um importante constituinte em comum, a argila, principal responsável pela plasticidade e trabalhabilidade das argamassas refratárias. Portanto, as argilas terão uma ênfase no estudo mais aprofundado em relação às demais matérias-primas constituintes deste trabalho.

## 2. OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo estudar as possíveis relações entre as propriedades reológicas das argamassas com a variação da porosidade das matérias-primas e propriedades de superfície argamassa/tijolo refratário para duas diferentes classes de argamassas refratárias úmidas ligadas a bissilicato de sódio durante o tempo de estocagem.

Objetivos específicos:

- i. Caracterizar amostras de matérias-primas importantes, constituintes das argamassas refratárias estudadas neste trabalho de pesquisa: alumina eletrofundida branca, chamote, argila;
- ii. Estudar o efeito do tempo de estocagem sobre as propriedades reológicas e de ligação das duas diferentes classes de argamassas refratárias úmidas ligadas a bissilicato de sódio através de ensaios de penetração, tempo de retenção de água e força ligante;
- iii. Verificar a possível correlação entre propriedades mecânicas, como força de ligação, que configura a aderência da argamassa à base, com aspectos microestruturais na interface argamassa-tijolo (migração de aglomerante para os poros da base) utilizando microscópio eletrônico de varredura com microanalisador EDS (MEV-EDS);
- iv. Estudar a influência de aditivos modificadores de viscosidade da água, como a CMC, e de reagentes modificadores de cargas superficiais, como NaOH, logo após a produção e durante o tempo de estocagem das argamassas refratárias úmidas ligadas a bissilicato de sódio.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão apresentadas considerações a respeito dos materiais relacionados ao tema de refratários monolíticos não moldados (refratários monolíticos, concretos e argamassas refratárias e seus constituintes) abordando o atual estado da arte destes materiais e suas técnicas de utilização. Serão ainda mencionados os sistemas de aderência de uma argamassa refratária ao substrato do tijolo refratário, e apresentados métodos de investigação para aspectos físicos, químicos, reológicos e microestrutural.

#### **3.1- Conceitos e definições pertinentes ao assunto**

##### **3.1.1 – Refratários**

Refratário é um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não, geralmente não metálico, que retém a forma física e a identidade química quando submetido a altas temperaturas (ABNT: NBR 8826).

A maioria dos materiais refratários não possui uma temperatura de fusão real, mas quando aquecidos, fundem ou amolecem progressivamente em uma faixa de temperatura. Dentro desta faixa de temperatura o refratário contém fases cristalinas e líquidas. Não há uma temperatura definida que delimite a fase sólida da líquida. A habilidade do refratário em se permanecer rígido em altas temperaturas depende não somente dos pontos de fusão de seus componentes cristalinos, ou dos eutéticos formados entre eles, mas também da quantidade e da viscosidade da fase líquida presente, DUARTE (2005).

Os materiais refratários podem ser classificados de diversas maneiras uma delas é pela predominância de seus constituintes majoritários (ABNT: NBR 10237) e como por exemplo, pode-se citar:

refratário aluminoso: refratário constituído essencialmente, de sílica e alumina, cujo teor ponderal de óxido de alumínio é superior a 46%, em base calcinada.



Refratário básico: material refratário constituído essencialmente por óxidos de metais alcalino-terrosos. O uso comercial deste termo inclui também refratários feitos de cromita ou combinações de cromita e magnesita.

Refratário cromítico: refratário fabricado essencialmente a partir de minério de cromo ou cromita.

Refratário cromomagnesiano: refratário fabricado essencialmente a partir de uma mistura de cromita e magnésia na qual a cromita predomina em quantidade.

Refratário silicoaluminoso: refratário constituído essencialmente de sílica e alumina, cujo teor ponderal de óxido de alumínio é inferior a 45% em base calcinada.

Refratário de zirconita: refratário constituído essencialmente de zirconita.

A presença de ligações iônicas e covalentes são os principais fatores responsáveis pela alta estabilidade dos materiais cerâmicos e refratários. A temperatura de fusão é em média superior à dos metais, e ainda são mais duros e resistentes ao ataque químico (VAN VLACK, 1973).

Os materiais cerâmicos mais fortes e estáveis, geralmente, possuem uma rede estrutural tridimensional, com ligações igualmente fortes nas três direções. A complexidade das estruturas dos materiais cerâmicos é responsável pela baixa cinética de suas reações cerâmicas (VAN VLACK, 2003).

### **3.1.2 – Monolíticos**

Refratário moldável que pode ser instalado sem juntas para fornecer uma estrutura completa (ABNT: NBR 8826). Ampliando esta definição da ABNT, pode-se dizer que monolíticos são produtos que podem ser fornecidos prontos (pré-moldados) ou serem misturados com água ou aditivos químicos para obtenção de um corpo refratário único.

Podem ser aplicados por socagem, vertimento e vibração ou projeção pneumática, bombeamento, ou outro método de aplicação com a finalidade de se obter revestimentos sem juntas.

Este tipo de revestimento necessita de mão de obra especializada, uma vez que as propriedades finais do revestimento estão intimamente relacionadas às possíveis falhas de aplicação, tais como a não observância aos detalhes de tempo de mistura e relação água cimento, vibração por imersão inadequada (forma de vibração, diâmetro da agulha do vibrador) ou ineficiente (baixa intensidade), vibração externa inadequada com posicionamento da fixação equivocada dos vibradores, manuseio das peças pré-moldadas antes da pega final, cura ineficiente ou inadequada.

### **3.1.3- Argamassas refratárias**

A ABNT: NBR 8826 define argamassa refratária como produto refratário não conformado constituído de grãos finamente moídos, podendo ser misturado com água e/ou aditivos ligantes: é adequado para assentar, unir ou proteger outros refratários. Pode ser acondicionado no estado seco ou úmido. Podem ser: de pega a quente, que adquire resistência após aquecimento; de pega ao ar, que adquire resistência após secagem, sem aquecimento ou de pega cerâmica que desenvolve resistência após aquecimento com aparecimento de novas fases.

Os agentes ligantes mais difundidos no meio refratarista para produção de argamassa refratária são:

Os silicatos de sódio neutro ou alcalino com relação  $\text{NaO}_2/\text{SiO}_2$  entre 1:1 (silicato), 1:2 (bissilicato) ou 1:3 (trissilicato), que existem tanto na forma de pó ou de xarope (solução) com concentrações que variam normalmente entre 40 e 55°Be;

Os fosfatos de alumínio, tipo aluphos (monofosfato de alumínio hidratado) ou o próprio ácido fosfórico;

Outros de menor relevância em volume são sulfato de alumínio, sulfato de magnésio além das resinas fenólicas e epoxídicas mais comuns nos refratários antiácidos.

Com relação à carga mineral utilizada esta pode ser aluminosa, silicoaluminosa, básica, cromítica, quartzosa, a base de zircônia ou uma mistura destas, mas sempre é necessário a incorporação de argila a esta carga mineral normalmente na proporção entre 10 a 20%.

Quando se requer por algum motivo baixo teor de argila pode-se utilizar bentonito sódico, que é uma argila modificada de elevados índices de plasticidade e poder de inchamento, em proporções que normalmente variam entre 0,5% e 2,0%.

As argamassas básicas, à base de sinter de MgO, são produzidas geralmente no estado seco devido à hidratação do MgO e formação de  $Mg(OH)_2$  durante a estocagem.

Quando se requer uma argamassa básica pronta para uso esta pode ser fornecida utilizando resinas líquidas, mas este tipo de argamassa não é comum no meio refratarista, onde predominam as argamassas úmidas ligadas à bissilicato de sódio e ligantes fosfáticos.

### **3.1.4- Concretos refratários**

A norma ABNT: NBR 8826 define concreto refratário como 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.

Aos concretos refratários podem ser adicionadas fibras orgânicas para promover a formação de poros e facilitar a secagem e fibras metálicas para minimizar a formação de trincas, bem como sua propagação direcional.

Segundo esta mesma norma concretos refratários podem ser classificados em relação à quantidade de cimento em regulares (  $CaO > 2,5\%$  ), baixo teor de cimento (  $CaO$  1,0% a 2,5% ), ultrabaixo teor de cimento (  $CaO$  0,2% à 1,0% ) e sem cimento (  $CaO < 0,2\%$  ).

Com a complexidade de tipos de concretos é de se esperar que a definição da ABNT: NBR 8826 de abril de 1997 necessita ser atualizada para abranger o atual estado da arte, pois hoje com o avanço da nanotecnologia existem concretos ligados à sílica coloidal, polifosfatos de cálcio e sódio, dentre outros agentes ligantes, como os argilominerais que conferem resistência aos concretos após queima.

### **3.1.5- Agregados refratários**

Agregado refratário como produto refratário constituído essencialmente de materiais granulares em faixas granulométricas determinadas naturais, beneficiado ou sintético geralmente utilizado na fabricação de outros refratários (ABNT NBR 8826).

Os agregados refratários mais comuns são o sínter de MgO, as aluminas sinterizadas e eletrofundidas branca ou marrom, o bauxito calcinado, os chamotes, o quartzo, os carbetos de silício, os nitretos de ferro, as cromitas, a magnésia eletrofundida, o espinélio, a mulita, ou outras misturas sinterizadas ou eletrofundidas com composições químicas especiais.

### **3.1.6- Argilas**

CORREA (2006) afirma, no capítulo sobre classificação de argilas refratárias, que as argilas são materiais naturais de ampla utilização pelo seu baixo custo, decorrência da facilidade de extração e abundância na natureza.

O mesmo cita SOUZA SANTOS (1975), que agrupa as argilas naturais do ponto de vista da aplicação tecnológica, em dez grupos diferentes: I- Cerâmicas; II- Cargas para borracha vulcanizada; III- Fabricação de papel; IV- Diluente para inseticidas; V- Carga ou enchimento para tintas e plásticos; VI- Indústria do concreto; VII- Descoramento de óleos vegetais; VIII- Catalisadores para a indústria do petróleo; IX- Lamas para perfuração de poços de petróleo; X- Aglomerantes de areia de fundição.

As argilas cerâmicas se classificam em três grupos: utilizadas em cerâmica vermelha, em cerâmica branca e as utilizadas em materiais refratários silicoaluminosos e aluminosos, CORREA (2006).

Ainda segundo CORREA (2006), as argilas que, por análises químicas em base calcinada, apresentam teores entre 22,00% e 45,99% de alumina são classificadas como matérias primas para a produção de materiais refratários silicoaluminosos. Acima de 46,00% de alumina são classificadas como aluminosas.

Argilas para materiais refratários silicoaluminosas ou aluminosas podem ser definidas conforme seu comportamento frente ao ensaio do cone pirométrico equivalente, correspondente, no mínimo, a dos refratários silicoaluminosos da classe SA-4, exigência mais baixa, conforme ABNT NBR -10.239, apud CORREA (2006), quadro 3.1, abaixo.

Quadro 3.1 – Classificação de materiais refratários silicoaluminosos com base em análises químicas, CORREA (2006).

Classe	SA-4	SA-3	SA-2	SA-1
Característica				
% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,00 a 27,99	28,00 a 33,99	34,00 a 39,99	40,00 a 45,99

Argilas que excedem o teor de 46% de óxido de alumínio em base calcinada, portanto aluminosas, devem conter outros minerais, contendo hidróxidos de alumínio livres na forma de gibsita, bohemita, ou diásporo, que lhes conferem maiores teores de alumínio e, dessa forma, maior refratariedade.

As argilas com altos teores de caulinita em sua composição como, caulins primários, possuem quando calcinados teores próximos a 46,44% de alumina, o que as classifica como matérias primas refratárias aluminosas (quadro 2 abaixo), CORREA (2006).

Quadro 3.2 - Demonstrativo do cálculo de base calcinada de caulinita, CORREA (2006)

Análise Química	% teórica	Base calcinada	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,50	39,50	46,44
SiO <sub>2</sub>	46,54	45,54	53,55
H <sub>2</sub> O	13,96	-----	-----
Total	100,00	85,04	100,00

### 3.1.7 - Argilas aniônicas ou “LDHs”

COELHO et al. (2007) afirma em seu artigo que os hidróxidos metálicos duplos – LDHs (“Layered Double Hydroxides”), geralmente do tipo da brucita,  $Mg(OH)_2$  podem ser sintetizados com estruturas em camadas.

Esses hidróxidos têm espaços interlamelares, ou seja, entre as camadas 2:1 (tal como os argilominerais esmectíticos), uma deficiência de carga negativa estrutural, originária do tipo de composição química  $[M_{1-x}^{2+}M_x(OH)_2]^{x+}$ , a qual é balanceada por ânions como  $CO_3^{2-}$  ou  $SO_4^{2-}$ , intercalados e trocáveis reversivelmente.

Os cristais de LDHs são normalmente lamelares, com perfil hexagonal ou arredondado e com dimensões variando de micro a nanométricas, tais como os argilominerais esmectíticos.

A Figura 3.1 é uma micrografia eletrônica de transmissão de um LDH de alumínio e níquel.

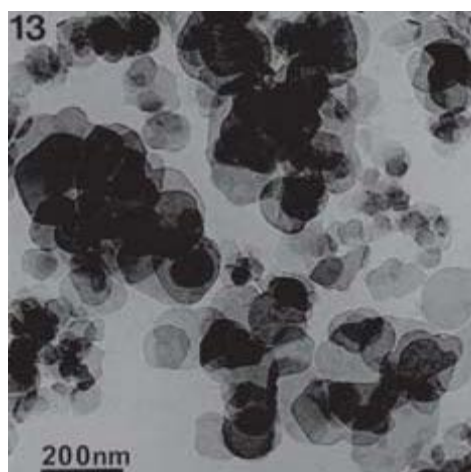


Figura 3.1- MET de microcristais lamelares, com perfil aproximadamente hexagonal, de hidróxido duplo de alumínio e níquel, COELHO (2007).

Ainda segundo COELHO et al. (2007), os conhecimentos científicos das propriedades físicas, químicas e das aplicações das argilas catiônicas, obviamente com as adaptações adequadas, podem ser transferidos para os LDHs que, por esse motivo, são chamados por analogia de “argilas aniônicas”.

De uma maneira geral, a argila é considerada uma rocha geralmente plástica, constituída essencialmente por silicatos de alumínio hidratados denominados argilominerais, podendo conter sílica livre e outras impurezas dentro de sua rede cristalina, tais como magnésio e ferro (NBR ABNT 8826:1997).

As argilas, bem como os demais materiais constituintes das argamassas refratárias úmidas, estudados neste trabalho, quando em meio aquoso, apresentam interações coloidais e superfície eletricamente carregada, provocando uma distribuição iônica na região próxima da superfície, dando origem a uma camada elétrica, que é formada pela superfície carregada, pelos contraíons e coíons numa forma difusa no meio, a qual é denominada camada difusa, VAN VLACK (1964).

Como consequência desta camada, surge um potencial elétrico que se inicia na superfície carregada e decai exponencialmente até tornar-se constante. Este potencial é chamado de potencial elétrico interfacial ( $\psi$ ), localizado entre a superfície carregada e a solução. Variando o pH do meio pode-se medir a propensão de uma superfície em tornar-se neutra, positiva ou negativamente carregada.

O potencial medido com parâmetros experimentais estudados no plano de cisalhamento é definido como potencial zeta, LEJA (1982). Este potencial determina o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão, ou suas tendências rumo à coagulação.

Segundo ADAM (1941), a taxa do movimento relativo da fase dispersa e da fase aquosa é proporcional à intensidade do campo aplicado; também depende do tamanho e forma das partículas, das propriedades dos fluidos, da estrutura da dupla camada, e, particularmente, depende do potencial zeta.

VAN VLACK (2003) cita que quando uma partícula se torna muito pequena, partículas com dimensões coloidais (100Å a 3µm), a razão superfície para volume se torna tão grande que as propriedades de superfície pesam mais que as propriedades do interior.

Nas suspensões coloidais, as camadas adsorvidas podem possuir espessura suficiente para alterar efetivamente a relação sólido/líquido e podem modificar a viscosidade da suspensão.

Quando a concentração de sólidos aumenta, estas suspensões ficam com aspecto de pasta. Pastas podem ser definidas como estruturas sólido/liquidas coloidais plásticas com características semissólidas. Em geral, um aumento da quantidade de líquido da pasta diminui tanto a taxa de cisalhamento quanto a tensão de escoamento e tensão de ruptura, pois aumenta o espaçamento entre as partículas.

Existe uma forte probabilidade de ocorrer nestas pastas um mecanismo de troca iônica, o qual afetará seu aspecto reológico com a estocagem, pois, segundo VAN VLACK (2003), a troca iônica é possível nos argilominerais, devido à substituição iônica de elementos sódio e cálcio, exemplo a montmorilonita presente no bentonito.

Entre as camadas intracristalinas, a estrutura contém cátions que produzem um balanço de carga. Se os íons que enchem estas posições são  $\text{Na}^+$ , a estrutura incha porque adsorve água, mas se forem  $\text{Ca}^{+2}$  o bentonito não inchará.

Para converter um bentonito cálcico ( $\text{Ca}^{+2}$ ) em um bentonito sódico ( $\text{Na}^+$ ) deve-se expor o bentonito a uma forte solução de hidróxido de sódio, conforme a equação (3.1).



Se a concentração da solução de soda cáustica for elevada, a velocidade da reação se deslocará para a direita; assim, esta reação pode ser revertida basta aumentar a concentração de  $\text{Ca}_{\text{sol}}^{+2}$  na solução, VAN VLACK (2003).

A quantidade de NaOH requerida para neutralizar a suspensão argilosa (pH=7) é a medida da capacidade básica de troca iônica da argila.



A capacidade de troca iônica da montmorilonita é maior que a caulinita, pois a montmorilonita possui íons que são mutáveis entre as camadas, mas a caulinita não possui estes íons. VAN VLACK (2003).

CALLISTER (2002) cita que os fatores que influenciam a difusão atômica são as espécies difusivas o material hospedeiro e a temperatura do sistema.

A difusão pode acontecer em um estado estacionário não dependente do tempo ou não estacionário dependente do tempo de exposição.

No estado estacionário, o fluxo  $J$  da difusão atômica que se movimenta das regiões de alta concentração para os de baixa concentração é definido pela equação 3.2, conhecida como primeira lei de Fick.

$$J = -D(dC/dx) \text{ – Primeira lei de Fick} \quad (3.2)$$

Onde  $D$  é uma constante conhecida como coeficiente de difusão expressa em  $m^2/\text{seg}$ .

O sinal negativo indica que a direção da difusão se dá contra o gradiente de concentração, ou seja, da concentração mais alta para a mais baixa.

Este coeficiente varia em função da temperatura de acordo com a expressão 3.3, abaixo.

$$D = Ae^{-Q/kT} \quad (3.3)$$

Onde:  $Q$  é a energia de ativação,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

O termo  $A$  é uma constante que varia de material para material.

Segundo os autores VAN VLACK (1964) e CALLISTER (2002), o coeficiente de difusão aumenta com a temperatura e é tanto maior quanto maior for o número de vacâncias para alojar os íons.

Para CALLISTER (2002) as argilas são aluminossilicatos, portanto, compostas por alumina ( $Al_2O_3$ ) e sílica ( $SiO_2$ ), e contêm água quimicamente ligada. Elas possuem uma

ampla faixa de características físicas, composições químicas e estruturas; dentre as impurezas presentes mais comuns estão incluídos compostos (geralmente óxidos) à base de cálcio, potássio, ferro e magnésio, e também alguns materiais orgânicos.

Segundo o mesmo autor, as estruturas cristalinas dos argilominerais são relativamente complicadas; entretanto, uma característica que prevalece é uma estrutura em camadas. A caulinita  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , um dos principais argilominerais refratários, possui a estrutura cristalina lamelar de silicato com duas camadas, onde a camada tetraédrica de  $(Si_2O_5)^{2-}$  se torna eletricamente neutra por uma camada adjacente de  $Al_2(OH)_4^{2+}$ .

Uma única lâmina desta estrutura é mostrada na figura 3.2 onde se observa a posição dos íons em as duas camadas distintas. O plano de ânions intermediário consiste em íons  $O^{2-}$  da camada de  $(Si_2O_5)^{2-}$  de íons  $(OH)^-$  que compõe uma parte da camada de  $Al_2(OH)_4^{2+}$ .

Enquanto a ligação dentro dessa lâmina com duas camadas é forte e intermediária entre iônica e covalente, as lâminas adjacentes estão apenas fracamente ligadas umas às outras através de forças de van der Waals fracas.

Quando água é adicionada, as moléculas de água se posicionam entre essas lâminas em camadas e formam uma película fina ao redor das partículas de argila. As partículas ficam, dessa forma, livres para se moverem umas sobre as outras, o que é responsável pela plasticidade resultante da mistura água-argila, condição conhecida como hidroplasticidade.

Os argilominerais – caulinita, montmorilonita, illita, haloisita, esmectita, hectorita, saponita, diquita e gibsitita – juntamente com os hidróxidos de alumínio, óxidos e hidróxidos de ferro, sílica e feldspatos são os minerais mais frequentes encontrados em argilas, SANTOS (1984).

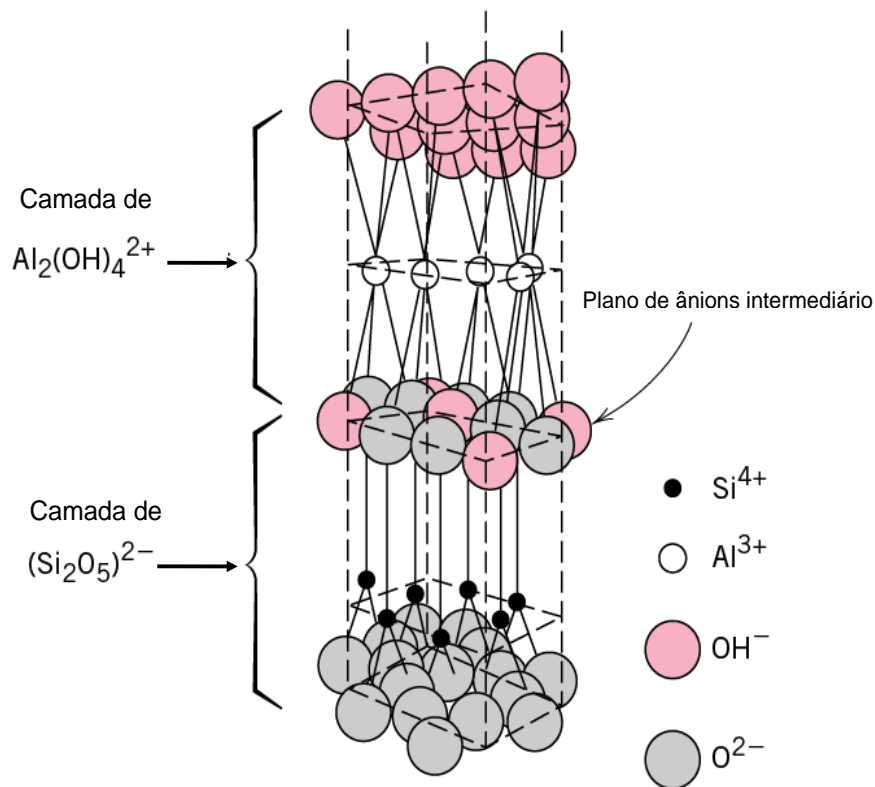


Figura 3.2 Estrutura do argilomineral caulinita. (CALISTER, 2002).

Segundo COELHO et al (2007), argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais, cada um possuindo nomes específicos.

Ainda segundo os mesmos autores, argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes;

Devido às dimensões micro ou nanométricas, os microcristais da maioria dos argilominerais só podem ser visualizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), alguns podem também ser observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Segundo CHAGAS (1996), com o auxílio de um microscópio eletrônico pode-se perceber que as argilas são formadas por pequenos cristais, quase sempre na forma de plaquetas hexagonais, que se aglutinam para formar os aglomerados visíveis ao microscópio comum.

Durante a formação desses cristais, pode haver substituição do silício do tetraedro por outros átomos, como o alumínio, ferro, etc, assim também do alumínio dos octaedros por magnésio, cálcio, ferro, etc. Essas substituições são responsáveis pelo aparecimento de uma carga elétrica, quase sempre negativa, na superfície das plaquetas.

Segundo COELHO E SANTOS (2007), a estrutura de filossilicato orienta preferencialmente o crescimento dos microcristais que têm o formato de placas com perfil hexagonal. Essa morfologia pode ser visualizada nas Figuras 3.3 e 3.4, que apresentam cristais lamelares de perfil hexagonal de caulinita, do rio Jarí, Amapá.

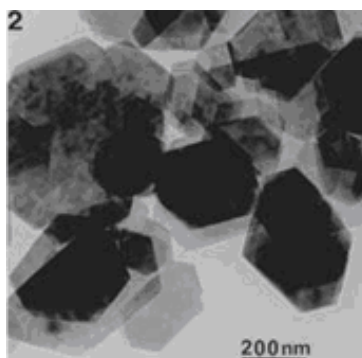


Figura 3.3. MET de microcristais lamelares de caulinita, com perfil hexagonal.

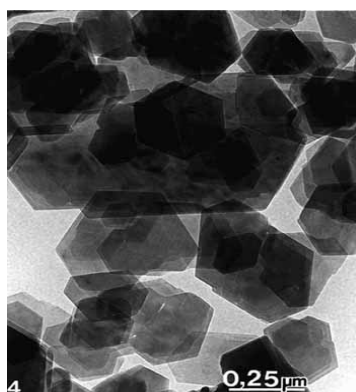


Figura 3.4: Micrografia eletrônica de transmissão (MET) do caulim caulínítico “Amazon 88” da CADAM-Rio Jari, Território do Amapá, SANTOS (1998).

A forma particular alongada, acicular, exibida pelas figuras 3.5 e 3.6, faz com que estes materiais sejam utilizados como reforços de matriz polimérica pela indústria automobilística em substituição às fibras de vidro gerando compósitos de propriedades similares e de custo muito menor, pois o processo de obtenção destes é muito mais simples e econômico que o de obtenção das fibras de vidro que requer fusão e estiramento a quente.

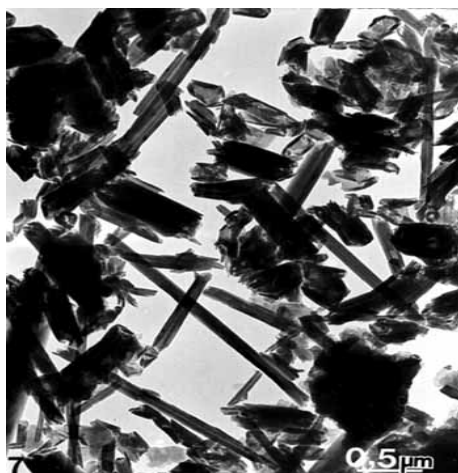


Figura 3.5: MET de caulim haloisítico de Juiz de Fora, Minas Gerais, SANTOS (1998).

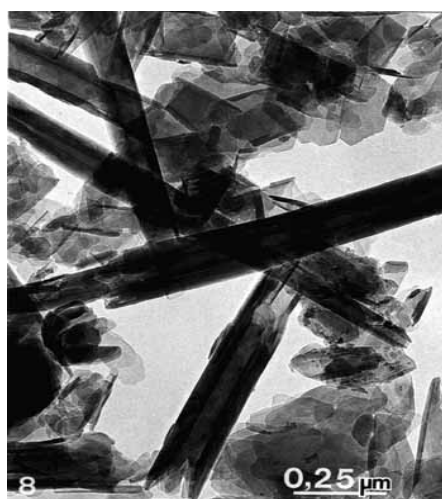


Figura 3.6: MET de caulim haloisítico de Mar de Espanha, Minas Gerais, SANTOS (1998).

Segundo COELHO e SANTOS (2007), estas lamelas exibidas pelas figuras 3.7 e 3.8 possuem em geral um tamanho que varia entre  $0,1\mu\text{m}$  e  $20\mu\text{m}$ . Quando se adiciona água à argila, as plaquetas se separam devido à penetração da água entre elas dando o caráter plástico às mesmas e quando seca a mistura, elas se aglutinam novamente se transformando em material rígido.



Figura 3.7: MET de caulim caulínico do Rio Grande do Norte, SANTOS (1998).

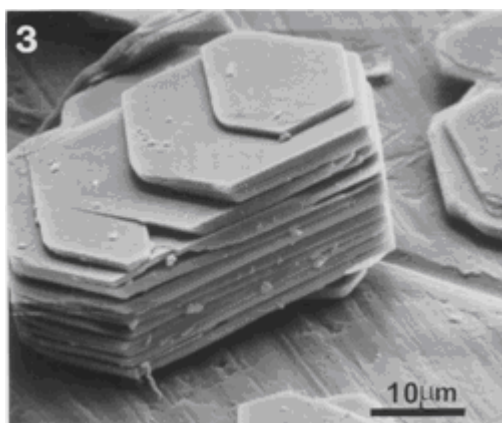


Figura 3.8: MEV de cristais lamelares com perfil hexagonal de diquita, Ouray, Colorado, USA, COELHO e SANTOS (2007).

Vale ressaltar que a água responsável pela plasticidade das argilas quando é liberada da sua microestrutura provoca contração desta causando aparecimento de trincas na superfície (leito de rios secos). Para vermiculitas que possuem sistema de agrupamento internos

semelhante ocorre com a liberação da água com aquecimento acima de 600°C, provocando sua expansão característica.

Finalizando, deve ser lembrado que as argilas e os argilominerais, naturais e sintéticos, vêm sendo chamados de “argilas catiônicas” pelas estruturas cristalinas e propriedades químicas descritas em artigo anterior sobre Argilas Especiais. Hidróxidos metálicos duplos podem ser sintetizados com estruturas em camadas (“Layered Double Hydroxides”-LDHs), geralmente do tipo da brucita,  $Mg(OH)_2$  cristalino, COELHO e SANTOS (2007).

COELHO e SANTOS (2007) afirmam que esses hidróxidos têm espaços interlamelares, ou seja, entre as camadas 2:1 (tal como os argilominerais esmectíticos), uma deficiência de carga negativa estrutural, originária do tipo de composição química  $[M_{1-x}M_x(OH)_2]^{x+}$ , a qual é balanceada por ânions como  $CO_3^{2-}$  ou  $SO_4^{2-}$ , trocáveis reversivelmente, intercalados.

Assim, os conhecimentos científicos das propriedades físicas, químicas e das aplicações das argilas catiônicas, obviamente com as adaptações adequadas, podem ser transferidos para os LDHs que, por esse motivo, são chamados por analogia de “argilas aniônicas”.

A Figura 3.9 mostra a micrografia eletrônica de transmissão de um LDH de alumínio e níquel.

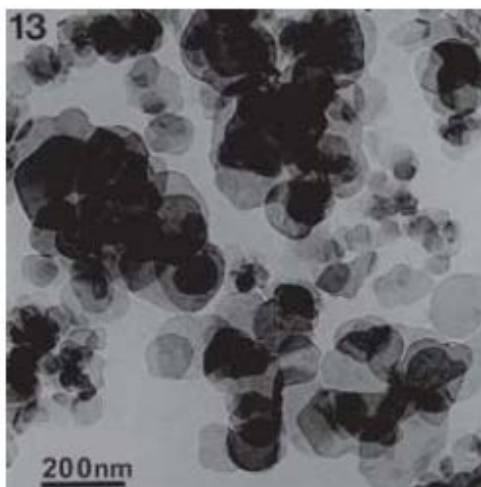


Figura 3.9 – MET de microcristais lamelares, com perfil aproximadamente hexagonal de hidróxido duplo de alumínio e níquel, COELHO e SANTOS (2007).

Os LDHs sintéticos são materiais promissores devido ao grande número de aplicações industriais potenciais, por causa da grande versatilidade e facilidade de manipulação de suas propriedades em uma ampla faixa de composições químicas e de seu baixo custo, COELHO e SANTOS (2007).

Além do grande número de estudos científicos publicados sobre suas sínteses e propriedades, exemplos de aplicações já em uso industrial são: descontaminação de água e ar; síntese de produtos químicos intermediários e especiais; melhoria do rendimento na conversão do gás natural e em fotoquímica; em compósitos e nanocompósitos.

Os cristais de LDHs são normalmente lamelares, com perfil hexagonal ou arredondado e com dimensões variando de micro a nanométricas, tais como os argilominerais esmectíticos, COELHO e SANTOS (2007).

### **3.1.8 - Argilas refratárias**

São usualmente argilas cauliníticas resistentes a altas temperaturas. As argilas refratárias possuem um mínimo de impurezas, pequena fração de fundentes como óxidos de ferro, cálcio e álcalis, que as tornam resistentes a altas temperaturas. Classificam-se quanto ao teor de alumina e sílica em: aluminosas e silicoaluminosas.

Segundo a ABNT 8826, as argilas refratárias “são argilas cauliníticas que apresentam início de deformação acima do cone orton 15 (1.435°C) e um teor de alumina após a calcinação superior a 45%. A caulinita teórica após a calcinação apresenta um percentual de alumina de 46%.

Antes do cozimento, as argilas refratárias são geralmente de cor branca, cinza-clara ou rosada. Às vezes, apresentam a cor marrom ou preta, mas essa cor se deve à existência de material orgânico que desaparece completamente com a queima.

As argilas naturais possuem pH ligeiramente ácido, enquanto as modificadas quimicamente apresentam pH básico; exemplo é o bentonito que possui pH ~10 quando em solução aquosa de 10%p/v, COELHO e SANTOS (2007).



### 3.1.8.1- Propriedades das argilas

Segundo CAMPOS et al (1999) , as principais propriedades das argilas são:

a) Plasticidade:

É uma propriedade fundamental das argilas, segundo a qual elas podem se classificar em argilas de alta, média e baixa plasticidade. É a faculdade que as argilas possuem de constituir, com a água, uma massa ou pasta suficientemente macia e flexível, deixando-se moldar, conservando perfeita a forma criada.

A plasticidade varia em função de diversos fatores, tais como:

- Quantidade de sílica livre (quartzo) existente na argila (quanto maior o teor de sílica menor será a plasticidade);
- Quanto maior for o teor de matéria orgânica finamente moída, maior será a plasticidade;
- Quanto menor for o tamanho das partículas cristalinas maior será a plasticidade.

Existem três tipos de água na estrutura das argilas, a saber:

- Água higroscópica: é a água adicionada para dar-lhe forma. É vaporizada e eliminada entre as temperaturas de 50 e 120°C, no secador.
- Água interfoliar ou lamelar: é própria das argilas e caulins. A vaporização desta água ocorre entre as temperaturas de 200 e 350°C.
- Água de constituição: própria da composição cristaloquímica dos argilominerais, presente como hidroxila. Vaporiza-se entre as temperaturas de 475 a 675°C.

b) Contração (retração)

Esta propriedade típica da argila é definida pela diminuição da dimensão do produto depois de moldado no estado plástico. O fenômeno da contração ocorre parte durante a secagem e parte durante a queima e lhe confere resistência crescente com o aumento da temperatura.

Quando é adicionada a água para moldagem dos produtos, provoca-se um distanciamento entre os cristais da argila. Após a moldagem e secagem das peças, evidentemente, há a reaproximação dos cristais, porque a água adicionada é retirada. Esse tipo de contração denomina-se contração a cru.

O fenômeno continua ainda durante a queima e denomina-se, neste caso, contração na queima. A contração total é o somatório da contração a cru e da contração na queima.

Esta propriedade é que leva à necessidade de serem moldadas as peças com dimensões maiores que o tamanho desejado, prevendo-se tanto a contração em cru como a contração na queima.

#### c) Trabalhabilidade

É a maior ou menor facilidade que as argilas apresentam para serem deformadas quando se apresentam umedecidas, no estado plástico. Em geral quanto maior a concentração de areia menor a trabalhabilidade das argilas. Normalmente uma argila pode ser trabalhável por horas, sendo necessário apenas adição de água para adequar a sua trabalhabilidade às necessidades requeridas de cada aplicação/utilização.

#### d) Sinterização

É a capacidade que as argilas possuem de endurecerem quando submetidas ao fogo, de tal maneira que, uma vez cozidas, a água não tenha mais efeito sobre elas, porque foi formado novo material através das transformações físico-químicas ocorridas, processo conhecido como ceramização e ocorre em temperaturas superiores a desoxidrilação, normalmente entre 700°C e 1000°C.

Estas propriedades diferenciam as argilas para as diversas aplicações por exemplo na indústria de refratários, para a fabricação de chamotes, argamassas, na indústrias de cerâmica vermelha para fabricação de artefatos para a construção civil (tijolos, telhas, manilhas), utensílios (vasos, potes, panelas, filtros, moringa) ou ainda na confecção de objetos de arte por artesãos.

### **3.1.9 - Chamotes**

Chamota ou chamote são misturas de argilas refratárias e outros materiais refratários, aglomerados e sinterizados a altas temperaturas para serem usados na fabricação de produtos refratários, ABNT: NBR 8826.

Normalmente são obtidos pelos processos de mistura, extrusão, sinterização, britagem e moagem e os teores de alumina nos chamotes pode variar de 40% a 80% dependendo do tipo de argila e das adições de fontes de alumina durante o processo de mistura que irão lhe conferir nomes que de alguma forma identificarão o percentual de alumina, a eles relacionados, como por exemplo, chamote rosa, chamote mulil, chamote mulil aditivado, bauxito sintético.

### **3.1.10 - Bauxitos**

Segundo SANTOS (1989), bauxito é uma rocha residual constituída essencialmente por um ou vários hidróxidos de alumínio – diásporo, gibbsita ou hidrargilita, boemita; pode – se também conter argilominerais, hidróxidos de ferro e quartzo, definição semelhante à citada na ABNT: NBR 8826.

Os bauxitos possuem em torno de 82% de  $Al_2O_3$  e são amplamente utilizados como matéria prima na produção de refratários.

### **3.1.11 - Aluminas**

É o óxido de alumínio de fórmula  $Al_2O_3$ . Existe sob várias formas cristalinas, sendo as principais: a alumina alfa e a alumina gama. É usado como matéria-prima em indústrias de refratários, principalmente na fabricação de refratários aluminosos, ABNT: NBR 8826.

Para SANTOS (1989), o óxido de alumínio ou alumina ocorre na natureza como componente químico de muitas rochas e minerais, e também como óxido ou hidróxidos.

O mineral coríndon ou alumina alfa ocorre na natureza em forma maciça ou como grãos disseminados em rochas, na forma de cristais hexagonais de cores cinza, verde, avermelhada ou amarela. Apresenta dureza 9 na escala de Mohs e massa específica de  $3,98\text{g/cm}^3$ .

O coríndon artificial, alumina eletrofundida escura possui teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  acima de 95%, sendo obtido industrialmente pela fusão em forno elétrico com temperatura acima de  $2200^\circ\text{C}$ , tendo como matérias-primas principais o bauxito calcinado e o coque de petróleo que formam um bloco do produto desejado.

Industrialmente a alumina alfa que pode ser obtida a partir do processo Bayer, contém 99,5% ou mais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Quando moldada e queimada em fornos elétricos a arco (FEA) em temperaturas superiores a  $1800^\circ\text{C}$  até se obter porosidade baixa, esta alumina é denominada alumina sinterizada ou eletrofundida branca, quando esta temperatura é superior a  $2050^\circ\text{C}$ .

### **3.1.12 – Silicato de Sódio**

Existe tanto sob a forma de pó quanto xarope, que neste caso é um líquido viscoso denso, também conhecido como vidro líquido e água de vidro, encontrável em solução aquosa e na forma sólida, é um composto de fórmula química não muito bem definida, apresentando variações quanto a relação de seus constituintes, mas a molécula deste sal deve conter: componentes relativos ao silício-  $\text{SiO}_2$ , íons do sal silicato de sódio, poli-silicatos e alguma sílica sob a forma coloidal e componente relativo ao sódio -  $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ .

Pelo exposto nota-se a complexidade inerente ao produto. Felizmente, para a maioria das aplicações industriais, a principal característica que define o nome comercial dentro das diversas aplicações possíveis consiste na relação  $\text{Na}_2\text{O/SiO}_2$ .

Industrialmente o bissilicato de sódio é obtido a partir do processo de fusão da sílica com elevado teor e álcalis processados em condições de elevadas temperaturas e pressão gerando um sólido amorfo. Pode ser obtido também por outras rotas que garantem a mistura íntima dos dois constituintes.

Na indústria de refratários é utilizado como agente ligante para produção de argamassas refratárias úmidas na forma de xarope com concentrações que podem variar de 48 a 58°Be, dependendo das necessidades dos clientes e condições comerciais.

A relação entre a proporção de sílica para sódio pode variar de 1:1, 2:1 e 3:1 dando origem aos nomes comerciais silicato de sódio, bissilicato de sódio e trissilicato de sódio, não sendo encontrada relação estável acima de 3:1.

Os silicatos são definidos pela sua relação molecular ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ), densidade, viscosidade e podem ser produzidos de acordo com as necessidades dos clientes.

Os silicatos com relação ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) na faixa de 2,0 são classificados como silicatos alcalinos e foram os utilizados nesta pesquisa na forma de xarope, com concentração de 52°Be.

### 3.2 - Reologia

Reologia é o estudo da deformação e fluxo da matéria, a partir de parâmetros como viscosidade, plasticidade, elasticidade e escoamento, tendo aplicação em diversas áreas, particularmente na descrição do comportamento dos sistemas coloidais. Esses sistemas normalmente apresentam um comportamento mecânico intermediário, com características viscosas e elásticas em evidência, sendo, portanto, chamados viscoelásticos SHAW (1992); REED (1995); HIEMENZ (1997).

Newton definiu viscosidade ( $\eta$ ) como a constante de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e a tensão de cisalhamento aplicada a um fluido ( $\tau$ ):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

Os fluidos que obedecem a essa relação são denominados newtonianos. Entretanto, grande parte dos fluidos não apresenta essa relação de proporcionalidade e são denominados não-newtonianos. Entre esses, encontram-se dois subgrupos: os que têm comportamento dependente do tempo e os independentes do tempo.

Nos dependentes do tempo, podem acontecer dois fenômenos: reopexia (aumento da viscosidade com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante) e tixotropia (diminuição da viscosidade com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante).

Na figura 3.10 é apresentado o diagrama com a classificação geral dos fluidos.

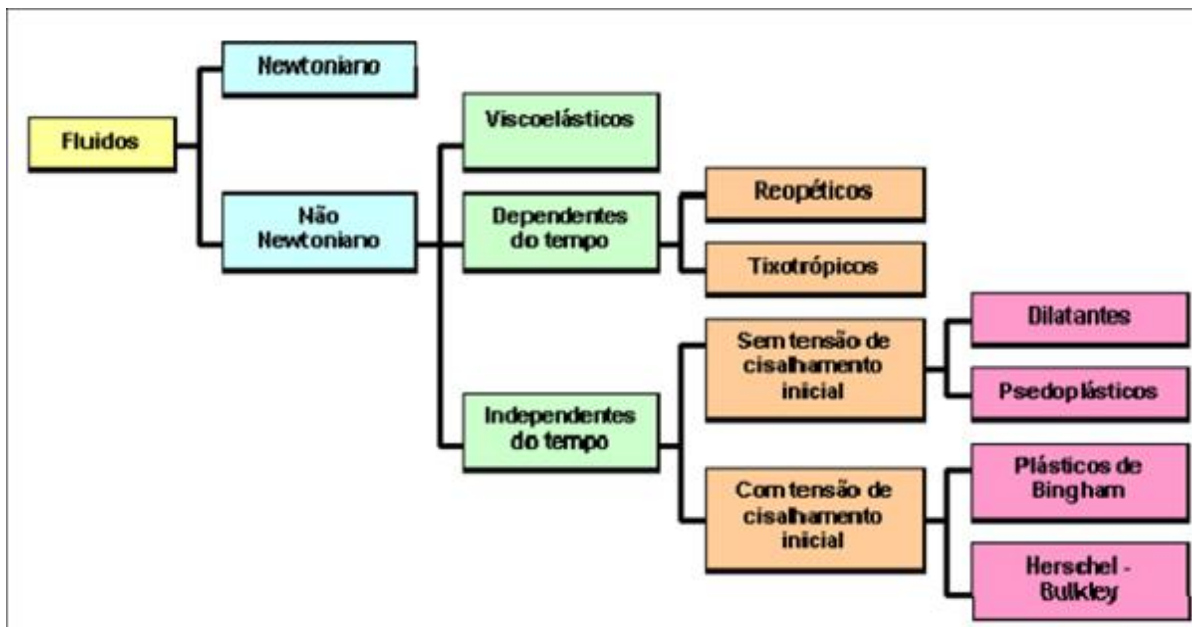


Figura 3.10: Classificação de fluidos quanto ao comportamento reológico, PANDOLFELLI (2000).

O comportamento reológico dos sistemas coloidais depende dos seguintes fatores: viscosidade do meio dispersante, temperatura, concentração de partículas, tamanho e forma das partículas, interações partícula-partícula e partícula-meio dispersante, presença de agentes dispersantes e a quantidade e características desses agentes.

Logo, o estudo desse comportamento torna-se de extrema importância, pois as propriedades reológicas de um sistema são uma forma de caracterizá-lo quanto ao grau de dispersão do material particulado presente SHAW (1992); PANDOLFELLI (2000).

Normalmente, para a indústria cerâmica, as exigências são suspensões com alta concentração de sólidos e baixa viscosidade, STUART et al.,(2007).

Em muitos casos apenas a repulsão eletrostática não é suficiente para promover a dispersão, sendo indispensável a utilização de polieletrólitos.

SOARES (2009) cita que, em dispersões de óxidos estabilizadas eletrostaticamente, ocorrem problemas relacionados ao envelhecimento, devido à solubilidade das partículas, que afeta o pH do sistema modificando o comportamento reológico da suspensão.

Além disso, se mais de uma fase sólida está presente, é muito difícil encontrar um valor de pH no qual todas as partículas estão carregadas com carga de mesmo sinal, o que evitaria aglomeração.

A partir da experiência do meio industrial, sabe-se que problemas de envelhecimento, alta viscosidade e processamento de sistemas multifásicos podem ser reduzidos utilizando-se polieletrólitos como dispersantes (CESARANO,1988).

### 3.3 - Processo de fabricação de argamassas refratárias

O processo de fabricação de argamassas refratárias é muito simples: consiste na mistura dos constituintes refratários em um misturador que possa garantir a homogeneidade dos constituintes e posterior embalagem, Figura 3.11.

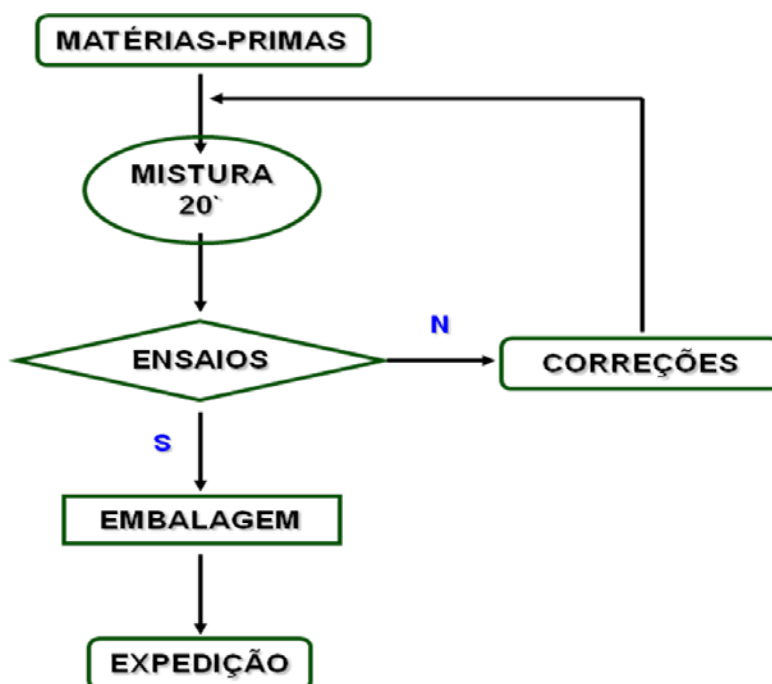


Figura 3.11: Fluxograma típico de produção de argamassas úmidas.

Os misturadores mais comuns são os do tipo Eirich, ou de pás raspadeiras para argamassas secas, e do tipo Sigma, ou de hélices, para argamassas úmidas.

Para argamassas úmidas, o tempo de mistura gira em torno de 20 minutos, enquanto para as argamassas secas este gira em torno de 5 minutos.

Para as argamassas úmidas, o controle da quantidade da água adicionada é fundamental para se determinar a sua consistência/trabalhabilidade: quanto maior a quantidade de água mais fluida ficará a argamassa.

Esta consistência varia com a estocagem devido a diversos fatores tais como temperatura do local de armazenamento, porosidade das matérias-primas, contaminantes, tipos de argila, podendo até inviabilizar a aplicação.

Alguns fabricantes explicitam em documentos do tipo “Folha de Dados de Aplicação de Produtos – FDA” a necessidade da adição de pequena quantidade de água ou remoção da solução sobrenadante, visando adequação da consistência/trabalhabilidade da argamassa.

Esta prática descrita no parágrafo anterior não compromete as propriedades mecânicas das argamassas, uma vez que o ligante é inorgânico, não evapora e está disseminado na mesma. Por desconhecimento desta prática vários usuários reprovam argamassas ainda utilizáveis, pois imaginam que ao adicionarem água poderão comprometer as suas propriedades mecânicas.

Granulometria, umidade, tempo de retenção, consistência (índice de penetração) e tempo de trabalho são os ensaios de controle de processo normalmente realizados durante a fabricação de argamassas.

Para complementar estes ensaios também são realizados, com menor frequência, ensaios de análise química, força ligante e refratariedade simples.



### 3.4 - Ensaio realizados na caracterização de argamassas

#### 3.4.1- Granulometria

É notória a importância da distribuição granulométrica em materiais refratários monolíticos como um todo. Tal granulometria influencia o comportamento reológico na mistura e em suas propriedades físicas antes e até mesmo durante a sua utilização, em elevadas temperaturas.

A utilização de diferentes técnicas de determinação de tamanho de partículas leva à obtenção de resultados completamente diferentes; muito cuidado deve ser tomado na interpretação dos dados, pois cada técnica se adequa a uma faixa de tamanho específica. Além disso, o grau de aglomeração do material influencia bastante os resultados dependendo da técnica utilizada, BRANDÃO (2007).

A medida direta da distribuição granulométrica das partículas pode ser feita através de peneiradores convencionais. Em argamassas o peneiramento convencional, para partículas acima de  $38\mu\text{m}$  e abaixo de 1mm, serve para se determinar o limite da junta a ser formada na união dos tijolos refratários. Os equipamentos típicos para este ensaio são peneiradores conhecidos também por granulômetros conforme mostrado nas figuras 3.12; 3.13 e 3.14.



Figura 3.12- Tipo ro-tap.



Figura 3.13- Agitador Suspenso



Figura 3.14- Vibrador

A norma utilizada para este ensaio é a ABNT: NBR 6946 - Materiais Refratários - Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas e refratários não conformados, Jan. 2001.

Normalmente, as argamassas possuem grão máximo de 1mm, pois as espessuras das juntas especificadas nos projetos de construção refratária são, na maioria das vezes, menores que 3mm e a granulometria dos seus constituintes variam de finos ( $<600\mu\text{m}$ ) a impalpáveis ( $<75\mu\text{m}$ ).

Para materiais super impalpáveis existe uma técnica específica chamada de sub-peneiramento a qual é empregada para realização da classificação granulométrica via úmida para partículas de tamanho compreendido entre  $38\mu\text{m}$  e  $12\mu\text{m}$ .

A figura 3.15 exibe a diferença de tamanho entre uma peneira padrão de peneiramento e uma peneira padrão utilizada para realização do subpeneiramento.



Figura 3.15 - Peneiras utilizadas para peneiramento e subpeneiramento, BRANDÃO (2007)

Outra metodologia utilizada para a classificação, nesta faixa granulométrica, é o subpeneiramento a úmido, utilizando 5 ciclones invertidos que é conhecida como Cyclosizer de Warman, figura 3.16.

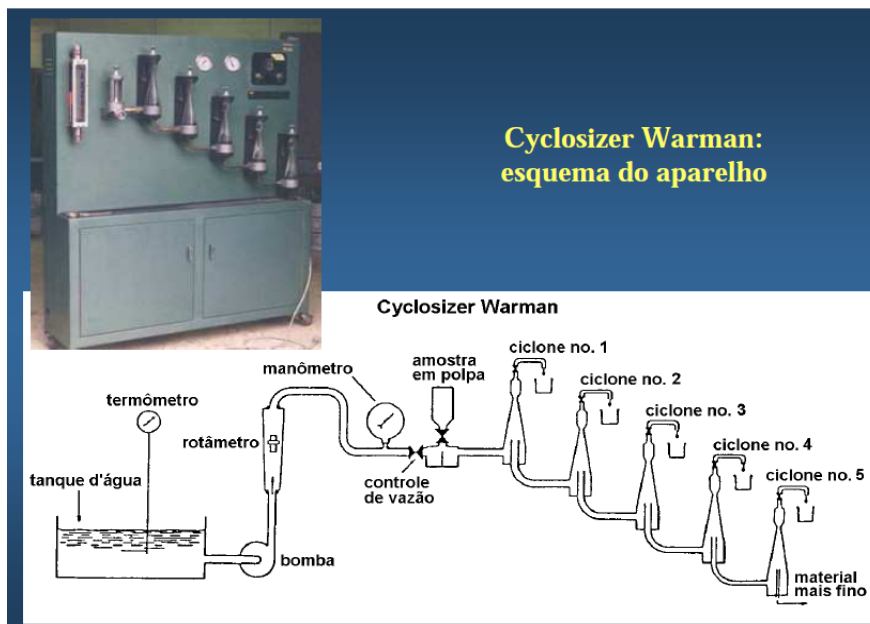


Figura 3.16-Esquema de funcionamento do aparelho Cyclosizer Warman, BRANDÃO (2007).

A técnica de Warman, no entanto, necessita de correções em função de algumas variáveis que interferem nos resultados e que fogem do controle do operador, são elas temperatura de operação, vazão, massa específica e tempo de elutriação, Figura 3.17.

Cyclosizer Warman: Planilha e correções de ensaio O aparelho é calibrado para o quartzo ( $m_e=2,65\text{g/cm}^3$ )					
Ciclone nº	Diâmetro corte padrão ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro corte calculado ( $\mu\text{m}$ )	Massa retida (g)	% retida	% retida acumulada
1	42,7±1,0	24,3	15,4	38,5	38,5
2	30,5±0,5	17,4	7,3	18,2	56,7
3	22,1±0,5	12,6	7,1	17,8	74,5
4	15,0±0,5	8,5	2,9	7,2	81,7
5	12,0±0,5	6,8	1,3	3,3	85,0
overflow nº 5	< 12,0	< 6,8	(6,0)	15,0	100,0
			40,0	100,0	
Amostra / material: <u>minério de ferro</u>			Massa da amostra: 40g		
Variáveis:			Fatores de correção		
Temperatura de operação (°C): 23			Temperatura: 0,965		
Vazão de operação (l/min): 14,5			Vazão: 0,95		
Massa específica ( $\text{g/cm}^3$ ): 4,92			Massa específica: 0,65		
Tempo de elutriação (min): 20			Tempo: 0,955		
Fator de correção total = 0,965 * 0,95 * 0,65 * 0,955 = 0,57					

Figura 3.17: Tabela de correções do equipamento Cyclosizer Warman, BRANDÃO (2007).

Existe uma outra técnica instrumental de melhor exatidão e rapidez que é empregada para análise granulométrica conhecida como métodos por espalhamento (difração) de radiação laser que consiste na passagem dos raios laser pela amostra conforme mostrado nas Figuras 3.18 e 3.19.

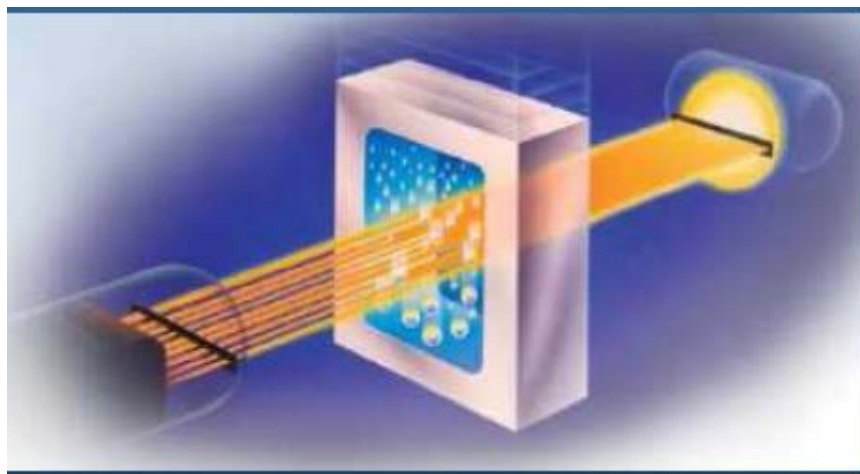


Figura 3.18: Representação da atenuação de raios-X dos granulômetros automáticos por sedimentação, BRANDÃO (2008).

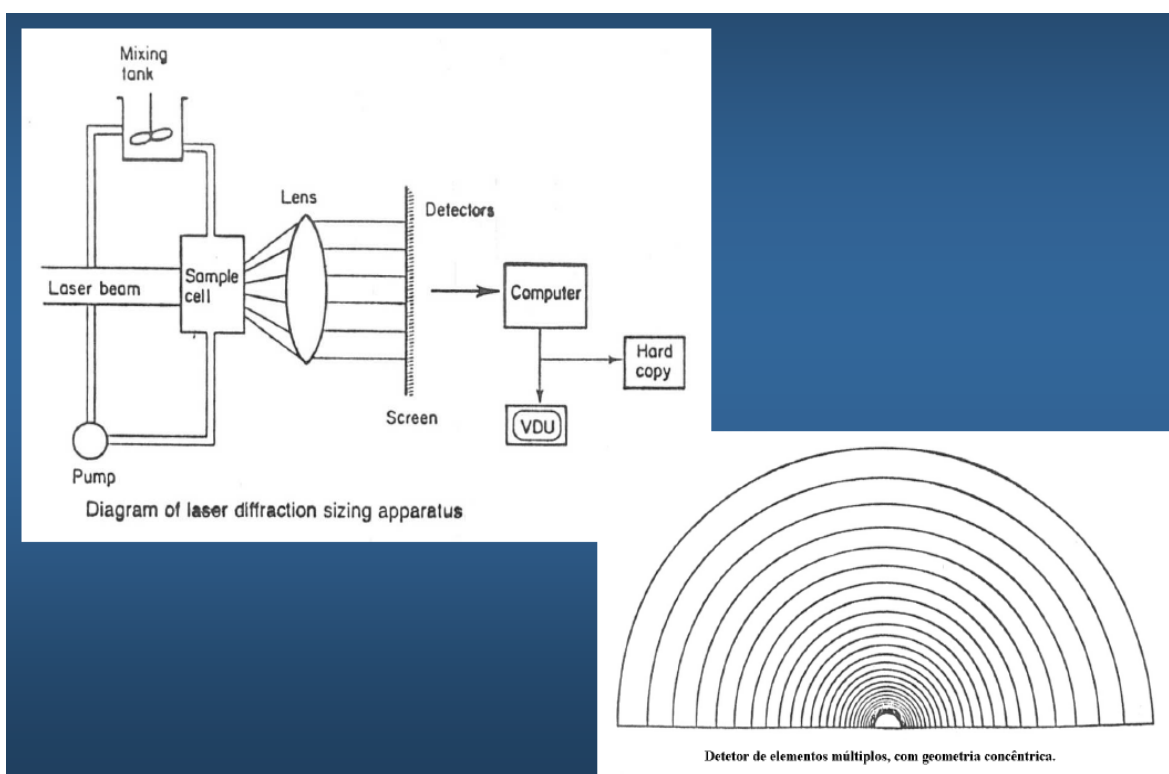


Figura 3.19: Esquema de funcionamento dos granulômetros por espalhamento de laser, BRANDÃO (2008).

Figuras de difração de radiação laser emitem franjas concêntricas com intensidade e espaçamento variáveis. Até cerca de 30 franjas podem ser normalmente observadas ao mesmo tempo.

O cálculo da intensidade é realizado através da equação 3.5, abaixo.

$$I(r,d) = F(\lambda, i_p, i_f, \mu, \theta, f(d)) \quad (3.5)$$

$I(r,d)$ : intensidade, raio e número das franjas (anéis de difração)

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação (luz)

$i_p$ : índice de refração da partícula

$i_f$ : índice de refração do fluido

$\mu$ : coeficiente de absorção óptica da partícula

$\theta$ : fração volumétrica das partículas (% de sólidos)

$f(d)$ : distribuição dos diâmetros das partículas

Partículas relativamente grandes:  $d > 75\mu\text{m}$  geram ângulo cônico pequeno (agudo);

Partículas pequenas:  $d < 38\mu\text{m}$  geram ângulo cônico próximo de  $90^\circ$ ;

Partículas muito pequenas:  $d < 1\mu\text{m}$  geram ângulo cônico grande (obtuso).

As teorias básicas do espalhamento da radiação são relativamente antigas, pode-se citar:

J. Fraunhofer, 1817 (Alemanha); G.B. Airy, 1835 (Inglaterra); G. Mie, 1908 (Alemanha). Contudo, o método só se tornou prático a partir do final da década de 1980, devido a evolução da indústria eletroeletrônica com disponibilidade de lasers confiáveis e baratos e introdução dos microcomputadores.

Fabricantes principais:

- Malvern; • Sympatec; • Cilas

BRANDÃO (2008) cita algumas fontes de erros neste método granulométrico, que são a forma das partículas, diâmetro equivalente, agregação/dispersão das partículas, massas específicas aparentes, outras propriedades físicas, agitação da suspensão e a diluição (concentração) da suspensão.

### 3.4.2 - Consistência

Segundo a literaturas internas da Magnesita, a consistência é o método para realizar a medida do índice de penetração de uma argamassa durante o processo produtivo e ajustar a trabalhabilidade. É uma da medida que expressa indiretamente a viscosidade da argamassa.

A norma utilizada é a ABNT: NBR 11508- Materiais Refratários Não Conformados - Determinação da consistência de argamassas.

O equipamento típico para este ensaio é o penetrômetro universal mostrado em detalhes nas Figuras 3.20; 3.21 e 3.22.



Figura 3.20 – Penetrômetro universal.



Figura 3.21 – Detalhe do indicador.



Figura 3.22 – Detalhe da lubrificação do penetrômetro antes de realizar o ensaio.

O processo de medição necessita de constante limpeza e lubrificação do equipamento antes da realização da medida da consistência, para se evitar interferências de agarramento das paredes internas com o êmbolo do equipamento durante o processo de medição.

O erro inerente ao processo de medição pode chegar a 40mm, por isto estas normalmente são expressas em faixas, exemplo: Penetração de 280 a 320 mm para indicar argamassas produzidas com uma penetração da ordem de 300mm.

### 3.4.3 – Ensaio de tempo de retenção de água

Este ensaio serve para determinar o tempo que a argamassa levará para unir dois tijolos, após este tempo, não é mais possível deslizar e ajustar/unir um tijolo sobre o outro.

Este é realizado segundo a norma ABNT: NBR 8827:1988 - Materiais Refratários Não Conformados - Determinação do tempo de retenção de argamassas.

As Figuras 3.23, 3.24 e 3.25 mostram detalhes da preparação para a realização do ensaio.



Figura 3.23 – Tijolo com camada de argamassa de mesma classe de alumina.



Figura 3.24 – Sobreposição dos tijolos separados por arames de 3mm.





Figura 3.25 – Movimentos para determinar o tempo de retenção de água.

Para realizar o ensaio, deve-se escolher os tijolos de mesma classe de alumina. Coloca-se uma camada da argamassa sobre uma das superfícies do tijolo, a camada é determinada por espaçadores, fios de arame de 3mm.

O tempo de retenção de água é determinado quando a peça de tijolo inferior é arrastada pela força exercida na peça superior através dos movimentos longitudinais.

A fim de eliminar a interferência humana neste ensaio, foi desenvolvido pela Magnesita um equipamento com velocidade constante para a realização deste, conforme mostrado na figura 3.26, mas este não ainda não foi normalizado.



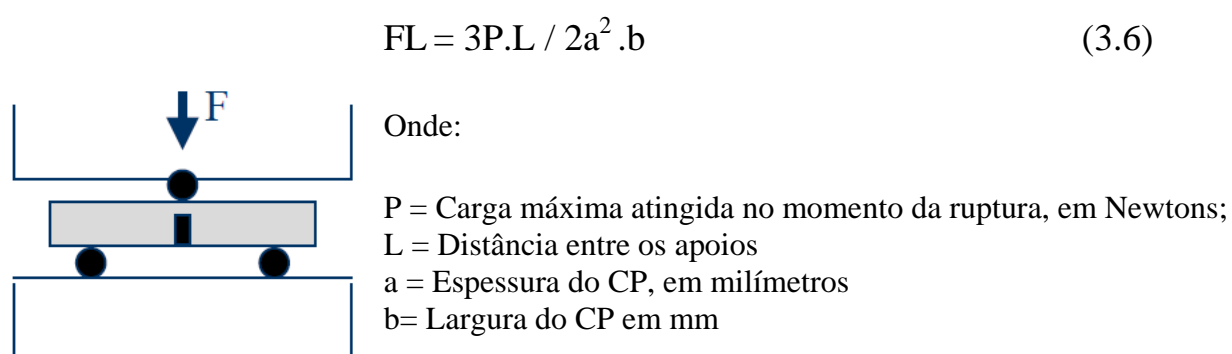
Figura 3.26 – Equipamento para determinar o tempo de retenção de água.



### 3.4.4 – Ensaio de força ligante

A tensão na fratura mede a resistência à propagação de trincas no material ao invés de medir a resistência a formação de trincas, como visto em muitos testes convencionais de choque térmico, SHIKANO (1998) apud DUARTE (2005).

Este ensaio mede a tensão de ruptura, força necessária à formação de novas superfícies durante o processo de fratura, sob uma taxa de deformação constante, em um teste de flexão convencional de três pontos Figura 3.27.



Figuras 3.27: Esquema de cálculo da força ligante (fratura)

O ensaio de força ligante também conhecido como módulo de ruptura de junta e serve para determinar a força de ligação das argamassas após secagem ou após tratamento térmico (queima). O mesmo é padronizado pela norma ABNT: NBR 8384:2001 - Materiais Refratários Não Conformados - Determinação da força ligante em argamassas.

A preparação dos corpos de prova é uma etapa delicada e importante, uma vez que, neste momento, se pode introduzir trincas e mascarar o resultado final que é expresso em MPa.

A figura 3.28 retrata a sequência de preparo dos corpos de prova até seu rompimento.

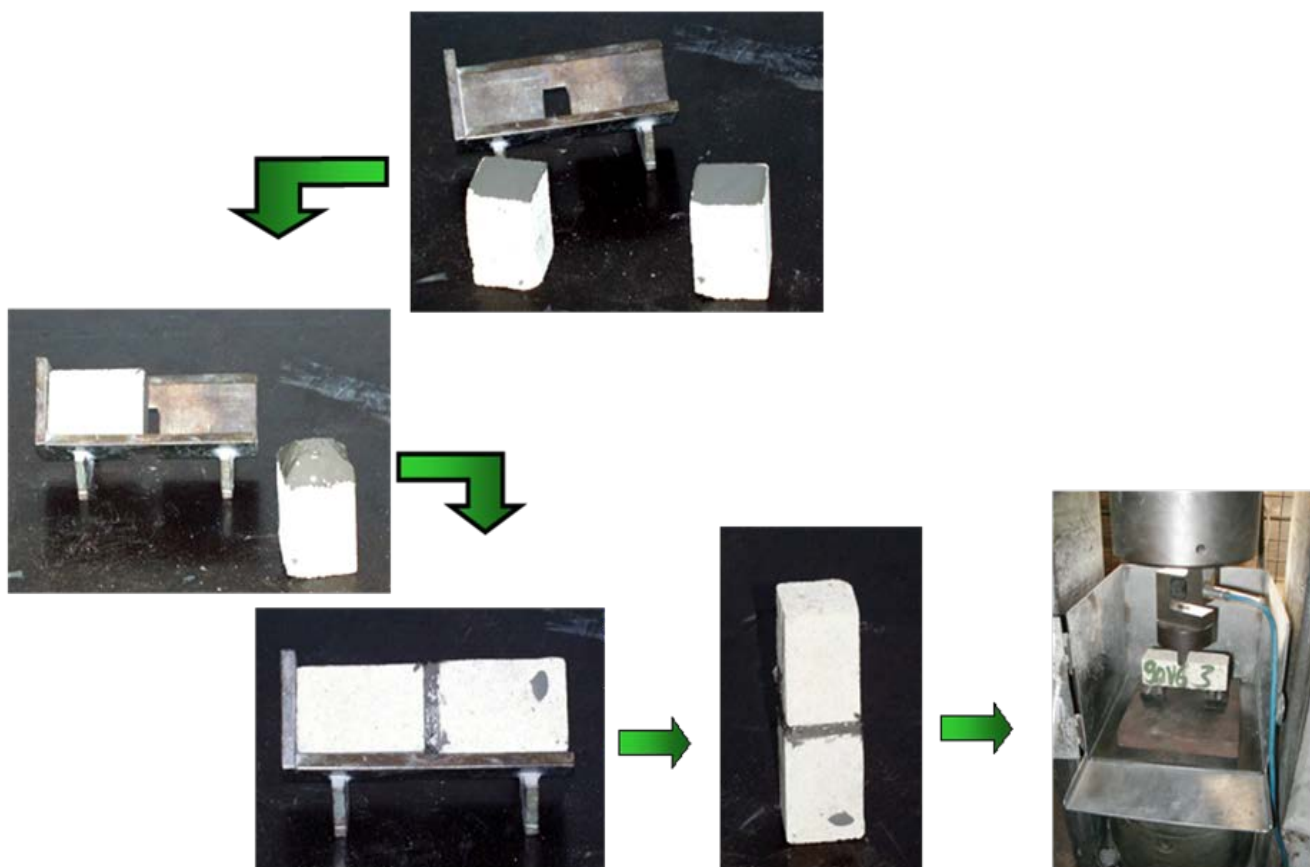


Figura 3.28 - Sequência de preparação do corpo de prova para determinação da força ligante.

Na etapa de rompimento do corpo de prova o ensaísta deve tomar cuidado com o posicionamento do corpo de prova de tal modo que a junta formada pela argamassa fique exatamente sob o êmbolo da máquina de flexão, permitindo assim a correta medida da força de ligação, conforme demonstrado na figura 3.29.



Figura 3.29: Posicionamento correto do corpo de prova sob o dispositivo de flexão

Qualquer desvio de posicionamento fará com que o valor da medição seja mascarado sempre para maior, uma vez que desta forma se medirá o momento fletor da força aplicada sobre a junta.

Nestes casos muitas vezes ocorrerá rompimento no corpo de prova do tijolo refratário e não na junta formada, conforme demonstrado na figura 3.30.



Figura 3.30: Posicionamento incorreto do corpo de prova sob o dispositivo de flexão

### 3.5 – Densidade aparente

Para o cálculo da DA, são utilizadas duas normas a saber:

ABNT NBR 8592:2011 – Materiais refratários densos granulados - Determinação da densidade de massa aparente, da absorção e da porosidade aparente - Método de ensaio;

ABNT NBR 6220:2011 - Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida.

A densidade do refratário fornece uma medida indireta da sua capacidade térmica ou habilidade para armazenar calor. Isto é particularmente importante em aplicações tais como regeneradores de calor. Fornece também uma informação indireta sobre a resistência à corrosão e mecânica dos materiais, DUARTE (2005).

### 3.6 – Porosidade aparente

A porosidade aparente, muitas vezes referida como porosidade aberta e, daqui por diante chamada de PA, é uma medida da proporção de poros abertos ou interconectados presentes no refratário (Figura 3.31).

Esta característica dá uma informação importante sobre a habilidade do refratário em resistir à penetração de metais, escórias e fluxos, em geral.

Outra informação importante é que de uma maneira geral quanto mais poroso for o material, maior será a sua capacidade de isolamento térmico.

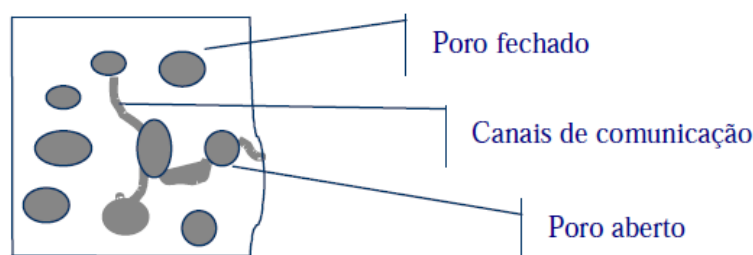


Figura 3.31 - Distribuição de poros abertos e fechados no material refratário, DUARTE (2005)

A porosidade total do refratário é a soma da sua porosidade aberta, medida pela porosidade aparente, mais a sua 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, DUARTE (2005).

### 3.7 – Permeabilidade

Este teste indica a quantidade relativa de poros abertos intercomunicantes na amostra, conforme representado na figura 3.32, determinados pela medida da vazão de ar através de uma determinada seção do material.

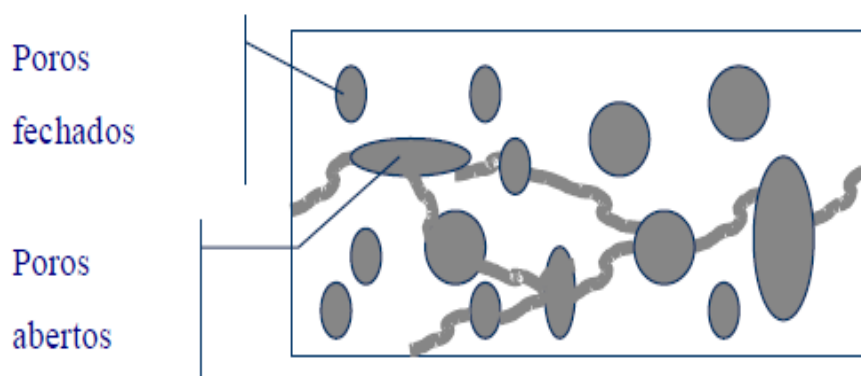


Figura 3.32: Representação esquemática dos poros abertos, poros fechados e canais comunicantes, DUARTE ( 2005).

A permeabilidade, assim como a porosidade aparente, tem uma correlação com a resistência do material a penetração de água, metais, escórias e fluxos.

É uma propriedade importante no controle de sistemas de injeção de gases e em aplicações onde o processo de corrosão é predominantemente via fase gasosa, Norma ASTM C 577 – 96 apud DUARTE (2005), e também para explicar a absorção d'água durante a estocagem para diferentes sistemas modificando a reologia dos mesmos.

A permeabilidade tem a ver com o grau em que a porosidade é contínua ou descontínua, materiais com alta proporção de fase vítrea, em geral, apresentam baixa permeabilidade.

É importante observar que um material de baixa porosidade aparente, não necessariamente apresenta baixa permeabilidade, (DUARTE, 2005).

A permeabilidade é calculada pela seguinte fórmula:

$$p = (V / t) \cdot \eta \cdot (L / S) \cdot (DP / 100) \quad (3.7)$$

Onde:

$p$  = permeabilidade da amostra em centidarcys (cD)

$V/t$  = vazão do gás passando através da amostra sob uma pressão absoluta ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$\eta$  = viscosidade dinâmica do gás (m. Pa. s)

$L$  = comprimento da amostra (cm)

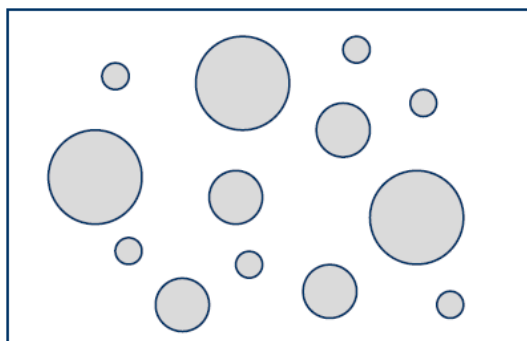
$S$  = área da amostra ( $\text{cm}^2$ )

$DP$  = pressão absoluta aplicada à amostra (atm)

### 3.8 – Distribuição de tamanho de poros

A distribuição de tamanho de poros em um material refratário é determinada pelo método da porosimetria de mercúrio. O porosímetro de mercúrio é capaz de determinar tamanhos de poros na faixa de 0,0058 a 177  $\mu\text{m}$ . A equação que correlaciona a pressão exercida no fluido com o tamanho do poro está mostrada na Figura 3.33.

Esta propriedade é também relacionada com a capacidade do refratário resistir à penetração de fluidos BRANDÃO (2007).



$$r.P = 2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta$$

$r$  = raio do poro

$P$  = pressão aplicada

$\gamma_{LV}$  = tensão superficial do líquido

$\theta$  = ângulo de contato

Figura 3.33– Representação de poros de tamanhos diferentes, DUARTE (2005).

### 3.9 – Porosimetria de intrusão de mercúrio

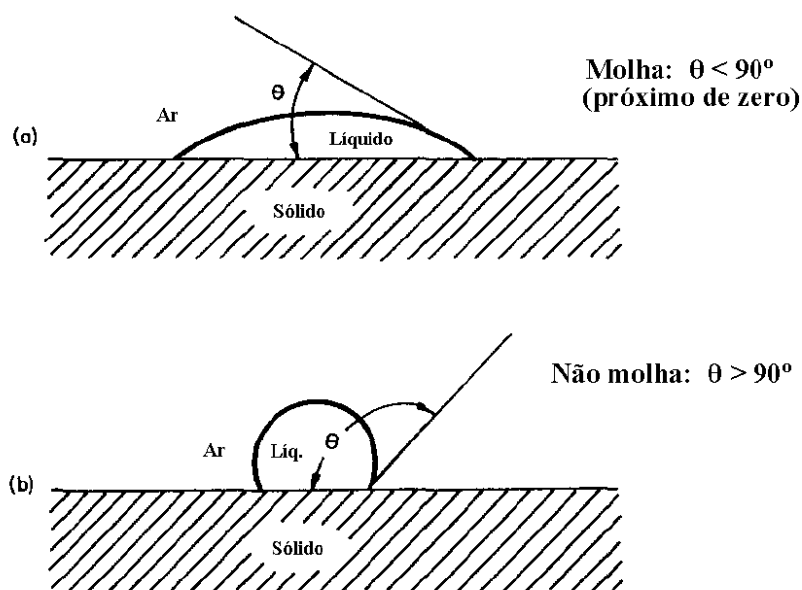


Figura 3.34: Representação de molhabilidade de sólidos por líquidos, BRANDÃO (2007).

Para as partículas com ângulo de contato menores que  $90^\circ$ , diz-se que o líquido molha a partícula e para ângulo de contato maior que  $90^\circ$ , o líquido não molha a partícula, BRANDÃO (2007).

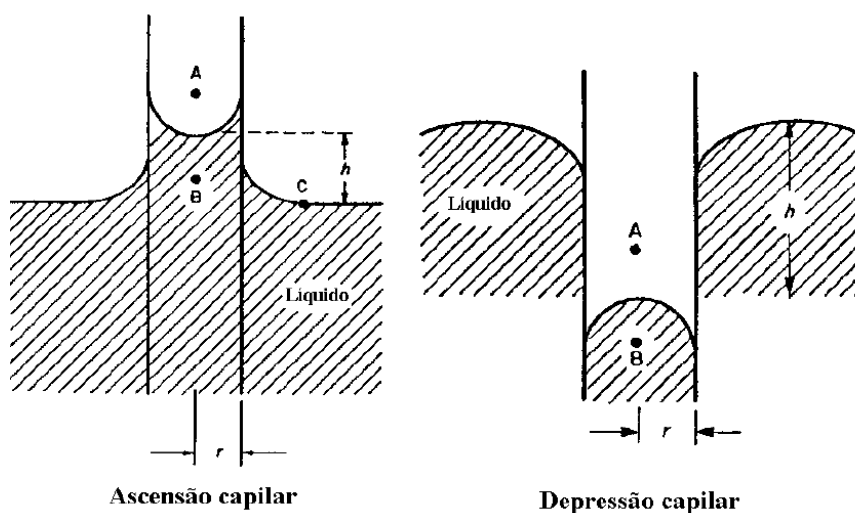


Figura 3.35: Aspectos de molhabilidade de sólidos por líquidos, BRANDÃO (2007).

Conforme mostrado na Figura 3.36, na ascensão capilar o líquido molha o sólido, indicado pelo menisco côncavo, já na depressão capilar o líquido não molha o sólido, indicado pelo menisco convexo BRANDÃO (2009).

$$\Delta P = 2 \gamma_{SL} / r = \Delta \rho g h \quad (3.3)$$

Na porosimetria de intrusão de mercúrio é utilizado o princípio descrito pela equação básica, derivada da equação de Laplace-Young, que é a equação de Washburn:

$$d = - 4 \gamma_{SL} \cos \theta / P \quad (3.4)$$

Onde:

$d$  = diâmetro é mínimo penetrado pelo mercúrio, à pressão  $P$ .

$P$  = pressão hidrostática aplicada

$\gamma_{SL}$  = tensão superficial do mercúrio  $\sim 485 \text{ dina/cm} = 0,485 \text{ N/m}$

$\theta$  = ângulo de contacto do mercúrio no sólido  $\sim 130^\circ$

A equação de Washburn aplica-se a quaisquer outros fluidos e sólidos, evidentemente, com os parâmetros e variáveis pertinentes.

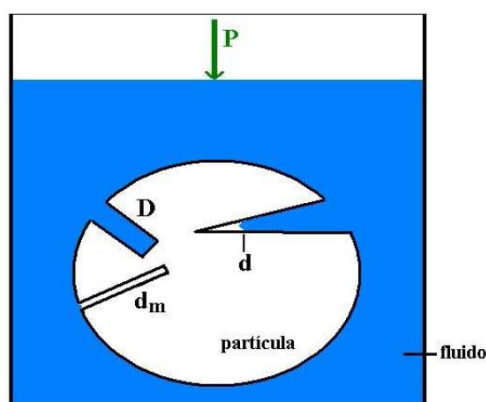


Figura 3.36: Esquema da porosimetria de intrusão de mercúrio, BRANDÃO (2007).



A Figura 3.36 ilustra os princípios básicos do método para o cálculo da porosidade de materiais granulados:

Pressões crescentes são aplicadas ao mercúrio, contido no interior de um recipiente (penetrômetro), que envolve totalmente a amostra conforme esquema representado pela Figura 3.37.

Existem tamanhos específicos de penetrômetros em função do tamanho da amostra conforme mostrado na Figura 3.38.

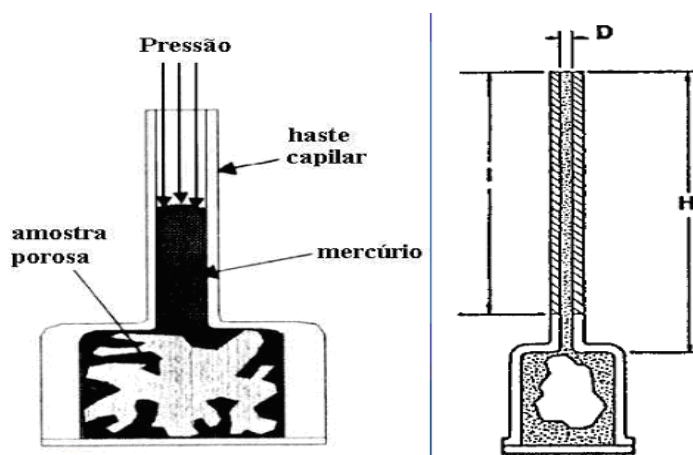


Figura 3.37: Representação esquemática do penetrômetro, BRANDÃO (2007).

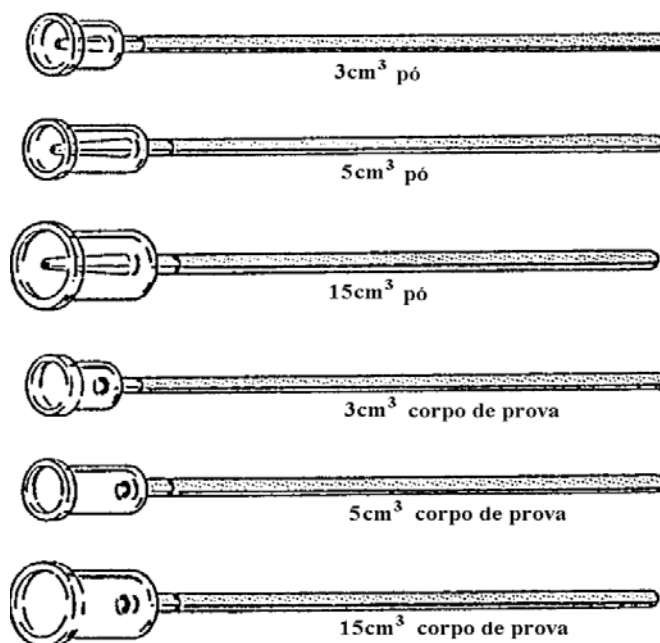


Figura 3.38: Penetrômetros para diferentes tipos de grãos, BRANDÃO (2007).



Figura 3.39: Porosímetro de intrusão de mercúrio: Micromeritics, modelo Autopore IV série 9500, Manual de operação Micromeritics, CPqD-MRSA.

### 3.10 – Área superficial específica

Esta técnica fornece área total exposta do material particulado por unidade de massa. Existe uma relação direta entre o volume de poros e a granulometria. À medida que se pulveriza o material, a área superficial específica aumenta, pois mais poros antigos (fechados) tornam-se superfície externa, Figura 3.40.

Dentre os fatores que influenciam nesta análise tem-se a distribuição dos tamanhos das partículas, distribuição dos poros, forma das partículas, rugosidade da superfície.

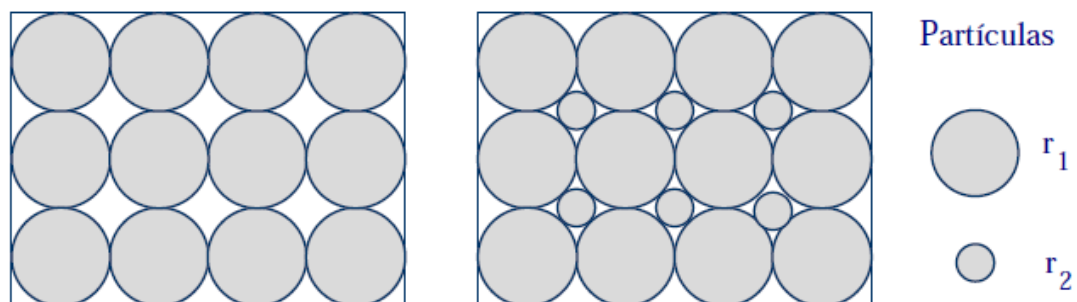


Figura 3.40- Influência da distribuição granulométrica sobre o empacotamento, BRANDÃO (2007).

Para determinação da área superficial são utilizados dois métodos distintos, a saber: o método de Blaine e o método BET.

No método Blaine que é um método indireto, comparativo, aplica-se uma pressão em um lado de um leito poroso e mede-se a pressão do outro lado, determinando-se a permeabilidade do leito ao fluxo gasoso.

Apesar de não ser um método científico, tornou-se muito difundido para controle de qualidade de finura de materiais sólidos impalpáveis, pois é um método simples, barato e rápido.

A Figura 3.41 é de um equipamento típico de Blaine e a Figura 3.42 representa esquematicamente o seu princípio de funcionamento.

Este método utiliza padrões de finura conhecidos e certificados pelos institutos de pesquisa que servem para calibrações, assegurando a exatidão dos resultados, dentro da sua limitação de precisão.



Figura 3.41: Permeabilímetro Blaine

Enquanto o método Blaine é empírico o método BET é científico, bastante complexo e demorado, trabalhando com adsorção gasosa.

O método BET determina a área superficial total. Teoricamente deve-se ter deposição de uma monocamada de nitrogênio recobrando a partícula, conforme esquema mostrado na Figura 3.43.

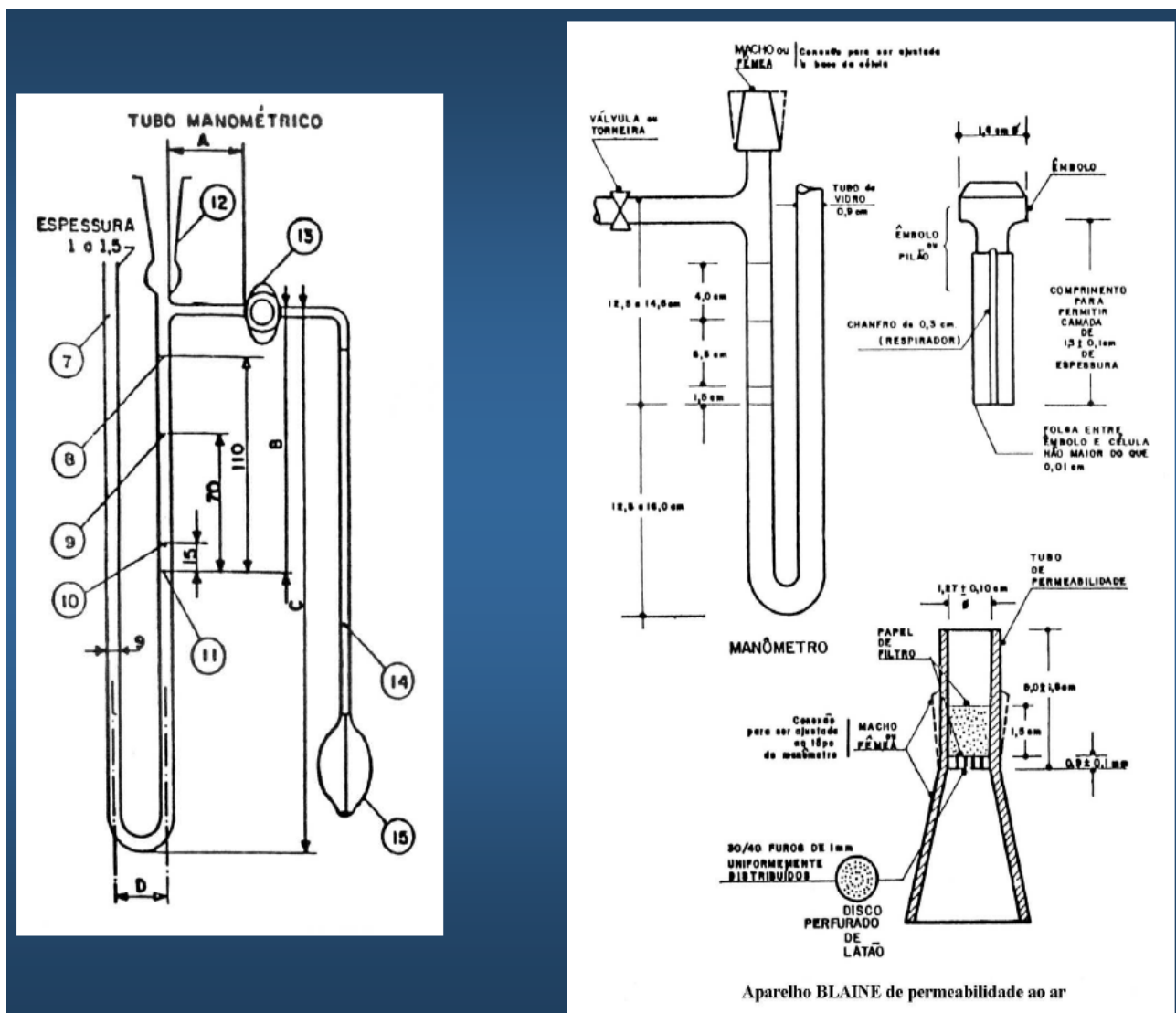


Figura 3.42: Esquema ilustrativo do permeabilímetro de Blaine, BRANDÃO (2007)

O método BET baseia-se no princípio de adsorção de gases em sólidos, onde o adsorvato é o gás e o adsorvente é o sólido ou substrato. Há ligações ditas de caráter normal e lateral e ocorrem em função da compatibilidade entre o adsorvente e o adsorvato.

A Figura 3.43 representa esquema para exemplificar a adsorção em monocamada completa e os principais tipos de erro deste método que é a formação de múltiplas camadas e/ou falhas de adsorção na monocamada.

A ligação lateral é responsável pela formação de multicamadas, enquanto a ligação normal guia a formação da monocamada, BRANDÃO (2007).

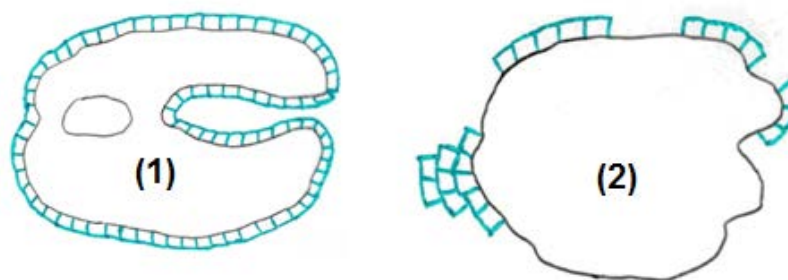


Figura 3.43: Esquema para exemplificar a adsorção em monocamada completa (1) e formação de múltiplas camadas e/ou falhas na monocamada (2), BRANDÃO (2007).

Para o ensaio de área superficial específica (ASE) por adsorção gasosa o adsorvato padrão é o nitrogênio –  $N_2$  que possui área =  $16,2\text{\AA}^2$  e diâmetro =  $4,5\text{\AA} = 0,45\text{nm}$ , caso este seja incompatível, deve-se buscar outro.

Nas isotermas de adsorção, tem-se que o volume adsorvido varia muito para pequenas variações de pressão. A pressão varia porque se retirou uma massa de gás, ou seja, houve adsorção na superfície do sólido.

Há um limite de aplicação de pressão, que é a condensação do gás para líquido.

O fenômeno fundamental da porosimetria de condensação gasosa é que em temperatura muito próxima de seu ponto de liquefação, mas acima desta, um gás como o  $N_2$  vai condensar no interior de poros muito pequenos ( $< 100\text{nm}$ ), antes da liquefação ocorrer na superfície externa e no interior dos poros maiores, e isto faz com que as isotermas de adsorção tipos IV e V apresentem a inflexão.

A condensação precoce, mais certos formatos desses poros muito pequenos, causam desvios entre as isotermas de adsorção e de dessorção conhecidos como histerese, BRANDÃO (2007).

Estes formatos tornam-se importantes, pois o  $N_2$  penetra nos poros como gás (adsorção), onde se liquefaz e então ele precisa vaporizar para sair do poro (dessorção).

A equação BET pode ser escrita como:

$$p/V = 1/V_m C + [(C-1)/V_m C] p/p_o \quad (4.5)$$

Onde:

$p$  = pressão de equilíbrio;

$p_o$  = pressão de saturação ou de condensação do gás;

$V$  = volume de gás adsorvido na pressão relativa  $p/p_s$ ;

$V_m$  = volume de gás adsorvido na monocamada completa;

$C$  = constante da adsorção, definida por:

$$C = \exp[(E_1 - E_L)/RT]$$

$E_1$  = calor de adsorção da primeira camada adsorvida relaciona-se à componente normal da adsorção;

$E_L$  = calor de liquefação do gás adsorvido relaciona-se à componente lateral da adsorção.

Portanto, o parâmetro  $C$  é também uma medida da reatividade adsorvente-adsorvato.

A equação de BET pode também ser escrita como:

$$\frac{1}{W} \left( \frac{p_o}{p} - 1 \right) = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \left( \frac{p}{p_o} \right) \quad (4.6)$$

Onde:

$W$  = massa de gás adsorvido na pressão relativa  $p/p_o$ ;

$W_m$  = massa de gás adsorvido como monocamada completa.

A Figura 3.44 apresenta um esquema ilustrativo do funcionamento para o aparelho de área específica por adsorção gasosa.

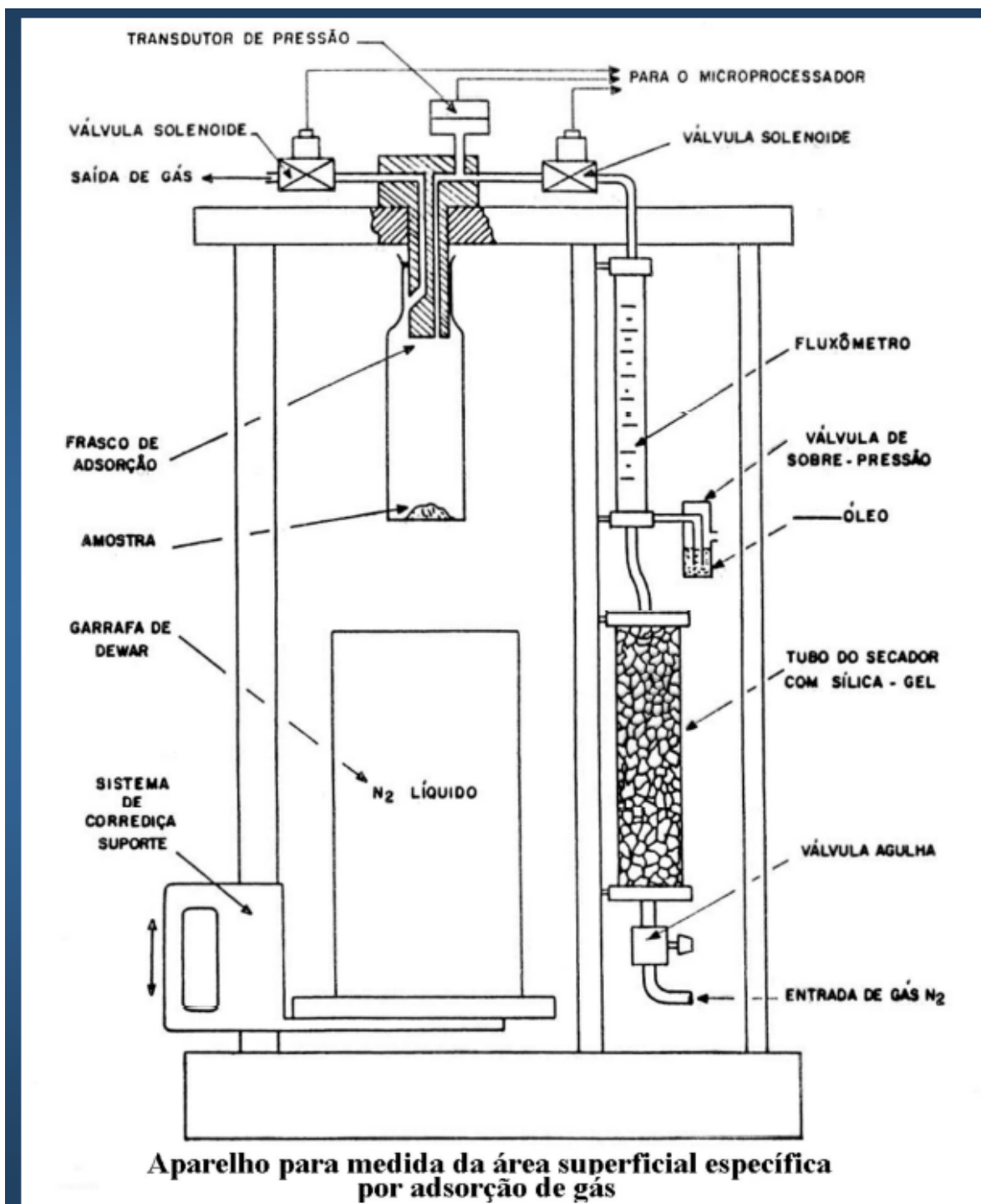


Figura 3.44: Esquema ilustrativo do funcionamento do aparelho de área específica por adsorção gasosa, BRANDÃO (2007).

O equipamento Quantacrome é um dos modelos de equipamento utilizado para cálculo da área superficial por adsorção de N<sub>2</sub>, Figura 3.46.

Para combinações adsorvente/adsorvato que seguem a isoterma de BET, um gráfico de  $1/W((p_s/p)-1) \times p/p_s$ , será linear.  $W_m$  poderá ser calculada pelos coeficientes linear e angular (inclinação e intercepto) desta reta. Tem-se, então:

$S_t = \text{área superficial total} = W_m N A_{pa} / M$  onde:

$N = \text{número de Avogadro}$

$M = \text{massa molecular do adsorvato}$

$A_{pa} = \text{área projetada da molécula de adsorvato. Geralmente utiliza-se nitrogênio, onde para o N}_2 \text{ o } A_{pa} \text{ é igual a } 16,2 \text{ \AA}^2.$

Para se conhecer a área superficial específica, divide-se  $S_t$  pela massa da amostra ( $m^2/g$ ).  
à temperatura constante (isoterma) geralmente é de 77 K (-196°C)

Área superficial específica  $S$  é calculada pela fórmula:

$$S = S_t/m, \quad (3.6)$$

Onde:

- $m = \text{massa da amostra}$

A Figura 3.45 representa o equipamento utilizado para realização do ensaio e cálculo da área superficial específica.





Figura 3.45: Equipamento Quantachrome para cálculo da área superficial por adsorção de  $N_2$ .

Existem duas técnicas a saber, o método de monoponto onde determina um único ponto e considera que a reta passará pela origem, e a outra técnica é o método de multipontos, onde são determinados vários pontos da isoterma, Figura 3.46.

Exemplo:

Determina-se uma faixa para a pressão de trabalho, faixa: 0,05 a 0,035 de  $P/P_0$ .

Para uma amostra 1,065g de zirconato de cálcio, cuja massa específica é  $4,42\text{g/cm}^3$  utilizando-se o adsorvato:  $N_2$ , considerando-se realizar uma pressão  $P_0 = 703,73\text{ mmHg}$  e  $T = 77,4\text{ K}$ , Coeficiente de correlação = 0,999928; Inclinação da reta (slope)= 63,0821; Intercepto da reta= 0,6595 ; Coeficiente C= 96,6568;

Isto fornece uma área superficial =  $58,2026\text{m}^2$  e área superficial específica =  $54,64\text{m}^2/\text{g}$

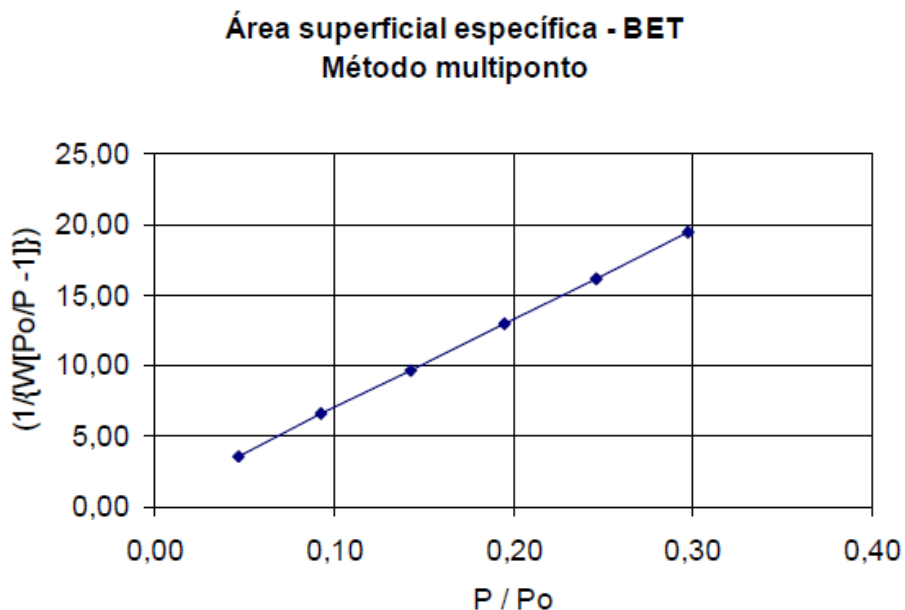


Figura 3.46: Representação gráfica de área superficial pelo método do multiponto, BRANDÃO (2007).

Para o método de monoponto a seqüência de passos é a seguinte:

- Determina-se somente um ponto;
- o segundo ponto é a origem, ou seja, o intercepto é zero;
- calcula-se  $W_m$  e ASE.

Segundo BRANDÃO (2007), realizando os dois métodos para um determinado tijolo de cerâmica vermelha verifica-se que ambas apresentam uma boa aproximação dos resultados obtidos pelas duas técnicas, não podendo afirmar que existe diferenças significativa entre os resultados obtidos.

Resultados obtidos por BRANDÃO (2007):

- ASE monoponto = 8,24 m<sup>2</sup>/g; p/po = 0,294
- ASE multiponto = 8,37 m<sup>2</sup>/g; p/po = 0,043 a 0,294 (5 pontos)

Os nomes das isotermas de adsorção foram dados em homenagem aos seus idealizadores Brunauer, Deming, Deming e Teller – BDDT e foram classificados conforme Figura 3.47. Contudo apenas a isoterma tipo II e a isoterma tipo IV prestam-se à determinação da área superficial específica, pois seguem o modelo de BET.

A isoterma tipo I (isoterma de Langmuir) mostra o efeito de poros extremamente pequenos (microporos menores que 2nm), enquanto as isotermas tipos IV e V mostram o efeito de porosidade (mesoporos, poros com diâmetro compreendido entre 2,0nm e 50,0nm), BRANDÃO (2007).

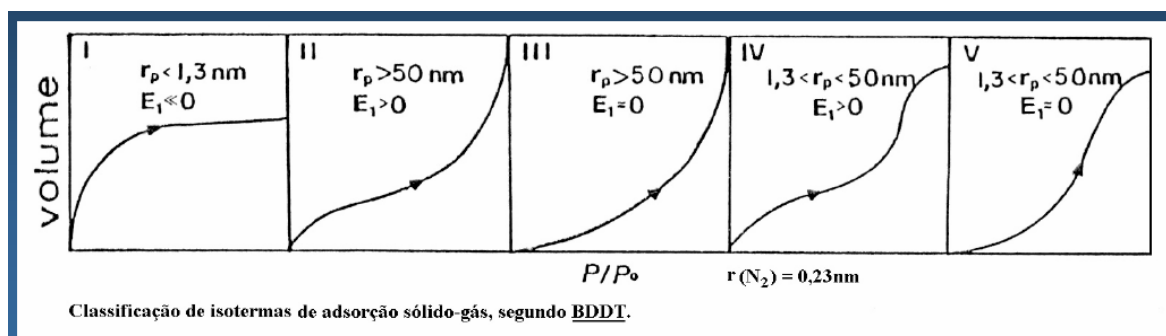


Figura 3.47: Representação das curvas de adsorção BDDT, BRANDÃO (2007)

A Figura 3.48 é de um instrumento Quantachrome, modelo Nova, para determinação da ASE, por adsorção gasosa evidenciando principais funções e partes integrantes.

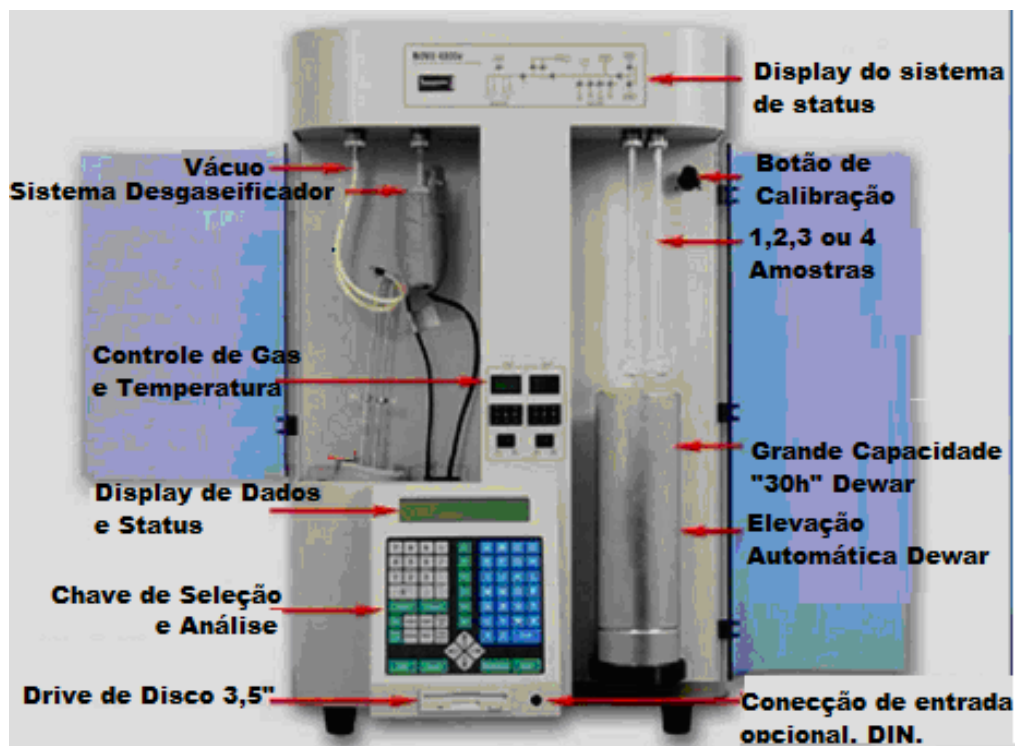


Figura 3.48: Detalhes indicativos de funcionamento de aparelho para determinação ASE.

Segundo BRANDÃO (2007), as dificuldades e fontes de erros no método de ASE por adsorção gasosa são:

- limpeza das superfícies: desgaseificação;
- escolha de outro adsorvato, caso o nitrogênio não satisfaça o modelo de BET;
- demora, principalmente quando se determina a isoterma completa e no método de multiponto;
- a técnica exige mão de obra de bom nível e bem treinada

### 3.11 Refratariedade

Um método padrão de se avaliar o comportamento do refratário quanto ao amolecimento em alta temperatura é o chamado Cone Pirométrico Equivalente (CPE).

Uma amostra do material a ser testado é moída e moldada na forma de cone de teste, e montada em uma placa cerâmica com diversos cones padrões (exemplo: Orton) de refratariedade conhecida (Norma ABNT NBR 6222).

O número do cone padrão que virar na mesma temperatura da amostra sendo testada é reportado como o CPE da amostra Figura 3.49.

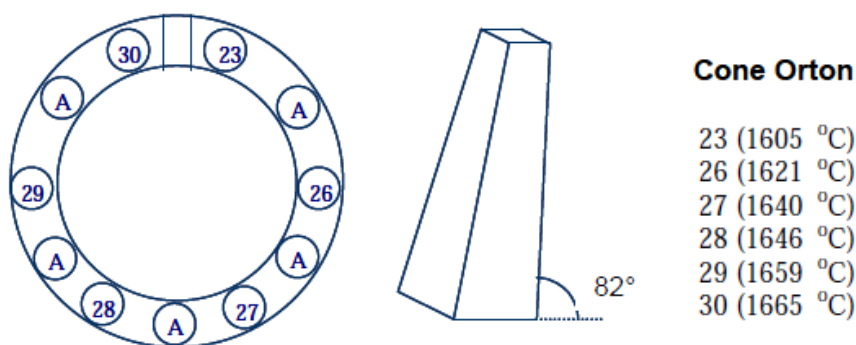


Figura 3.49 - Determinação de cone pirométrico equivalente em refratários, DUARTE (2005).

O CPE não indica um ponto de fusão definido, porque o teste é apenas uma comparação do comportamento térmico da amostra em relação ao dos cones padrões.

O teste é em geral usado na avaliação da refratariedade do material, das matérias-primas e também das escórias que entram em contato com os refratários SUTTON & THROWEER (1992) apud DUARTE (2005).

As argamassas refratárias devem possuir refratariedade sempre igual ou superior aos tijolos sobre os quais serão utilizadas, ou seja, para unir tijolos de classe 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deve-se utilizar argamassa de classe 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou classe superior.

### 3.12 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) e a análise termodiferencial (ATD) dão informações importantes na identificação de fases, tanto para materiais inorgânicos como para os orgânicos (Figura 3.50).

A ATG é realizada em um instrumento chamado de termobalança, no qual alterações em massa da amostra são plotadas em função da temperatura. É um método quantitativo importante para o estudo de fases que sofrem decomposição térmica, como muitos minerais e fases inorgânicas, assim como de polímeros orgânicos. Normalmente usa-se atmosfera inerte, mas pode ser usada ainda em interação de fases com atmosferas reativas, como na combustão, BRANDÃO (2007).

A ATD é um ensaio qualitativo que mede simultaneamente as temperaturas em dois pontos: na amostra em estudo e em um padrão, que é inerte termicamente na faixa de temperatura em que se realiza o ensaio, DUARTE (2005). A ATD mostra os picos onde há absorção ou fornecimento de energia térmica, em relação ao padrão inerte; assim, têm-se picos exotérmicos e endotérmicos como representado na Figura 3.50.

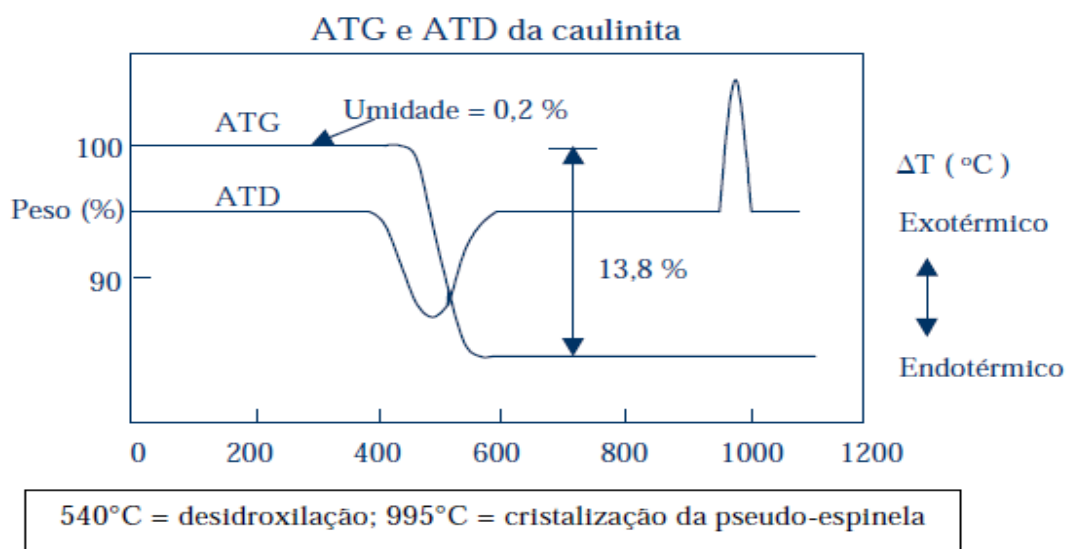


Figura 3.50 - Análise termogravimétrica de uma amostra de caulinita, DUARTE 2005.

### 3.13 – Análise química

A composição química serve como base para a classificação dos refratários e como guia para as suas propriedades químicas e refratariedade. Outra importante aplicação da análise química para a indústria de refratários está no controle de qualidade das matérias-primas e produtos acabados.

Os componentes minoritários presentes nos refratários são, em muitos casos, os fatores que mais influenciam a performance dos refratários .

A composição química não é isoladamente o fator mais importante na escolha de um refratário, pois produtos com praticamente a mesma composição química podem ter performance completamente diferente, sob as mesmas condições operacionais.

A análise química, somente, não permite avaliar propriedades tais como estabilidade volumétrica em altas temperaturas ou habilidade para suportar solicitações mecânicas, choque térmico ou ataque por escórias.

Na fluorescência de raios-X, o processo de excitação da amostra deve-se à irradiação de um feixe primário de raios-X, que resulta na produção de uma radiação secundária devido às emissões características dos elementos químicos presentes. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e a intensidade da radiação, é possível não só identificar esses elementos, como proceder à quantificação. É necessário o uso de cristais analisadores, onde os valores das distâncias interplanares “d” são conhecidos e constantes, BRANDÃO (2007).

Ainda segundo BRANDÃO (2007), a análise quantitativa consiste na medida das linhas do espectro característico dos elementos procurados e do relacionamento de valores de intensidade, com sua concentração na matriz, onde se encontram dispersos.

### **3.14 - Análise mineralógica**

O teste mais comum que se faz na identificação das fases mineralógicas presentes em matérias-primas e refratários usados e não usados é a difração de raios-X.

Técnicas auxiliares de congelamento de estruturas (“quenching”) ajudam a identificar a presença de fases líquidas em temperaturas pré-determinadas, DUARTE (2005).

A consulta a diagramas de equilíbrio de fases de componentes de interesse ajuda a compreender o comportamento dos refratários em diversas temperaturas, BRANDÃO (2007). Estas informações são importantes em todas as fases da tecnologia de refratários.

A compreensão da mineralogia das matérias-primas, dos produtos finais e das interfaces argamassa/tijolo refratário, auxilia no entendimento do seu mecanismo de adesão. Esta informação é importante para esclarecer por que as argamassas refratárias ligadas a silicato de sódio possuem pega ao ar após secagem a 110°Cx 24h e desenvolvem a pega cerâmica após queima a 1400°Cx5h.

A microscopia ótica, a microscopia eletrônica, incluindo a microssonda-WDS e a microanálise-EDS, Figura 3.51, são ferramentas importantes usadas na identificação da mineralogia e da microestrutura destes sistemas BRANDÃO, (2007).

Os raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda que se estendem de 0,1 a 1000Å, podendo ser polarizados, refletidos e difratados. O feixe difratado, sem mudança do comprimento de onda, resultante da dispersão dos raios-X pelos elétrons dos átomos do cristal, só é produzido se for satisfeita a equação de Bragg:

$$n\lambda=2d.\text{sen}\theta \quad (3.9)$$

Sendo:  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios difratados,

$d$  a distância dos átomos ou da rede de planos cristalinos – distância interplanar,

$n$  o número inteiro correspondente à ordem de difração e

$\theta$  o ângulo oblíquo ou ângulo de Bragg.

Deste modo, cada substância cristalina possui um padrão de difração único e próprio que determina sua identidade, BRANDÃO (2007).



Os feixes de raios-X são produzidos no tubo gerador pelo bombardeio do anodo por elétrons do catodo, acelerados por alta voltagem. O feixe monocromático de raios-X incidente na amostra é difratado em cada família de planos cristalinos, provocando uma interferência construtiva, detectada pelo contador de radiação e traduzida em termos de sinal eletrônico para um registrador gráfico. O material analisado pode ser um simples cristal ou uma substância mono ou policristalina sob forma de pó (BRANDÃO, 2007).

A Figura 3.51 apresenta um esquema de funcionamento do método de análise química por EDS.

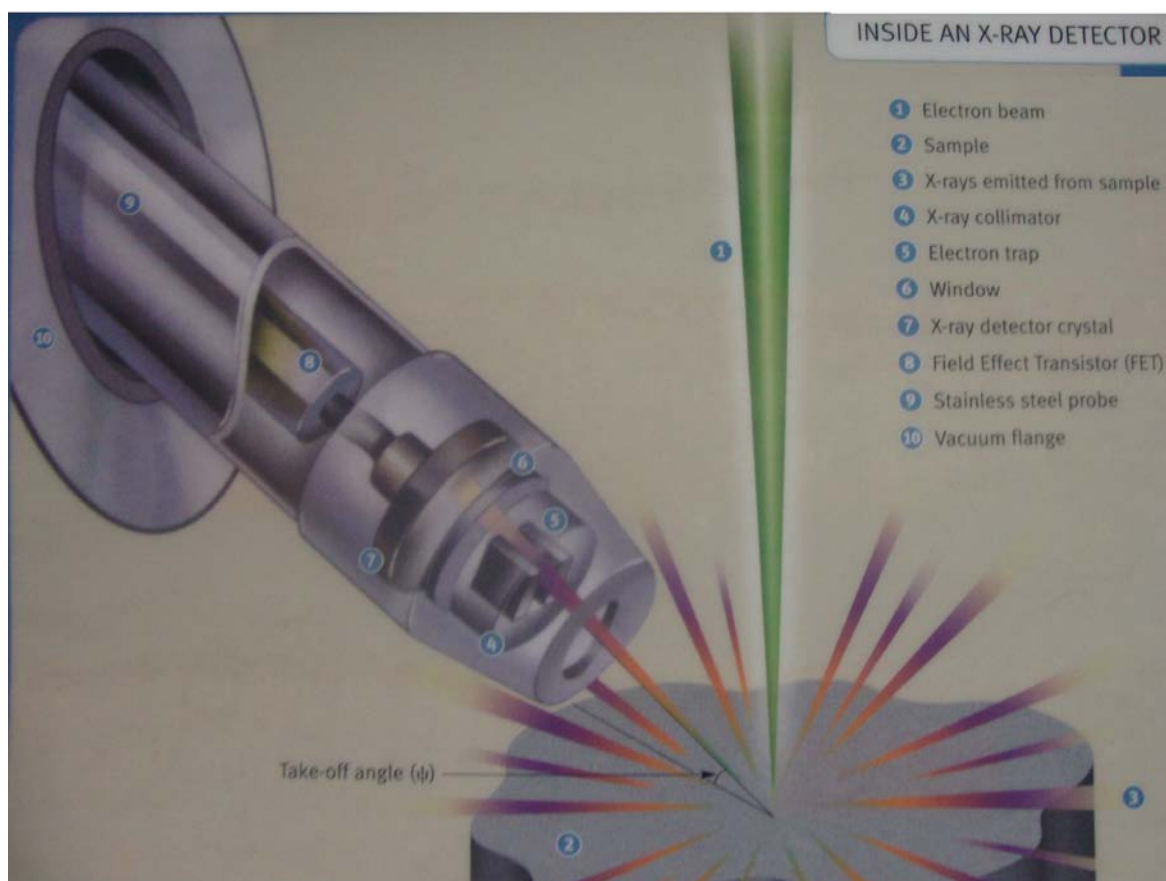


Figura 3.51: Esquema de funcionamento do método de análise química por EDS.

### 3.16 - Equipamentos típicos para produção de argamassas úmidas

### a) Misturador Sigma

A Figura 3.52 é de um misturador Sigma de 150L de capacidade a descarga é realizada basculando o mesmo de 90° a 180°, enquanto a Figura 3.53 exhibe o aspecto da mistura após 20 minutos de mistura. Este tipo de misturador é adequado para massas úmidas de menor fluidez.



Figura 3.52 – Misturador tipo Sigma.



Figura 3.53 – Aspecto da massa em misturador Sigma.

### b) Misturador tipo batedor com hélices dispersoras

A Figura 3.54 é de um misturador com hélices dispersoras de 300L de capacidade. A descarga neste tipo de misturador é realizada pela abertura no fundo do misturador, para isto a pasta necessita ter fluência própria suficiente para escoar pela abertura por si só. A Figura 3.55 exhibe o aspecto da mistura após 20 minutos de mistura. Este tipo de misturador é adequado para massas úmidas de elevada fluidez.



Figura 3.54 – Vista interna do misturador com hélices dispersoras.



Figura 3.55 – Vista interna do misturador com hélices dispersoras em movimento.

**c) Misturador com hélices tipo facas**

A Figura 3.56 é de um misturador com hélices tipo facas de 300L de capacidade. A descarga neste tipo de misturador é realizada pela abertura no fundo do misturador, para isto a pasta necessita ter fluência própria suficiente para escoar pela abertura por si só. A Figura 3.57 exhibe o aspecto da mistura após 20 minutos de mistura.



Figura 3.56 – Vista interna do misturador com hélices tipo facas.



Figura 3.57 – Vista interna do misturador com hélices tipo facas em movimento.

Este tipo de misturador é adequado para massas úmidas de fluidez média à elevada, mas que ainda apresente fluência suficiente para a descarga com auxílio dos raspadores laterais e de fundo, pois a descarga também é realizada pelo fundo do misturador.

#### **d) Misturador tipo Eirich**





Figura 3.58 – Vista interna do misturador Eirich.



Figura 3.59 – Vista interna do misturador Eirich - mistura de plástico refratário.

A Figura 3.58 é de um misturador de pás tipo Eirich de 300L de capacidade. A descarga é realizada pela abertura no fundo do misturador, as pás raspadeiras conduzem as misturas secas ou tipo “farofa” para a abertura de descarga localizada no fundo do mesmo, enquanto a Figura 3.59 evidencia o aspecto homogêneo do produto após cerca de 10 minutos de mistura.

Este tipo de misturador é muito versátil, pois possui um conjunto de hélices tipo planetário, que giram em torno do seu eixo e em torno do eixo da cuba, e a cuba gira no sentido

contrário ao movimento circulatório das hélices, o que fornece alta energia ao sistema, homogeneizando a mistura em menor tempo.

Este conjunto de detalhes o torna adequado tanto para massas secas quanto úmidas, de textura e consistências variadas, mas que ainda exibem certa fluência para a descarga que também é realizada pelo fundo do misturador.

Observa-se que cada misturador tem características peculiares. Os misturadores devem ser projetados em função das características reológicas dos produtos que se desejam: argamassas, concretos, massas de socar ou plásticos refratários.

A escolha do tipo mais adequado de misturador passa por uma análise prévia dos constituintes, da proporção relativa destes, se será mistura seca ou úmida e, neste caso, também devem ser considerados a reologia do sistema e as formas de carregamento e de descarregamento necessárias ao bom funcionamento do mesmo.

#### **4 METODOLOGIA**

Neste capítulo será apresentado o detalhamento do planejamento dos experimentos para estudos realizados na condução desta pesquisa, bem como os procedimentos experimentais e métodos de análise, comumente empregados na indústria de refratários ou em seus respectivos centros de pesquisa para extrair informações sobre as matérias primas utilizadas e sobre o comportamento reológico das argamassas refratárias estudadas.

#### 4.1 Planejamento experimental

Este estudo foi abordado à avaliação das propriedades físico-mecânicas por meio da determinação da força ligante e do acompanhamento da variação reológica com a estocagem, até 12 meses, através da determinação periódica da umidade, do índice de penetração, do tempo de retenção de água, para duas diferentes classes de argamassas.

O trabalho se iniciou com a caracterização das matérias-primas sólidas majoritárias a serem utilizadas na formulação das argamassas (granulometria, densidade aparente, porosidade aparente, análise termogravimétrica, análise química por fluorescência de raios-X (FRX) e mineralógica por difração de raios-X (DRX) seguido da fabricação semi-industrial das duas classes de argamassa, realização das observações das variações reológicas e, posteriormente, análise das propriedades microestruturais da interface argamassa/tijolo refratário para cada uma das classes de argamassas.

Para tanto foram formuladas as misturas experimentais das duas classes de argamassas distintas – aluminosa e silicoaluminosa, a saber (tabela 4.1):

Tabela 4.1: Formulações base do estudo

Matérias Primas	Classe SiAl (%)	Classe Aluminosa (%)
Chamote Silicoaluminoso	70	0
Alumina Eletrofundida Branca (AEB)	0	70
Argila Rosa	15	15
Bissilicato de sódio 52°Be	15	15

Partindo das formulações base, afim provocar mudanças no sistema de estudo, foram introduzidas as variáveis de entrada água, CMC e NaOH conforme tabela 4.2.

As variáveis de entrada água e os aditivos soda cáustica (NaOH) e carboximetilcelulose (CMC) foram definidos em 2 níveis de intervalos, um mínimo (0) e outro máximo (1).

Os níveis de consistência desejada foram estabelecidos em função das práticas já estabelecidas no meio refratarista.

O nível mínimo (0) para a variável água foi o de índice de penetração P280 mm e o máximo (1) P400 mm.

O nível mínimo (0) para a variável soda cáustica (NaOH) foi para a concentração = 0% p/v e o máximo (1) = 0,5% p/v.

O nível mínimo (0) para a variável Carboximetilcelulose (CMC) foi para a concentração = 0% p/v e o máximo (1) = 0,2% p/v.

As avaliações foram realizadas ao longo do período de 12 meses através dos ensaios de umidade, penetração, tempo de retenção de água e força ligante.

Tabela 4.2: Planejamento dos experimentos

Bloco Chamote			Bloco Alumina			Penetração (mm)
Água	NaOH	CMC	Água	NaOH	CMC	
0	0	0	0	0	0	280
0	1	0	0	1	0	
0	0	1	0	0	1	
0	1	1	0	1	1	
1	0	0	1	0	0	400
1	1	0	1	1	0	
1	0	1	1	0	1	
1	1	1	1	1	1	

O estudo se desenvolveu nas instalações da própria empresa Magnesita Refratários S/A, na fábrica FMBV e em seu centro de pesquisas.



Consistiu-se na realização de misturas experimentais de 300kg, cada, das formulações base citadas tabela 4.2, com duas consistências distintas indicadas pelas penetrações de P280mm e P400mm.

Para a argamassa a base de chamote estas penetrações foram conseguidas com adição de 57L de água (19%) para penetração de P400mm e 40,5L de água (13,5%) para penetração de P280mm, já para a argamassa a base de alumina utilizou-se menor quantidade de água 46,5L (15,5%) para penetração P400mm e 31,5L (10,5%) para a penetração P280mm. Isto se deve principalmente ao fato da densidade aparente do chamote rosa ser menor que a densidade aparente da alumina.

Foram separados 5 baldes de cada argamassa experimental totalizando 15 baldes para cada classe. Amostras individuais para cada ensaio foram obtidas abrindo um balde de cada vez nas datas pré-determinadas.

A fim de evitar interferências do meio ambiente com o sistema em estudo, que é de pega ao ar, cada balde só foi aberto 3 vezes de forma seqüencial e fechado imediatamente após a retirada das alíquotas, para determinação da umidade, da força ligante e da reologia através da medida da penetração e tempo de retenção.

As variações reológicas foram avaliadas nos seguintes intervalos de tempo:

Após a fabricação ( $T_0$ );

Após 05 dias da fabricação ( $T_5$ );

Após 10 dias ( $T_{10}$ ), 30 dias ( $T_{30}$ ), 60 dias ( $T_{60}$ ), 90 dias ( $T_{90}$ ), 120 ( $T_{120}$ ); 150 dias ( $T_{150}$ ); 180 dias ( $T_{180}$ ); 210 dias ( $T_{210}$ ); 240 dias ( $T_{240}$ ); 270 dias ( $T_{270}$ ); 300 dias ( $T_{300}$ ); 330 dias ( $T_{330}$ ); 360 dias ( $T_{360}$ );

O espaçamento entre estes intervalos foi definido em função dos conhecimentos prévios do autor sobre a perda da consistência no início da estocagem.

As propriedades estudadas foram avaliadas ao longo da estocagem através de ensaios específicos da rotina do controle de qualidade de argamassas, tais como:

- A) Umidade - determinada pela perda de água após secagem, em estufa à temperatura de 110°C por 24h, com o propósito de verificar a eficácia do sistema de embalagem durante a estocagem. A norma utilizada será a ABNT NBR 6945, determinação de teor de umidade de matérias primas e refratários não moldados.
- B) Consistência – determinada com o auxílio do aparelho penetrômetro universal regulamentado pela ABNT NBR11508 - Materiais refratários não conformados - Determinação da consistência de argamassas;
- C) Tempo de retenção de água - determinado pelo método de ensaio regulamentado pela norma ABNT NBR-8827 - Materiais refratários não conformados - Determinação do tempo de retenção de argamassas;
- D) Força ligante - determinado após preparação de corpos de prova, de mesma classe de alumina, secos a 110°Cx 24h e corpos de prova tratados termicamente após queima a 1400°C x 5h, conforme procedimento normativo baseado na norma ABNT NBR 8384 – Materiais Refratários Não Conformados – Determinação da força ligante em argamassas.

Foram selecionados alguns dos corpos de prova provenientes do ensaio de força ligante, visando conhecer melhor a região de interface argamassa/ tijolo refratário através da análise dos aspectos microestruturais decorrentes da penetração e da aderência dos constituintes da argamassa, na superfície microporosa do refratário.

As análises da microestrutura da interface tijolo refratário / camada de argamassa foi estudada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, Emission Scanning Eletronic Microscope marca Jeol, modelo JSM-7500F, com o auxílio da microanálise EDS e WDS.

Foi estudado também a existência de alguma correlação entre os resultados da força ligante (após 110°C e após queima a 1400°C) e a variação reológica após estocagem.

A Figura 4.1, exhibe CP's de tijolos com suas respectivas argamassas, mesma classe de alumina.

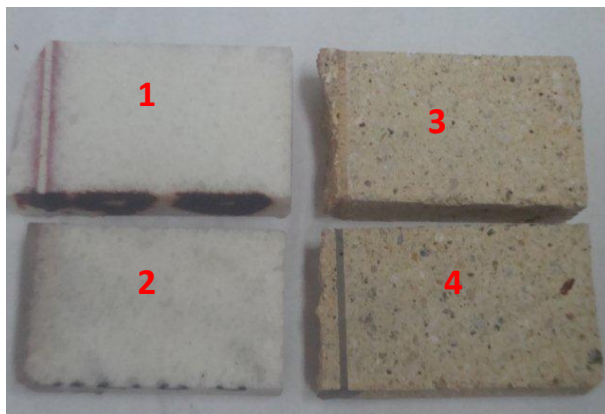


Figura 4.1: Corpos de prova aluminosos e SiAl com suas respectivas argamassas.

CP1: Tijolo aluminoso com Argamassa aluminosa após queima a 1400°Cx5h.

CP2: Tijolo aluminoso com Argamassa aluminosa após secagem a 110°Cx24h.

CP3: Tijolo silicoaluminoso com Argamassa silicoaluminosa após queima a 1400°Cx5h.

CP4: Tijolo silicoaluminoso com Argamassa silicoaluminosa após secagem a 110°Cx24h.

## 4.2 Caracterização das matérias-primas utilizadas

As matérias primas base constituintes deste estudo foram:

a- argila silicoaluminosa (paneleira) ~33%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

b- amostra de chamote silicoaluminoso ~ 45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

c- amostra de alumina eletrofundida branca ~ 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

O vasilhame necessário aos procedimentos são os pertinentes aos laboratórios de refratários, tais como: provetas, balões volumétricos, placas de Petri com tampa, vidros de relógio, béqueres, espátulas de aço, dentre outros aparatos e utensílios necessários à preparação das amostras aos diferentes métodos de caracterização.

Os reagentes necessários para realização dos testes foram: ácidos (HCl,  $\text{HNO}_3$ , etc.) bases (NaOH, KOH, etc.) grau industrial, soluções padrão PA (pH 4,0, pH 7,0 e 10,0) para calibração do pHmetro, sais (KCl,  $\text{NaNO}_3$ , etc.) também de concentração PA.

### 4.2.1- Distribuição granulométrica e área superficial específica

As amostras das matérias-primas foram submetidas ao estudo de distribuição granulométrica por peneiramento simples, em peneirador tipo ro-tap, contendo seguinte conjunto de peneiras: 1,70mm/ 1,00mm/ 600 $\mu$ m/75 $\mu$ m/45 $\mu$ m e fundo, pois apesar das argamassas possuírem granulometria abaixo de 600 $\mu$ m as peneiras com malha acima desta abertura são freqüentemente utilizadas para análise da presença de grãos com tamanho maior que 1,00mm, conhecidos no meio refratarista como piolhos, contaminantes.

Os resultados granulométricos obtidos por esta técnica foram comparados com os obtidos em analisador de distribuição granulométrica por espalhamento (difração) de radiação laser marca Malvern modelo MASTERSIZER MSX 17.

Para o cálculo da área superficial específica pelo método de Blaine foi utilizada amostra seca a 110°C, por 15 minutos, em estufa, a qual foi colocada diretamente sobre papel de filtro N<sup>o</sup>40 cortado em forma de círculo, em volume tal que o êmbolo encostasse ao batente, a seguir, colocou-se a célula no aparelho e deslocou-se a coluna do líquido indicador de nível da marca inferior para superior com a ajuda de uma pera. Posteriormente, com auxílio de um cronômetro mediu-se o tempo percorrido em segundos para o fluido descer da marca média até a inferior.

Para o cálculo da área superficial específica pelo método de BET foi utilizado analisador de área superficial específica e distribuição de tamanhos de poros através de adsorção de gás N<sub>2</sub>, marca QUANTACHROME, modelo Monosorb.

As amostras foram colocadas em células e submetidas previamente a desgaseificação, posteriormente pesadas e então levadas ao equipamento para a obtenção da área superficial.

Como a porosimetria de adsorção-condensação de nitrogênio mede apenas os poros  $\leq$  100nm (0,100 $\mu$ m); então, para se correlacionar distribuição de poros com absorção de líquido, foi utilizada a técnica da porosimetria de intrusão de mercúrio utilizando-se o Porosímetro MICROMERITICS 9320.

Esperava-se com esta técnica avaliar a quantidade de poros para correlacionar com a absorção de líquido do sistema com a estocagem.

#### 4.2.2. Densidade e Porosidade Aparente

A Figura 4.2 exibe o processo de saturação de CPs para determinação da PA em balança hidrostática.



Figura 4.2: Processo de saturação de CPs para determinação da PA e balança hidrostática

A porosidade aparente, muitas vezes referida como porosidade aberta e daqui por diante chamada de PA, é uma medida da proporção de poros abertos e/ou interconectados.

A determinação da densidade de massa aparente e da porosidade aparente de granulados em água pelo método da balança hidrostática foi realizada seguindo as orientações, conceitos e descrições da norma ABNT NBR-8592, adaptando o processo de saturação dos grãos por fervura pelo processo de saturação pela câmara de vácuo (norma ABNT NBR-6220).

Para realização do ensaio foi necessário fragmentar toda amostra de forma a se obter grãos que passassem na peneira de abertura 4,00mm e que ficassem retidos na peneira de abertura 2,00mm, ABNT NBR – 3310.

Depois peneirou-se e quarteou-se as frações retidas entre as peneiras de aberturas 4,00mm e 2,00mm, até se obter uma amostra entre 200g e 500g. Em seguida, aplicou-se um jato de ar comprimido para eliminar o pó aderido aos grãos.

Posteriormente secou-se, em estufa a  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ , a amostra obtida até massa constante e, em seguida a mesma foi resfriada em dessecador, até a temperatura ambiente.

Montou-se o sistema de pesagem da balança hidrostática imergindo o cesto metálico no recipiente com água ou querosene e acoplar o fio do cesto metálico na balança. Foi conferido o nível e a tara da balança.

Nota: É importante que a balança esteja nivelada e tarada para que a variação de massa em decorrência deste fato não gere influência no resultado das amostras.

Definiu-se então uma quantidade de material para o ensaio, onde a massa a ser usada tinha entre 60g a 75g para os materiais com densidade de massa aparente (DMA) que possuam o limite entre  $2,10\text{g/cm}^3$  e  $2,65\text{g/cm}^3$ , e de 75g a 90g para matérias com densidade (DMA) acima de  $2,65\text{g/cm}^3$ ;

Pesou-se a amostra conforme indicado no item anterior para determinar a massa seca ( $m_s$ ). Imergiu-se amostra em um béquer contendo líquido saturante, que pode ser: água ou querosene de forma que a amostra fique totalmente coberta.

Imergiu a amostra em um béquer com água ou querosene a qual foi fervida por um tempo mínimo de 5 minutos (chapa elétrica). A pressão absoluta aplicada na câmara de vácuo foi inferior a  $6,66\text{ kPa}$  ( $638\text{ mm Hg}$ ). Durante a aplicação do vácuo a amostra foi mantida sempre coberta pelo líquido saturante.

Nota: É importante caso o líquido saturante seja o querosene, que durante a aplicação do vácuo o querosene não ferva, caso isto ocorra, deve-se reduzir a pressão do vácuo.

Determinou-se a massa imersa ( $m_i$ ) da amostra, pesando em um cesto metálico suspenso por um fio metálico acoplado a balança previamente tarada e imersa em água com densidade volumétrica conhecida.

Determinou-se a massa úmida (saturada) ( $m_u$ ) da seguinte maneira:

Após obter o peso imerso, desprende-se o cesto metálico da balança e transferir os grãos para um pano ou papel absorvente, tomando o cuidado para que não haja nenhuma perda de grãos.

Espalhou-se levemente os grãos sobre o pano liso e umedecido ou papel absorvente, de modo que se forme uma única camada de grãos.

Dobrou-se a parte superior do pano ou papel absorvente e fazer os grãos rolarem suavemente pelo pano ou papel absorvente e repetir a operação usando a parte inferior, tomando o cuidado para não quebrar partes dos grãos.

Nota: A etapa anterior deve ser repetida quantas vezes forem necessárias até que os grãos percam o brilho característico do excesso do líquido saturante em sua superfície.

Foi acoplado novamente o cesto metálico na balança e conferir nível e tara. Transferiu-se os grãos para o prato superior da balança e determinar a massa úmida saturada ( $m_u$ ).

Os resultados para DMA forão expressos em  $g/cm^3$  e para PA em %, com um algarismo inteiro e dois algarismos decimais.

O cálculo da DMA (densidade massa aparente) e PA (porosidade aparente) foi realizado através das expressões 4.3, 4.4 e 4.5 descritas a seguir:

$$VA = \frac{m_u - m_i}{m_e \text{ líquido}} (cm^3) \quad (4.3)$$

$$DMA = \frac{m_s}{VA} (g / cm^3) \quad (4.4)$$

$$PA = \left( \frac{m_u - m_s}{m_e \text{ líquido} \times VA} \right) \times 100 (\%) \quad (4.5)$$

Onde:

VA = volume aparente em  $\text{cm}^3$ ;  
DMA = densidade massa aparente em  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  
PA = porosidade aparente em %;  
 $m_s$  = Massa do corpo-de-prova seco em g;  
um = Massa do corpo-de-prova saturado em g;  
 $m_i$  = Massa imersa do corpo-de-prova em g;  
 $m_e$  = Massa específica ou Densidade, em  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

#### **4.2.3. Porosidade Total - Porosimetria de intrusão de mercúrio e ASB**

A porosidade total do refratário é a soma da sua porosidade aberta, medida pela porosidade aparente, mais a sua porosidade fechada.

Como a porosimetria de adsorção-condensação de nitrogênio mede apenas os poros  $\leq 100\text{nm}$  ( $0,100\mu\text{m}$ ); então, para se correlacionar distribuição de poros com absorção de líquido, foi utilizada a técnica da porosimetria de intrusão de mercúrio utilizando-se o porosímetro MICROMERITICS 9320.

Para a realização do ensaio foi escolhido o penetrômetro de nº 5 em função das características de tamanho da amostra.

A amostra foi inserida no interior do penetrômetro, em seguida foi realizado vácuo e adicionado mercúrio pressão atmosférica.

Depois o penetrômetro foi colocado na câmara de alta pressão contendo óleo 920/16001/00 para alta pressão que envolveu totalmente a amostra e onde foram aplicadas pressões crescentes até 25.000 psi ao mercúrio, contido no interior do penetrômetro.

O óleo de alta pressão, tipo 920/16001/00 fornecido pela Micromeritics, serve para garantir a pressão interna e integridade da do sistema durante o ensaio.

Os resultados para porosidade total foram obtidos por diferença de volume de Hg introduzido, expressos em % com um algarismo inteiro e dois algarismos decimais



enquanto a média dos diâmetros dos poros é expressa em  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.3 refere-se ao equipamento utilizado no ensaio.



Figura 4.3: Porosímetro de mercúrio Micromeritics 9320 com detalhe acima à esquerda – penetrômetro n°5 utilizado no ensaio.

Para determinar a área superficial das matérias-primas particuladas utilizadas neste trabalho foram utilizadas duas técnicas específicas, Figura 4.4.

Optou-se primeiramente por realizar o ensaio pela técnica científica conhecida como BET. Utilizou-se adsorção de gás  $\text{N}_2$  com equipamento Quantachrome modelo Monosorb. Posteriormente se utilizou outra não científica, mas de boa aceitação, conhecida como Blaine, a qual fornece informações sobre a finura das partículas, obtidas por comparação de cronometragem do tempo de passagem do ar pela amostra com tempo de passagem do ar em amostras de padrões de finuras reconhecidos e estabelecidos por instituições de reconhecimento nacional, como o IPT.



Figura 4.4: Equipamentos de determinação de área superficial específica (A) BET e (B) Blaine.

#### 4.2.4 Determinação termogravimétrica

Este ensaio foi realizado na fase de caracterização das matérias-primas constituintes visando determinar os tipos de água livre e interfoliar e/ou hidroxiladas, além dos materiais orgânicos presentes nas amostras das matérias-primas.

Trata-se de análises realizadas em um instrumento chamado termo balança gravimétrica, na qual perdas (mais raramente ganhos) em massa da amostra são registradas e plotadas em função da temperatura, de acordo com um programa de tratamento térmico pré-estabelecido.

Trata-se de um método extremamente importante para o estudo de fases que sofrem decomposição térmica; é essencialmente qualitativo, embora determinações quantitativas de fases sejam mais difíceis, mas viáveis.

As análises termogravimétricas foram realizadas no instrumento marca Netzsch, Simultaneous Thermal Analysis, modelo STA 409, Figura 4.5.



Figura 4.5: Aparelho Simultaneous Thermal Analysis, Netzsch, modelo STA 409.

#### 4.2.5 – Análise Química por FRX

As análises químicas para determinar os óxidos presentes nas amostras dos materiais refratários foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X. Para tanto a amostra foi moída e fundida em um molde padrão, com relações que variam em geral, numa relação de 5 a 10/1, amostra / fundente, dependendo da estimativa da presença de elementos de maior ou menor número atômico, bem como da volatilidade de seus elementos constituintes.

Na fluorescência de raios-X, o processo de excitação da amostra deve-se à irradiação de um feixe primário de raios-X, que resulta na produção de uma radiação secundária devido às emissões características dos elementos químicos presentes. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e a intensidade da radiação, é possível não só identificar esses elementos, como proceder à quantificação. É necessário o uso de cristais analisadores, onde os valores das distâncias interplanares  $d$  são conhecidos e constantes.

A análise quantitativa consiste na medida das linhas do espectro característico dos elementos procurados e do relacionamento de valores de intensidade com sua concentração na matriz, onde se encontram dispersos BRANDÃO (2007).

Para caracterização química das amostras foi utilizado o aparelho de fluorescência de raios-X, marca MagiX PRO da Philips, modelo PW 2540.

#### 4.2.6 – Identificação de fases mineralógicas por difração de raios-X - DRX

As amostras foram preparadas através da cominuição em moinho shatter box, por 30s e depois colocadas no molde próprio conforme demonstrado pela Figura 4.6.

O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2.1-2004.

Este método foi necessário para identificar as principais fases mineralógicas presentes, confirmando a presença de argilominerais como a caulinita e montmorilonita, além de conhecer todas as demais fases cristalinas presentes nas amostras.

A Figura 4.6 exibe a seqüência de preparação das amostras para análise de DRX e a Figura 4.7 mostra o difratômetro de raios-X da MRSA utilizado neste estudo.

A seqüência de operações é a seguinte:

- 1) Preenchimento do receptáculo com a amostra pulverizada.
- 2) Amostra em pó já compactada dentro do receptáculo de metal.
- 3) Sistema de porta receptáculos para introdução dentro do aparelho para análises



Figura 4.6: Seqüência de preparação de amostras para ensaio de DRX.



Figura 4.7: Difratorômetro de raios-X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO.

Técnicas auxiliares de congelamento de estruturas (“*quenching*”) ajudam a identificar a presença de fases líquidas em temperaturas pré-determinadas. A consulta a diagramas de equilíbrio de fases de componentes de interesse ajuda a compreender o comportamento dos refratários em diversas temperaturas BRANDÃO (2007).

Ainda segundo BRANDÃO (2007), feixes de raios-X são produzidos no tubo gerador pelo bombardeio do anodo por elétrons do catodo, acelerados por alta voltagem. O feixe monocromático de raios-X incidente na amostra é difratado em cada família de planos cristalinos, provocando uma interferência construtiva, detectada pelo contador de radiação e traduzida em termos de sinal eletrônico para um registrador gráfico. O material analisado pode ser um simples cristal ou uma substância mono ou policristalina sob forma de pó.

#### **4.2.7 - Ensaios de acompanhamento da estocagem das argamassas**

Antes de cada ensaio, as argamassas dos baldes escolhidos para o ensaio, oriundos da produção em escala semi-industrial, eram homogeneizadas dentro dos respectivos baldes com auxílio de uma máquina furadeira adaptada para este fim, e posteriormente eram retiradas as amostras e identificadas para a realização dos testes de acompanhamento do envelhecimento seguindo as datas do planejamento já citado no item 4.1.

#### 4.2.7.1 - Ensaio para determinação de umidade

Os ensaios de determinação de umidade foram realizados utilizando o equipamento balança termogravimétrica, onde se introduzia 1g de cada amostra e obtinha os resultados da perda de umidade já em valores percentuais após aproximadamente 10 minutos.

Os valores foram sendo armazenados em planilha Excel e no SAP da Magnesita Refratários S/A e serão discutidos no próximo capítulo.

#### 4.2.7.2. Ensaio para determinação do tempo de retenção de água

Os ensaios de determinação do tempo de retenção de água foram realizados seguindo a metodologia descrita pela norma ABNT NBR 8827 Materiais Refratários Não Conformados - Determinação do tempo de retenção de argamassas, Out. 1988, utilizando sempre o mesmo ensaísta para minimizar erros inerentes a realização manual do ensaio, tais como homogeneização das argamassas nos baldes, velocidade de deslizamento de um tijolo sobre o outro, força aplicada para deslocamento, se as superfícies dos tijolos estão adequadas, dentre outros fatores dependentes da habilidade do ensaísta.

A Figura 4.8 é uma demonstração da realização deste ensaio onde o cronômetro é disparado logo no primeiro movimento e travado quando o tijolo de baixo for arrastado.



Figura 4.8: Determinação de tempo de retenção de água segundo a ABNT NBR 8827.

Os valores obtidos após cada determinação foram sendo armazenados ao longo do estudo em planilha Excel e no SAP da Magnesita Refratários S/A.

#### 4.2.7.3 – Ensaio para determinação da consistência das argamassas

Os ensaios de determinação da consistência das argamassas foram realizados através do penetrômetro universal, Figura 4.9. Foram tomadas medidas indicativas de penetração conforme metodologia descrita na ABNT NBR 11508 - Materiais Refratários Não Conformados -Determinação da consistência de argamassas, Mar. 1991. Estes ensaios também foram realizados utilizando sempre o mesmo ensaísta, para minimizar erros inerentes à realização do ensaio, tais como cuidados na retirada de ar da amostra, tempo de realização do ensaio, lubrificação das hastes antes de cada ensaio, dentre outros.



Figura 4.9: Determinação da consistência segundo a ABNT NBR 11508.

Os valores obtidos após cada determinação foram sendo armazenados ao longo do estudo em planilha Excel e no SAP da Magnesita Refratários S/A.

#### 4.2.7.4 – Ensaio para determinação da força ligante

O ensaio de força ligante também conhecido como módulo de ruptura de junta consiste na avaliação da carga máxima aplicada sobre a junta formada por dois CP's com espaçamento de junta de 1 a 3mm, conforme demonstrado na Figura 4.10 que exhibe o equipamento utilizado nas determinações de força ligante deste estudo.



Os corpos de prova para determinação de força ligante após 110°Cx24h e 1400°Cx 5h foram preparados dentro do laboratório central da Magnesita, a fim de evitar manuseios excessivos de transporte que poderiam levar a formação de trincas e mascarar os resultados.

A metodologia de preparação dos mesmos foi segundo a norma ABNT NBR 8384 Materiais Refratários Não Conformados – Determinação da força ligante em argamassas.

Para cada determinação de força ligante foram preparados 3 corpos de prova e retirada a média das três determinações para expressar o resultado do ensaio.



Figura 4.10: Determinação de força ligante segundo a ABNT NBR 8384.

### 4.3 - Análises da superfície e interface argamassa/tijolo refratário

#### 4.3.1 - Análise macroscópica

Para evidenciar macroscopicamente que durante o processo de rompimento dos corpos de prova do ensaio de força ligante, parte da argamassa fica retida na superfície do tijolo e parte do tijolo é arrancado pela argamassa, foram retiradas para alguns exemplares, fotografias da superfície de contato das argamassas silicoaluminosas e aluminosas com seus respectivos tijolos após secagem 110°Cx24h e após queima 1400°Cx24h, com auxílio de uma máquina digital marca Sony de 12,1 megapixel.



### 4.3.2 – Lupa estereoscópica

Visando conhecer melhor as propriedades da interface argamassa/tijolo foram retiradas algumas amostras de corpos de prova, após realização do ensaio destrutivo de força ligante (ruptura da junta) para cada sistema argamassa/tijolo silicoaluminoso e aluminoso, após secagem e após queima.

Estas amostras foram preparadas, serradas ao meio para exibir a interface argamassa/tijolo, e foram observadas na lupa estereoscópica, com aumento de 16 vezes.

A Figura 4.11 refere-se a lupa estereoscópica utilizada foi a de marca Carl Zeiss, com máquina Canon Power Shot G5 acoplada, figura 4.7, com aumento de 16 vezes, para registros fotográficos do relevo da superfície de cisalhamento formada pelo rompimento dos corpos de prova, a fim de evidenciar tanto a presença de argamassa na superfície dos tijolos, quanto grãos que foram arrancados da matriz dos tijolos refratários.



Figura 4.11: Lupa estereoscópica com amostras preparadas para análise de superfícies.

### 4.3.3 – Microscópio ótico

Amostras de algumas destas interfaces também foram preparadas com polimento adequado em politrizes automáticas marca Buehler para análises com auxílio do microscópio ótico de luz refletida marca Carl Zeiss modelo Axio Imager A 1-m, com captura de imagem digital através do software Zoom Browser-EX e câmera Canon Power Shot G5, Figura 4.12.



Figura 4.12 – Microscópio ótico de luz refletida marca Carl Zeiss modelo Imager A 1-m.

Estas amostras após observação visual foram metalizadas no equipamento marca Denton Vacuum, modelo Desk IV, Figura 4.13, e enviadas para análise mais detalhada no MEV.



Figura: 4.13 – Aparelho utilizado para metalização das amostras.

#### 4.3.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Para complementar o estudo foi realizado uma microscopia eletrônica de varredura complementada com uma espectroscopia de raios-X por dispersão de energia para uma das argamassas de classe aluminosa e outra de classe silicoaluminosa. As análises das respectivas interfaces argamassa/tijolo refratário foram realizadas de CPs após rompimento para determinação da força ligante.

Visando identificar a presença de constituintes da argamassa dentro das microestruturas das interfaces dos respectivos sistemas tijolo/argamassa foram realizadas capturas de imagens para pesquisa e determinações do nível de penetração destes constituintes de cada argamassa no respectivo tijolo refratário (silicoaluminoso ou aluminoso), após secagem 110°Cx24h e após queima a 1400°Cx5h em atmosfera oxidante.

A análise química pontual foi realizada através do espectrômetro de fluorescência de raios-X dispersivo em energia (EDS), marca PHILIPS, modelo MagiX PRO, acoplado ao MEV, marca Thermo Scientific, modelo Noran System 7 e o software NSS Spectral Imaging System para interpretação dos dados;

A microsonda eletrônica (MSE) é um acessório acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo como partes essenciais um cristal analisador e um detector, ambos móveis, e/ou por um detector de estado sólido e um analisador multicanal, ambos imóveis. Estes instrumentos, ditos de microanálises, são usados para identificar e quantificar, na escala microscópica, os elementos químicos presentes na amostra.

As amostras minerais foram recobertas por uma película delgada, condutora de ouro (Au), e examinadas e fotografadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Para tanto foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura/MEV, Field Emission Gun (FEG) Scanning Electron Microscope marca Jeol, modelo JSM-7500F com EDS Noran System 7, acoplado, Figura 4.14.

Depois de metalizadas as amostras foram armazenadas no porta-amostras e não se pode tocar na superfície das amostras e o seu manuseio deve ser realizado com as mãos protegidas com luvas conforme mostrado na figura 4.15. A composição química de partículas de microestruturas distintas foi analisada semiquantitativamente por espectroscopia de energia de raios-X no MEV-EDS.

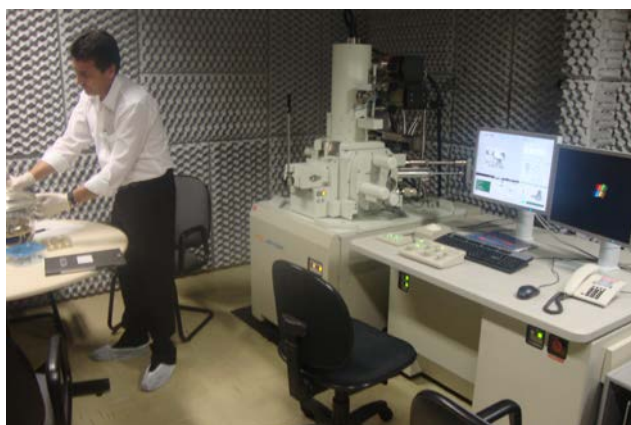


Figura 4.14: Aparelho Field Emission Gun Scanning Electron Microscope marca Jeol, modelo JSM-7500F.



Figura 4.15: Detalhe da colocação do CP já metalizado no porta-amostras.

Esta técnica não analisa de forma semiquantitativa elementos leves tais como nitrogênio (N), carbono (C) e boro (B). Os elementos de número atômico  $\geq 8$ , oxigênio (O), podem ser analisados semiquantitativamente, pelo menos, BRANDÃO (2007).

Foi analisada a presença de sódio em diferentes níveis da interface argamassa/tijolo, capturando imagens, como mostrado na Figura 4.15, partindo-se sempre da argamassa para o centro do tijolo.

O sódio é um constituinte comum às argamassas úmidas ligadas a bissilicato de sódio e não comum nos tijolos silicoaluminosos e aluminosos que possuem predominantemente pega cerâmica.

A Figura 4.16 refere-se à imagem capturada pela técnica de MEV para pesquisa de sódio em diferentes profundidades abaixo da interface argamassa/tijolo refratário.

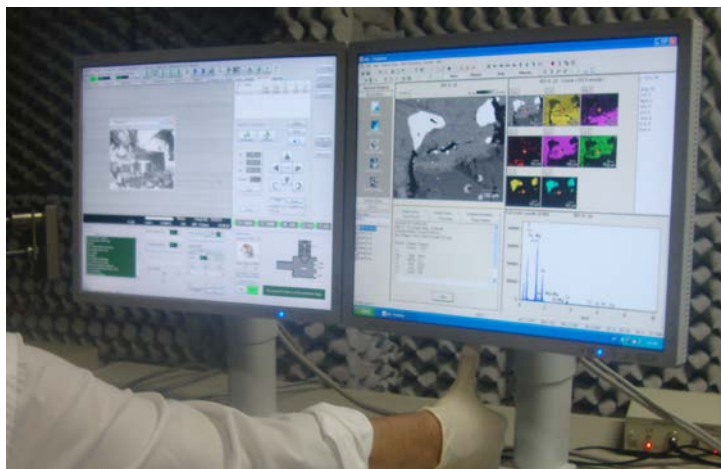


Figura 4.16: Captura de imagem no MEV para análise.

## **5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 – Matérias-primas**

Os sistemas estudados neste trabalho de tese foram à base de, chamote silicoaluminoso em torno de 45% de  $Al_2O_3$  e alumina eletrofundida branca em torno de 99% de  $Al_2O_3$ , ambos misturados com argila silicoaluminosa ( argila emeraldas) e bissilicato de sódio xarope, concentração 52°Be para formar dois tipos de argamassa de classe distintas, uma aluminosa e outra silicoaluminosa.

Estas MP's foram misturadas no processo de mistura industrial da Magnesita Refratários S/A (unidade RISA) para produção dos respectivos lotes experimentais das argamassas.

O estudo iniciou pela caracterização das matérias primas envolvidas conforme descrito a seguir:

#### **5.1.1 – Análise granulométrica por peneiramento**

Após análise tátil das argamassas, por se tratar de material muito fino, optou-se inicialmente pela análise granulométrica via mista (úmida) para observar as várias frações da amostra. Para o ensaio, procedeu-se a lavagem de 500g do material com corte em peneira 45 $\mu$ m.

O material retido nessa peneira foi seco por 15 minutos em estufa a 110°C e a granulometria efetuada por peneiramento em equipamento ro-tap, por 10 minutos, utilizando conjunto com as seguintes peneiras: 600 $\mu$ m, 212 $\mu$ m, 75 $\mu$ m, 45 $\mu$ m e fundo. Demais peneiras com maior abertura compuseram a montagem, apenas para dar altura ao conjunto.

Os resultados de percentagem do material retido foram calculados sempre na base 500g de material e, como houve a perda de material passante na peneira 45 $\mu$ m durante a lavagem da amostra, como valor do fundo foi considerada a diferença entre as 500g iniciais e o material retido. Os resultados obtidos estão exibidos na tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Resultados de análise granulométrica por peneiramento a úmido

ARGILA ROSA							
Peneira Abertura	1,70mm	600 $\mu$ m	212 $\mu$ m	106 $\mu$ m	75 $\mu$ m	45 $\mu$ m	Fundo
% retida simples	0,0	0,3	1,1	2,8	10,2	20,2	65,4
% acumulada	0,0	0,3	1,4	4,2	14,4	34,6	100,0
CHAMOTE ROSA IMPALPÁVEL							
Peneira Abertura	1,70mm	600 $\mu$ m	212 $\mu$ m	106 $\mu$ m	75 $\mu$ m	45 $\mu$ m	Fundo
% retida simples	0,0	0,2	1,1	2,2	6,0	18,4	72,1
% acumulada	0,0	0,2	1,3	3,5	9,5	27,9	100,0
ALUMINA ELETROFUNDIDA BRANCA							
Peneira Abertura	1,70mm	600 $\mu$ m	212 $\mu$ m	106 $\mu$ m	75 $\mu$ m	45 $\mu$ m	Fundo
% retida simples	0,0	0,0	0,0	1,1	14,2	27,4	57,3
% acumulada	0,0	0,0	0,0	1,1	15,3	42,7	100,0

Estes resultados demonstram que as argamassas refratárias úmidas, em geral são materiais compostos de matérias primas finamente divididas e impalpáveis seus constituintes exibem granulometria abaixo de 106  $\mu$ m, conforme resultados plotados na tabela 5.1.

### 5.1.2 - Análise granulométrica por centrifugação via Cyclosizer

Foi realizada uma réplica análise granulométrica da amostra de chamote rosa impalpável por outra técnica de caracterização granulométrica centrifugação via Cyclosizer de Harmann a fim de se confirmar a exatidão do ensaio de granulometria via úmida.

Na preparação da amostra, utilizou-se material passante na peneira de 75 $\mu$ m, sendo pesadas 30g da amostra.

Em um becker de 250ml, com 100ml de água, adicionou-se 10ml da solução de pirofosfato de sódio a 0,1%, levados ao agitador de ultrassom por 12 minutos para melhorar dispersão.

Com uso de equipamento cedido pela Magnesita S/A, efetuou-se então o ensaio no Cyclosizer Warman M4 com 5 ciclones e vazão de água de 200 l/h.

Foi necessário anotar temperatura de operação, vazão de operação, peso específico, tempo de elutriação e utilização de fatores de correção para obtenção dos resultados finais.

Para os resultados da tabela 5.2 foram realizadas adequações necessárias, pois aproximadamente 90% da amostra estava abaixo de  $75\mu\text{m}$  ( $45\% \times 0,9 = 40,5\%$ ), comparando com os resultados da tabela 5.1, verificou-se que a diferença é bem próxima, levando-se em consideração as limitações do Cyclosizer.

Embora este ensaio tenha sido acompanhado por operador experiente, com equipamento calibrado e utilizados os fatores de correção informados pelo fabricante do equipamento, a principal limitação deste método é a demora para realização do ensaio o que torna esta técnica quase em desuso hoje em dia.

Mesmo assim, proporcionou resultados numa fração mais fina que o peneiramento, observou-se ainda mais de 30% de material abaixo de  $9,46\mu\text{m}$ .

Desse modo, optou-se por validar todos os resultados, efetuando análise granulométrica por espalhamento (difração) de radiação laser em granulômetro Malvern, que é mais preciso e exato, inclusive em granulometrias menores.

Somente a amostra de chamote rosa foi caracterizada pelo método do ciclosizer que é um método demorado, as demais amostras do estudo foram caracterizadas pela técnica do espalhamento (difração) raios laser através do equipamento Malvern, modelo Mastersizer MSX 17 que proporciona com maior rapidez e precisão ao ensaio granulométrico.



Tabela 5.2- Resultado de análise granulométrica, chamote SiAl (rosa), por sedimentação com equipamento Cyclosizer.

DATA:	25/5/2011		AMOSTRA G	LOBAL (g)	30,00
AMOSTRA ELUTRIADA (%)	100,00		PESO ELUTRIADO (g)		30,00
TEMPERATURA DE OPERAÇÃO (°C)	23,5		FATOR DE CORREÇÃO (temperatura)		0,960
VAZÃO DE OPERAÇÃO (l/min.)	200		FATOR DE CORREÇÃO (vazão)		0,940
PESO ESPECÍFICO (g/cm <sup>3</sup> )	2,812		FATOR DE CORREÇÃO (P. específico)		0,960
TEMPO DE ELUTRIAÇÃO (min.)	10		FATOR DE CORREÇÃO (tempo)		0,910
FATOR DE CORREÇÃO :	0,960	X	0,940	X	0,960 X 0,910 = 0,788
<b>RESULTADOS</b>					
	DIÂMETRO PADRÃO	DIÂMETRO DO CORTE	PESO RETIDO	% RETIDA	% ACUMUL
CICLONES	(µm)	(µm)	(g)		
PENEIRA 75 um	-	75,00	-	0,00	0,00
CICLONE 1	43,0 +/-	33,90	8,53	28,43	28,43

### 5.1.3 – Análise granulométrica por espalhamento de radiação laser

A técnica de espalhamento de radiação laser minimiza erros de morfologia de grãos e não é tão afetada em sua principal fonte de erro, o coeficiente de absorção e índice de refração.

Segundo informações mineralógicas prévias sobre as MPs, as quais são inseridas como dados de entrada do software do equipamento Malvern, estas possuem constituintes bastante homogêneos quanto à estas variáveis coeficiente de absorção e índice de refração facilitando a dispersão das amostras em pequenas concentrações de diluição.

Na realização do ensaio, foi preparada solução com 15 gotas de pirofosfato de sódio a 10% seguido de 2 minutos em ultra-som para dispersão e homogeneização.

Optou-se pelo uso de quantidade mínima da amostra original, sendo adicionada à solução em agitação até se atingir 15% de escurecimento.

Para realização do ensaio, foi necessário informar as densidades de cada amostra, o aparelho também informa a área superficial específica, através de cálculos que levam em consideração a morfologia e o índice de refração de cada amostra, previamente informados como dados de entrada.

Nas Tabelas 5.3 a 5.5, a seguir, serão exibidos os resultados obtidos por esta técnica para chamote rosa, alumina eletrofundida branca e argila rosa utilizados neste estudo.

Foram realizadas caracterizações granulométricas também por esta técnica para outras argilas silicoaluminosas, como a pavione e porto de formiga cujos resultados serão exibidos no Anexo III, como complemento de análises para outros tipos de argilas, já que estas mereceram destaque nesta pesquisa em função de sua complexidade e importância na trabalhabilidade das argamassas.

Tabela 5.3 – Resultados de análise granulométrica da amostra de chamote SiAl (rosa)



Result: Histogram Report

Sample Details		
Sample ID: Chamote Rosa <212µm	Run Number: 3	Measured: Tue 28 de Feb de 2012 15:45
Sample File: DIVERSOS	Record Number: 819	Analysed: Tue 28 de Feb de 2012 15:45
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Chamote Rosa <212µm Usando 15 gotas de pirofosfato de sódio 10% 2 minutos de ultrason Solicitante: Roberto		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 13.4 %
Presentation: 35SD	[Fraunhofer]		Residual: 1.247 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0095 %Vol	Density = 2.857 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.4420 sq. m / g
Mean Diameters:	D [v, 0.10] = 1.64 µm	D [v, 0.25] = 5.51 µm	D [v, 0.50] = 19.10 µm
D [v, 0.75] = 42.85 µm	D [v, 0.90] = 69.80 µm	D [v, 0.98] = 114.95 µm	Uniformity = 1.143E+00

Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %
0.055	0.00	0.635	2.01	7.31	29.49	84.15	93.95
0.061	0.00	0.700	2.51	8.06	31.20	92.79	95.53
0.067	0.00	0.772	3.10	8.89	32.98	102.3	96.81
0.074	0.00	0.851	3.76	9.80	34.84	112.8	97.83
0.082	0.00	0.938	4.50	10.81	36.79	124.4	98.63
0.090	0.00	1.03	5.31	11.91	38.82	137.2	99.26
0.099	0.00	1.14	6.20	13.14	40.94	151.3	99.73
0.109	0.00	1.26	7.15	14.49	43.16	166.8	99.94
0.121	0.00	1.39	8.16	15.97	45.48	183.9	99.99
0.133	0.00	1.53	9.22	17.62	47.90	202.8	100.00
0.147	0.00	1.69	10.32	19.42	50.44	223.6	100.00
0.162	0.00	1.86	11.44	21.42	53.10	246.6	100.00
0.178	0.00	2.05	12.58	23.62	55.88	271.9	100.00
0.196	0.00	2.26	13.73	26.04	58.78	299.8	100.00
0.217	0.01	2.49	14.90	28.72	61.79	330.6	100.00
0.239	0.02	2.75	16.06	31.66	64.90	364.6	100.00
0.263	0.06	3.03	17.23	34.92	68.10	402.0	100.00
0.290	0.12	3.34	18.42	38.50	71.35	443.3	100.00
0.320	0.20	3.69	19.62	42.45	74.68	488.8	100.00
0.353	0.32	4.07	20.85	46.81	78.04	539.0	100.00
0.389	0.48	4.48	22.13	51.62	81.30	594.3	100.00
0.429	0.67	4.94	23.46	56.92	84.38	655.4	100.00
0.473	0.92	5.45	24.85	62.76	87.23	722.7	100.00
0.522	1.22	6.01	26.32	69.21	89.79	796.9	100.00
0.576	1.58	6.63	27.87	76.32	92.04	878.7	100.00

Chamote Rosa <212µm

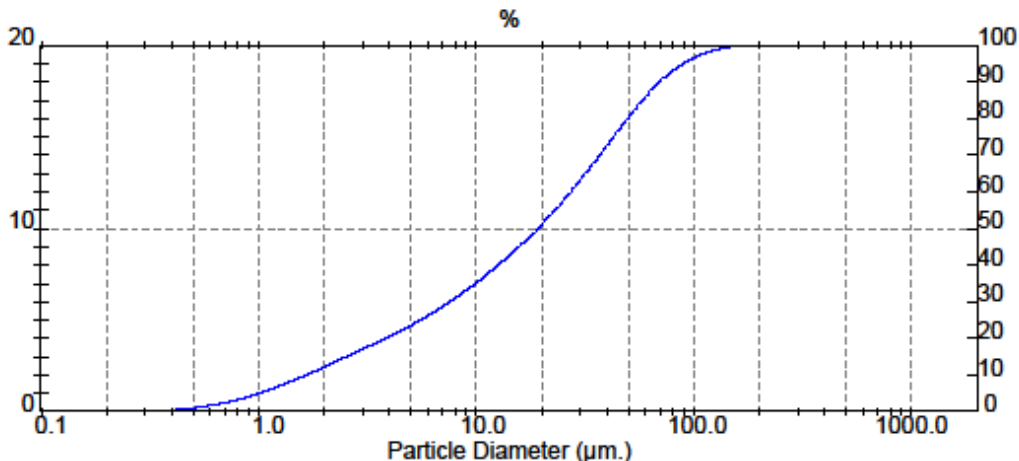


Tabela 5.4 – Resultados de análise granulométrica da amostra de Alumina Eletrofundida



## Result: Histogram Report

Sample Details		
Sample ID: Alum. Eletr. BRA75µm	Run Number: 2	Measured: Tue 28 de Feb de 2012 15:33
Sample File: ALUMINAS	Record Number: 670	Analysed: Tue 28 de Feb de 2012 15:33
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Alumina Eletrofundida Branca <75µm Usando 15 gotas de pirofosfato de sódio 10% 2 minutos de ultrason Solicitante: Robério		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 12.8 %
Presentation: 3QHD	[Particle R.I. = ( 1.7290, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 1.080 %
Analysis Model: Polydisperse	Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0100 %Vol	Density = 3.994 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.4125 sq. m / g
Mean Diameters:	D [v,0.10] = 2.27 µm	D [v,0.25] = 7.84 µm	D [v,0.50] = 24.50 µm
D [v,0.75] = 54.96 µm	D [v,0.90] = 97.58 µm	D [v,0.98] = 193.44 µm	Uniformity = 1.269E+00

Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %	Size (µm)	Volume Under %
0.055	0.00	0.635	4.00	7.31	23.82	84.15	86.95
0.061	0.01	0.700	4.26	8.06	25.46	92.79	89.03
0.067	0.02	0.772	4.53	8.89	27.18	102.3	90.85
0.074	0.04	0.851	4.83	9.80	28.98	112.8	92.42
0.082	0.07	0.938	5.15	10.81	30.86	124.4	93.78
0.090	0.10	1.03	5.51	11.91	32.82	137.2	94.95
0.099	0.15	1.14	5.90	13.14	34.86	151.3	95.97
0.109	0.21	1.26	6.34	14.49	36.99	166.8	96.86
0.121	0.29	1.39	6.82	15.97	39.20	183.9	97.64
0.133	0.39	1.53	7.35	17.62	41.50	202.8	98.32
0.147	0.50	1.69	7.93	19.42	43.90	223.6	98.89
0.162	0.63	1.86	8.56	21.42	46.40	246.6	99.33
0.178	0.79	2.05	9.24	23.62	49.00	271.9	99.68
0.196	0.97	2.26	9.98	26.04	51.70	299.8	99.89
0.217	1.17	2.49	10.78	28.72	54.51	330.6	99.97
0.239	1.40	2.75	11.63	31.66	57.41	364.6	100.00
0.263	1.65	3.03	12.54	34.92	60.40	402.0	100.00
0.290	1.92	3.34	13.51	38.50	63.46	443.3	100.00
0.320	2.19	3.69	14.54	42.45	66.58	488.8	100.00
0.353	2.46	4.07	15.64	46.81	69.74	539.0	100.00
0.389	2.72	4.48	16.81	51.62	72.95	594.3	100.00
0.429	2.98	4.94	18.06	56.92	76.13	655.4	100.00
0.473	3.24	5.45	19.38	62.76	79.16	722.7	100.00
0.522	3.49	6.01	20.78	69.21	82.00	796.9	100.00
0.576	3.75	6.63	22.26	76.32	84.61	878.7	100.00

Alum. Eletr. BRA75µm

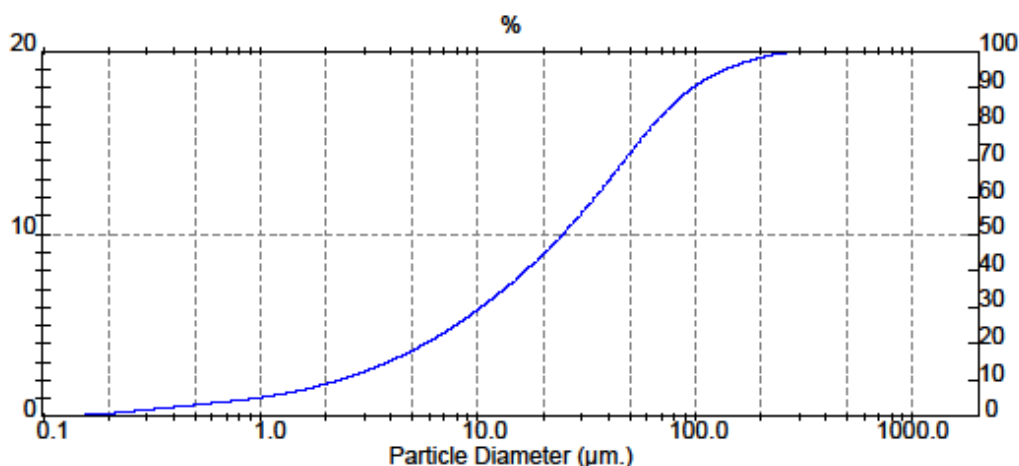


Tabela 5.5 – Resultados de análise granulométrica da amostra de argila SiAL



Result: Histogram Report

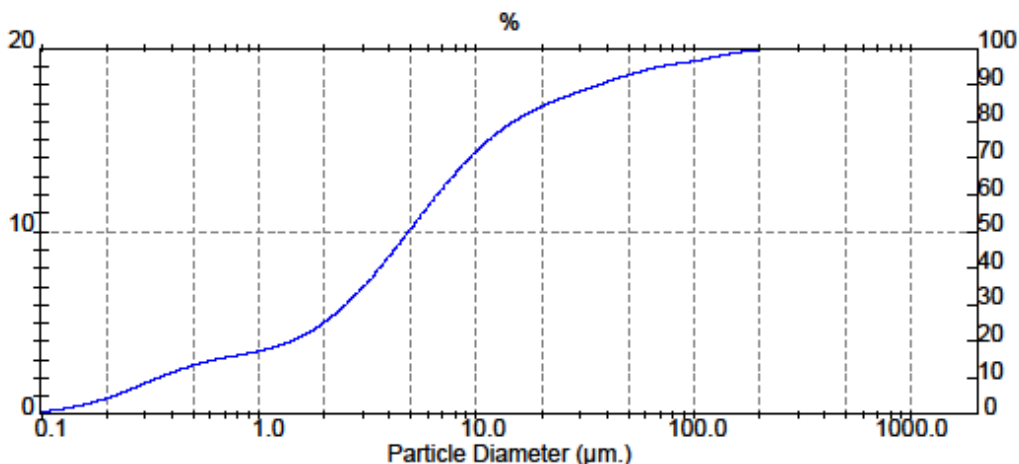
Sample Details		
Sample ID: Argila Rosa	Run Number: 4	Measured: Tue 28 de Feb de 2012 16:01
Sample File: ARGILA	Record Number: 101	Analysed: Tue 28 de Feb de 2012 16:01
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Argila Rosa (Esmeralda) Usando 15 gotas de pirofosfato de sódio 10% 2 minutos de ultrason Solicitante: Roberto		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 13.5 %
Presentation: 3OGD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.0300);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.608 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0068 %Vol	Density = 2.700 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.9748 sq. m / g
Mean Diameters:	D [v, 0.10] = 0.34 um	D [v, 0.25] = 1.98 um	D [v, 0.50] = 4.90 um
D [v,0.75] = 11.43 um	D [v,0.90] = 36.40 um	D [v,0.98] = 132.66 um	Uniformity = 2.620E+00

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.055	0.03	0.635	15.12	7.31	63.06	84.15	95.83
0.061	0.07	0.700	15.62	8.06	65.98	92.79	96.16
0.067	0.15	0.772	16.05	8.89	68.75	102.3	96.50
0.074	0.25	0.851	16.52	9.80	71.33	112.8	97.04
0.082	0.39	0.938	17.04	10.81	73.72	124.4	97.65
0.090	0.58	1.03	17.62	11.91	75.90	137.2	98.17
0.099	0.82	1.14	18.27	13.14	77.87	151.3	98.62
0.109	1.11	1.26	19.05	14.49	79.62	166.8	99.03
0.121	1.47	1.39	19.97	15.97	81.17	183.9	99.36
0.133	1.90	1.53	21.08	17.62	82.56	202.8	99.62
0.147	2.40	1.69	22.38	19.42	83.80	223.6	99.80
0.162	2.98	1.86	23.91	21.42	84.92	246.6	99.92
0.178	3.64	2.05	25.68	23.62	85.96	271.9	99.97
0.196	4.40	2.26	27.68	26.04	86.92	299.8	100.00
0.217	5.25	2.49	29.91	28.72	87.85	330.6	100.00
0.239	6.19	2.75	32.36	31.66	88.74	364.6	100.00
0.263	7.21	3.03	35.00	34.92	89.63	402.0	100.00
0.290	8.27	3.34	37.82	38.50	90.50	443.3	100.00
0.320	9.34	3.69	40.79	42.45	91.35	488.8	100.00
0.353	10.38	4.07	43.89	46.81	92.17	539.0	100.00
0.389	11.35	4.48	47.08	51.62	92.96	594.3	100.00
0.429	12.25	4.94	50.33	56.92	93.68	655.4	100.00
0.473	13.08	5.45	53.59	62.76	94.33	722.7	100.00
0.522	13.84	6.01	56.83	69.21	94.90	796.9	100.00
0.576	14.52	6.63	60.00	76.32	95.40	878.7	100.00

Argila Rosa



As principais informações dos resultados granulométricos extraídos por este método de análise se encontram no Quadro 5.1:

Quadro 5.1: Dados de granulometria extraídos dos gráficos dos histogram report.

MP's utilizadas no estudo	D [0,90]	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	ASE (m <sup>2</sup> /g)
Chamote Rosa	69,80μm	2,857	0,4420
Alumina Eletrofundida branca	97,58μm	3,994	0,4125
Argila Rosa	36,40μm	2,700	1,9748

Pela análise do quadro 5.1 pode-se concluir que todos os materiais utilizados para produção do lote experimental são super finos exibindo 90% da granulometria abaixo de 100μm e área superficial próximas. A argila rosa exibiu maior área superficial.

Para os dados de densidade foram considerados os obtidos pelo picnômetro de Hélio.

## 5.2 – Área superficial específica

### 5.2.1 – Análise da área superficial específica por adsorção de nitrogênio

Determinou-se a área superficial específica da amostra pelo ensaio de adsorção de nitrogênio, para tanto foi utilizado a técnica de monoponto, com o equipamento marca Quantachrome modelo Monosorb, do CPqD da Magnesita Refratários S/A.

A escolha do adsorvato, no caso N<sub>2</sub>, foi devido à compatibilidade conhecida deste com materiais refratários (polares).

Visando conhecer a diferença entre as matérias-primas de maior volume percentual nas argamassas estudadas, o chamote rosa e a alumina eletrofundida branca, foram utilizadas amostras com 0,3g de cada, previamente limpas com passagem de gás composto por 70% de hélio e 30% de nitrogênio, e, após adsorção das moléculas de nitrogênio à amostra, através da leitura da diferença de volume gasoso obtida no aparelho, chegou-se aos seguintes resultados:

Área superficial específica alumina eletrofundida branca (BET) -----	1,55 m <sup>2</sup> /g
Área superficial específica chamote rosa (BET) -----	1,84 m <sup>2</sup> /g
Área superficial específica argila rosa (BET) -----	7,01 m <sup>2</sup> /g

A área superficial específica obtida por essa técnica BET, cerca de 4 vezes maior, em relação aos resultados informados pelo equipamento Malvern. Aparentemente, deve-se à fatores como porosidade, permeabilidade e forma dos grãos do material estudado, uma vez que no Malvern a área superficial é obtida por modelamento de esfera.

A técnica BET é científica e exata por se tratar da adsorção de moléculas de nitrogênio na superfície dos grãos, apesar do equipamento estar limitado à análise monoponto.

Ressalta-se que, devido à limitação de tempo de uso do aparelho, apenas uma medida foi realizada. Portanto, não há tratamento estatístico no valor informado.

Uma outra técnica utilizada para materiais finos, embora menos precisa que o BET, por ser um método indireto e por depender de marcações manuais do operador é o Blaine, cujos resultados serão discutidos a seguir.

### 5.2.2 - Análise da área superficial por permeabilímetro tipo Blaine

O valor da porosidade foi calculado através da equação (5.1):

$$E = 1 - \frac{M}{P \cdot Vc} \quad (5.1)$$

Onde: E = Porosidade

M = Massa da amostra

P = Peso específico do material (obtido de valores históricos, se houver)

Vc = Volume da célula

E representa a área superficial Blaine (As) pela equação (5.2):

$$As = \frac{K}{\sqrt{V \times 10^{-6}}} \times \frac{\sqrt{E^3}}{P \times (1 - E)} \times \sqrt{t} \quad (5.2)$$

Onde: K = Constante do aparelho (previamente calculado pela Norma ABNT NBR 7224).

V = Viscosidade do ar de acordo com tabela constante da ABNT NBR 7224.

E = Porosidade da amostra.

P = Peso específico do material.

t = Tempo percorrido em segundos para o líquido descer da marca média para inferior.

A área superficial Blaine (As) encontrada para as amostras foi de 1,71m<sup>2</sup>/g para a alumina, 6,48m<sup>2</sup>/g para a argila rosa e 1,78m<sup>2</sup>/g para o chamote rosa. Por tais dados não se conseguiu correlacionar quais os fatores que mais contribuem para uma maior adsorção física da água, alterando mais significativamente o comportamento reológico das argamassas silicoaluminosas durante a estocagem.



Estes valores empíricos, embora sem tratamento estatístico (pois foi realizado apenas um ensaio), além de uso de técnica menos precisa, se aproximaram dos valores encontrados da área superficial pela técnica científica BET, fato que faz concluir que esta técnica indica realmente valores próximos de área superficial específica.

### 5.3 – Análise de Porosidade Aparente e Densidade Aparente

Foram realizadas análise dos registros de PA e DA extraídos do sistema SAP da Magnesita Refratários para as matérias primas chamote rosa e alumina eletrofundida branca, fração 4,76mm/2,36mm, os quais se encontram nas Figuras 5.1 e 5.2, a seguir.

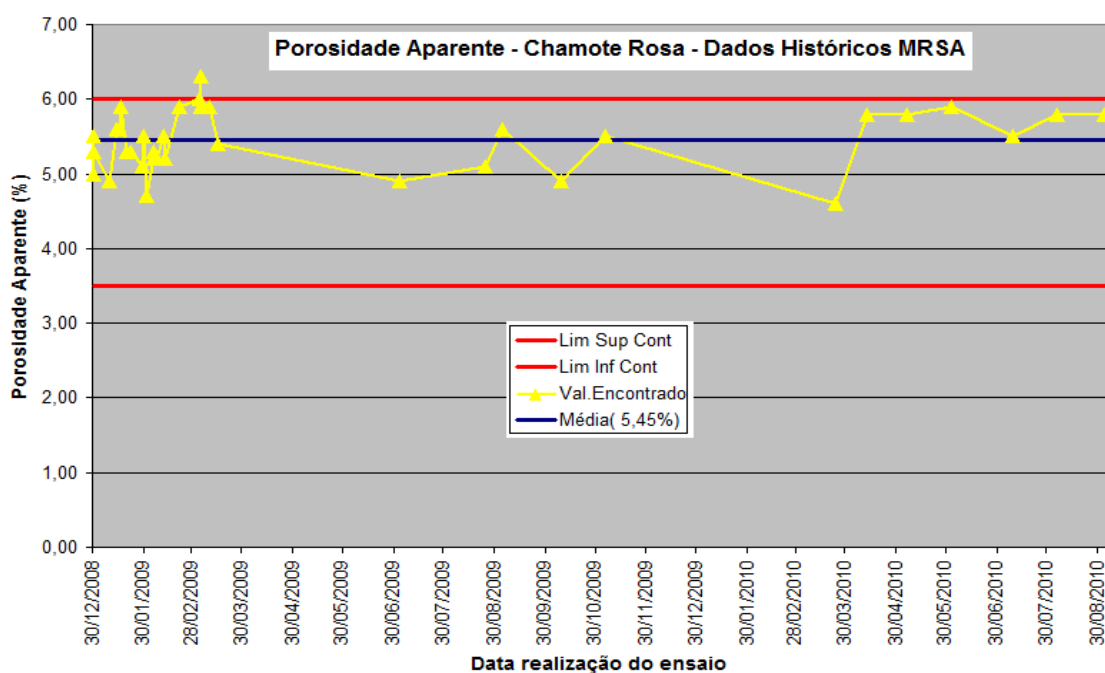


Figura 5.1 – Dados históricos de PA para chamote rosa.

Como pode ser verificado nos dados da Figura 5.1, a PA média apresentada para o chamote rosa é da ordem de 5,45%, dados originais se encontram no anexo VI.

As principais fontes de variação para PA evidenciadas na figura 5.1, além das inerentes ao erro do método de ensaio, se encontram na forma de controle das variáveis operacionais dos fornos de sinterização da MRSA e nas variações químicas advindas das frentes de lavra da mina.

O forno de queima de chamote da MRSA, onde ocorre o processo de sinterização, é operado na faixa acima de 1400°C com um tempo de residência médio de 5h.

A Figura 5.2 mostra uma PA média histórica de 6,25%, anexo VI, com limites entre 5,5% e 8,0% especificação interna, a porosidade obtida pelo método do porosímetro de intrusão de mercúrio foi de 8,74% e diâmetro médio de poro de 7,2862  $\mu\text{m}$ , demonstrando uma boa proximidade de valores por estas técnicas tão diferentes.

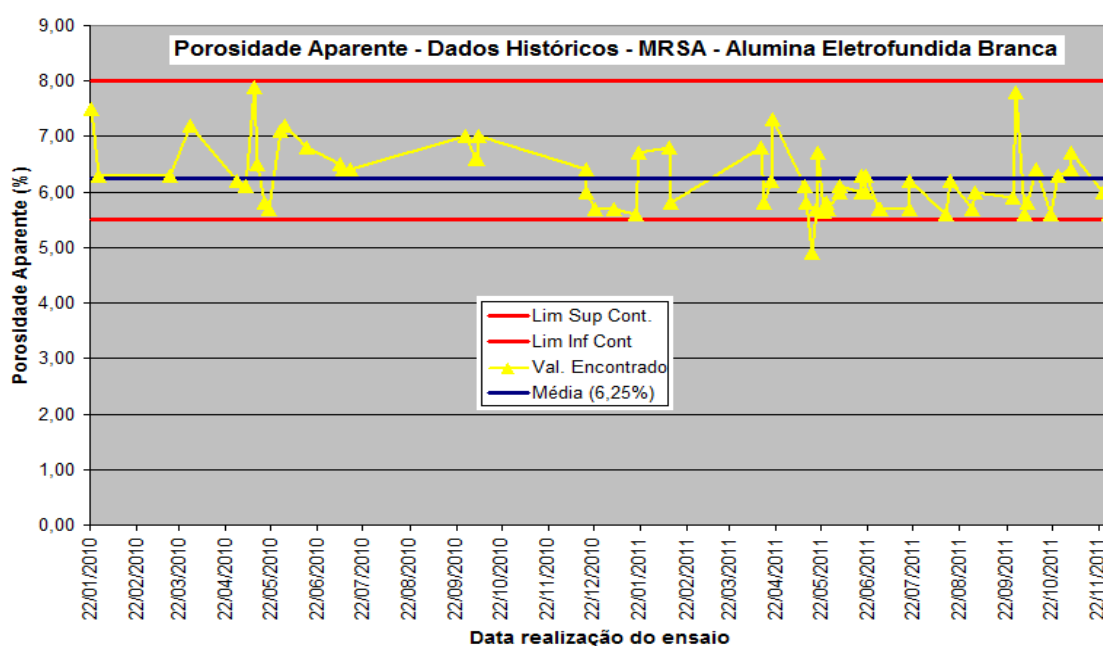


Figura: 5.2 – Dados históricos de PA para alumina eletrofundida branca.

Nos anexos II e III encontram-se dados da porosidade obtida pelo método do porosímetro de intrusão de mercúrio. Como pode ser observado na tabela 5.6, a área total de poros para o chamote rosa é cerca de 10 vezes maior (1000%) que a área total de poros da AEB, enquanto o diâmetro médio dos poros para a AEB é cerca de 10 vezes maior que para o chamote, apesar da porosidade total não exibir diferença tão significativa cerca de 37%.

Os dados da tabela 5.6 evidenciam que a AEB possui maior quantidade de poros de diâmetro maior, mas em menor quantidade, enquanto o chamote possui maior quantidade de poros de diâmetro menores e em maior quantidade.

Estes fatores relativos á morfologia, quantidade e distribuição dos poros nestas MPs majoritárias na formulação das argamassas estudadas são um dos responsáveis pela alteração reológica significativa no primeiro mês de estocagem, pois conforme pode ser verificado na tabela 5.6 a área total de poros do chamote é cerca de dez vezes maior que a da AEB enquanto o diâmetro médio dos poros é cerca de 10 vezes menor, o que explica a molhabilidade do chamote ter sido menor durante o processo de fabricação das argamassas SiAl úmidas.

Tabela 5.6 – Resultado de porosimetria de mercúrio

Variável	Chamote rosa	AEB
Área Total de Poro ( $\mu\text{m}^2$ )	0,115	0,014
Diâmetro Médio de Poro ( $\mu\text{m}$ )	0,7460	7,2862
Porosidade Total (%)	5,51	8,74
Volume Hg acumulado até $10\mu\text{m}$ (mL/g)	0,0227	0,0124

Quanto menor o poro maior a dificuldade para a água penetrar, ou mais lento será o processo de absorção da água pelas partículas interferindo no fenômeno de molhabilidade dos grãos durante o tempo de mistura (~20min) das argamassas. Como a variação foi mais lenta no chamote, implicará em uma maior variação de absorção ao longo do tempo, pois continuará absorvendo durante a sua estocagem até saturação.

As argamassas SiAl (base chamote) são mais afetadas no aspecto reológico no primeiro mês de estocagem, principalmente com a de penetração 280 mm, sem aditivo, pois não possuem nenhum mecanismo que dificulte a adsorção capilar e possuem menor quantidade de água de amassamento.

A densidade aparente é um outro fator que difere bem estes dois constituintes, a alumina eletrofundida branca possui densidade média de  $3,99\text{g}/\text{cm}^3$  enquanto o chamote rosa  $2,86\text{g}/\text{cm}^3$ , portanto necessitou-se mais água de amassamento para a produção de argamassas a base de chamote que para as argamassas a base de alumina eletrofundida para um mesmo valor objetivado de consistência (penetração), conforme detalhado no item 5.7 desta tese.

#### 5.4 – Análise Química FRX

A análise química é um dos mecanismos de classificação e escolha de materiais refratários, pois nos fornece a proporção relativa dos seus óxidos principais e suas impurezas.

O ensaio de Fluorescência de raios-X foi realizado no equipamento Magix Pro Phillips, tubo de 4 kW e anodo de Ródio.

Com conhecimento prévio da matriz sílicoaluminosa ou aluminosa, utilizando software com curva apropriada, os resultados foram obtidos através de comparação com padrões internacionais.

Os resultados das análises quantitativas por espectrometria de fluorescência de raios-X das amostras são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Resultado de análise química quantitativa por FRX

Material	PF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
Chamote Rosa	0,17	44,58	49,83	2,68	0,12	1,96	0,27	0,16
AEB	0,12	0,04	99,31	0,02	0,53	0,03	0,0	0,0
Argila Esmeraldas	11,42	61,75	32,67	0,50	0,08	2,14	2,05	0,51
Argamassa SiAl (T <sub>0</sub> )	3,79	54,11	37,52	1,91	3,98	1,58	0,41	0,19
Argamassa SiAl (T <sub>180</sub> )	3,87	53,44	37,95	1,85	4,15	1,52	0,42	0,24
Argamassa SiAl (T <sub>360</sub> )	3,66	53,55	37,39	1,91	4,48	1,57	0,43	0,29
Argamassa Al (T <sub>0</sub> )	4,02	17,06	77,77	0,08	4,26	0,29	0,33	0,08
Argamassa Al (T <sub>180</sub> )	3,47	16,95	77,92	0,08	4,26	0,30	0,32	0,04
Argamassa Al (T <sub>360</sub> )	3,99	16,95	77,71	0,09	4,43	0,29	0,31	0,08

Além das análises químicas de caracterização das MP's que compuseram este estudo foram realizadas 3 análises químicas para cada uma das classes de argamassas em intervalos de tempos distintos com a finalidade de comprovar que não ocorrem alterações químicas significativas durante o período de estocagem estudado.

Os intervalos (T0), (T180), (T360) são respectivamente intervalos após a produção, após 6 meses e após 01 ano de estocagem.

Como pode ser verificado na tabela 5.7 não se pode afirmar que ocorreram alterações químicas significativas durante a estocagem nem para a argamassa de classe silicoaluminosa nem para a de classe aluminosa, sendo as variações observadas nos resultados atribuídas principalmente aos erros de amostragem.

Para os tijolos ALUKOR 50 e KOR 90 utilizados na formação das juntas com as respectivas argamassas foram considerados resultados FRX constantes do SAP da MRSA, anexo II, onde ressalta-se teores médios para  $\text{Na}_2\text{O}$  de 0,11% e 0,31%, respectivamente, bem abaixo da média 4,26% apontada para as argamassas na tabela 5.6.

### **5.5 – Identificação de fases mineralógicas por difração de raios-X**

Foram realizados espectros de difração de raios-X, variando angulações a cada  $0,07^\circ$  em faixa entre  $11,4569^\circ$  a  $65,9350^\circ$ , em goniômetro de raios-X com geometria  $\theta/2\theta$ , marca Phillips, modelo PW 3710 da Magnesita S/A, com parâmetros de geração de 40kV, 50mA e anodo de cobre.

Os espectros encontrados foram analisados através de comparação com o banco de dados ICDD através do software PC-APD X'Pert High Score.

Foram realizadas análise de DRX para as MPs e para as diferentes classes de argamassas a fim de evidenciar as mudanças de fases em cada etapa.

Os difratogramas da Figura 5.3 e da Figura 5.4 exibem as fases mineralógicas para a argila rosa e chamote rosa, respectivamente, onde pode-se observar o desaparecimento de algumas fases como a caulinita, moscovita e aparecimento de novas fases, a da mulita que é um silicato de alumínio artificial obtido em altas temperaturas - mulita (sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ) além de um polimorfo da sílica quartzo - cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) no difratograma do chamote, evidenciando as alterações de fases de quartzo, caulinita, moscovita provenientes da queima da argila crua, temperatura acima de  $1200^\circ\text{C}$ .

No difratograma do chamote observa-se ainda a presença de quartzo, demonstrando que a transformação de fases durante a queima não foi completa certamente devido ao tempo e temperatura da exposição.

No difratograma da alumina eletrofundida observa-se a predominância da fase coríndon e de uma fase secundária chamada diaoyudaoite formada a partir da combinação do sódio utilizado no processo de sua obtenção com a alumina.

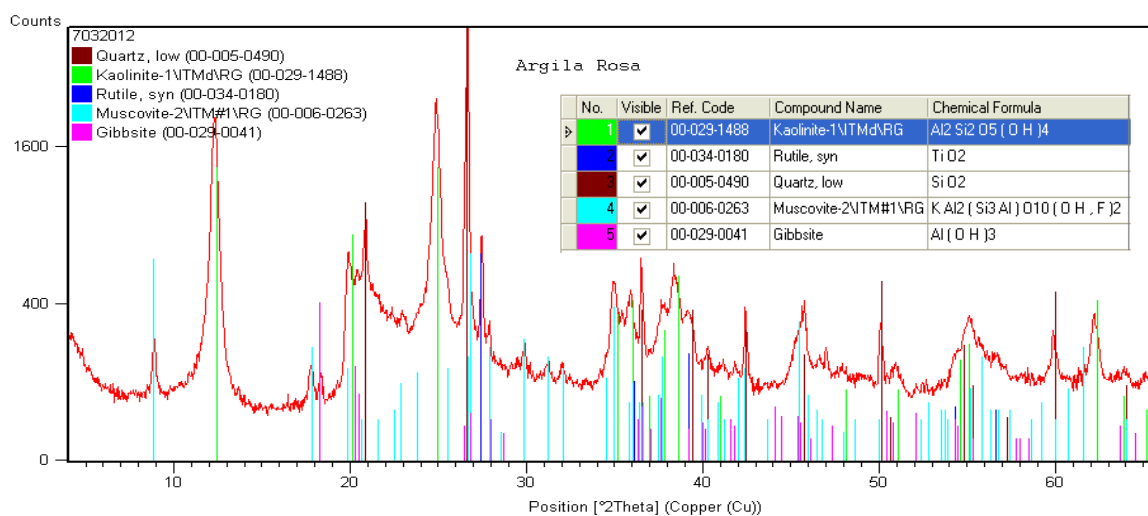


Figura 5.3 – Difratograma: espectro de DRX da amostra de argila rosa

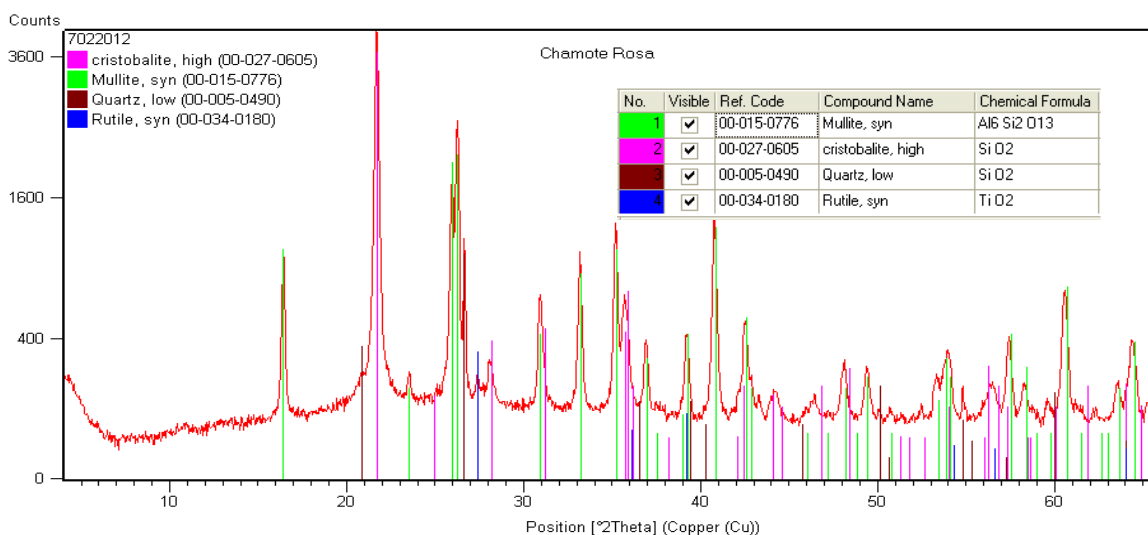


Figura 5.4 – Difratograma: espectro de DRX da amostra de chamote rosa

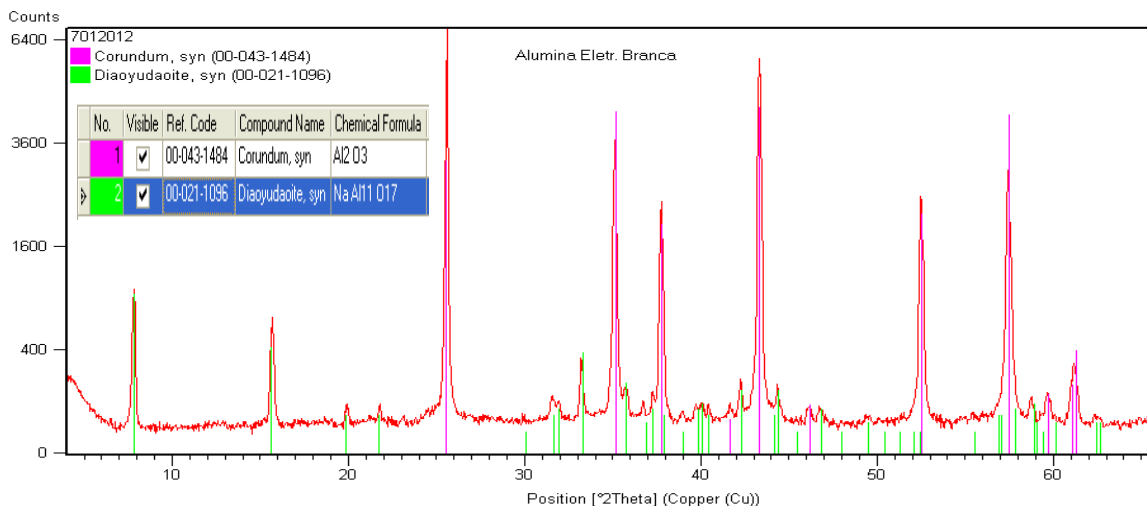


Figura 5.5 – Difratoograma: espectro de DRX da amostra de AEB

Os difratogramas da figura 5.6(a) e da figura 5.6(b) exibem as fases mineralógicas para as argamassas silicoaluminosa a base de chamote rosa e aluminosa a base de alumina eletrofundida branca ambas após 1 ano de estocagem, respectivamente.

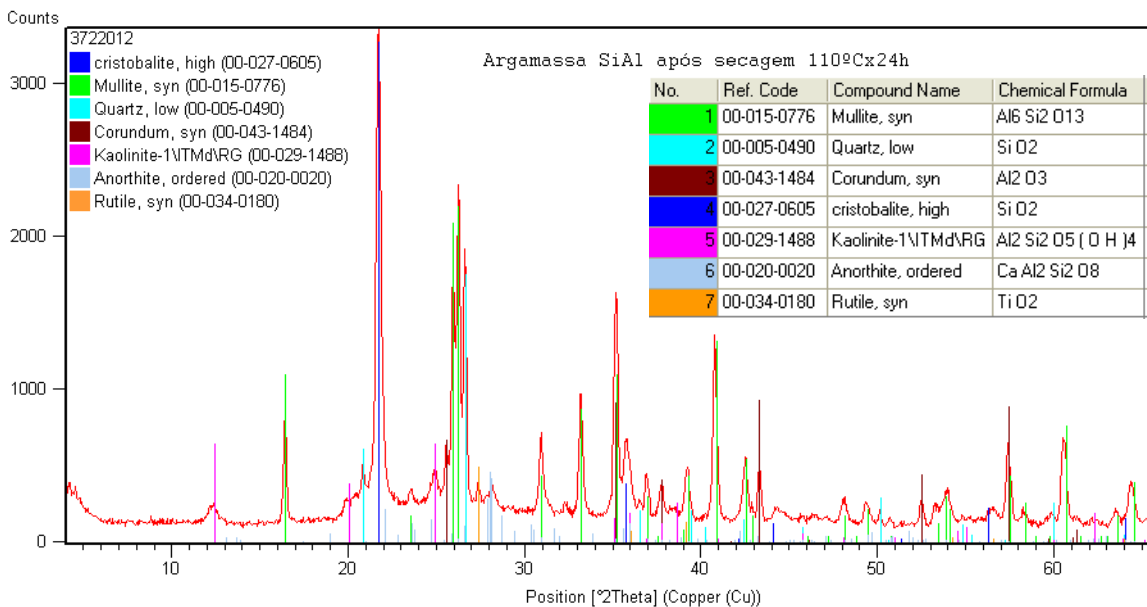


Figura 5.6(a) – Difratoograma: espectro de DRX da amostra de argamassa SiAl, após 110°C x24h.

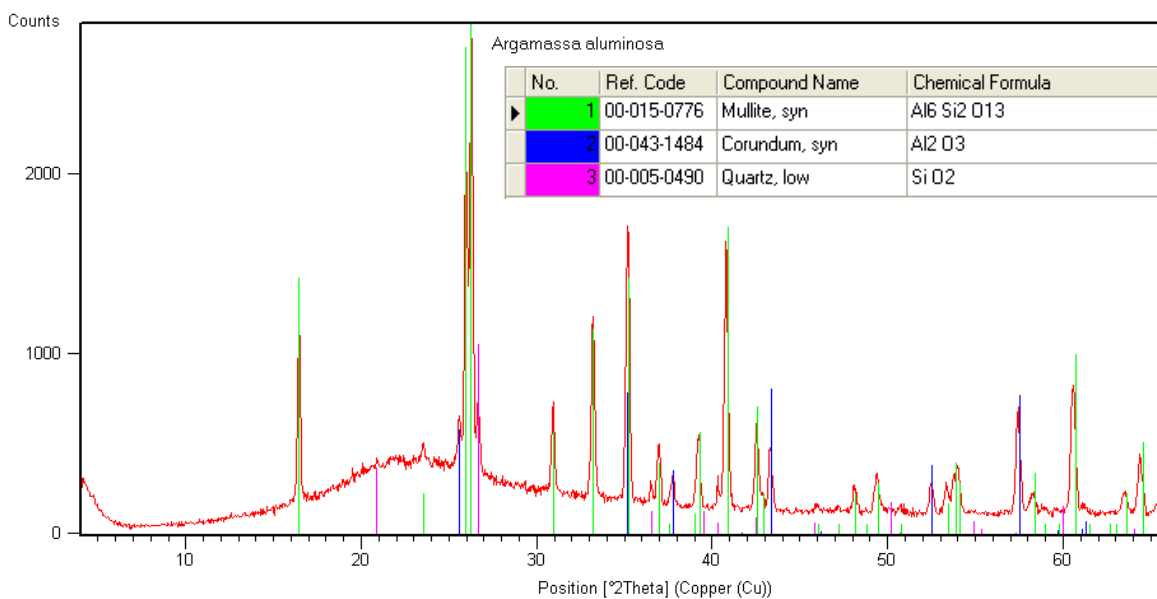


Figura 5.6(b)– Difratoograma: espectro de DRX da amostra de argamassa aluminosa, após 1400°Cx5h.

Para a argamassa base chamote nota-se tanto a presença de fases minerais comuns aos argilominerais como a caulinita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) pertencentes à família dos feldspatos plagioclásios e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) quanto presença dos polimorfos da sílica quartzo - cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ), mulita (sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ) silicato de alumínio artificial, além do coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) provenientes da transformação de nódulos de gbsita, obtidos em temperaturas acima de 1000°C provenientes da queima dos argilominerais constituintes da argila SiAl, os quais comprovam a matriz sílicoaluminosa da amostra desta argamassa composta basicamente chamote e argila.

Para a argamassa aluminosa nota-se tanto a presença de fases minerais quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita, sistema ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ), provenientes da queima da argila adicionada às argamassas quando da sua produção, quanto a presença de coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) proveniente da alumina eletrofundida branca, constituinte principal da argamassa aluminosa comprovando a matriz aluminosa da amostra desta argamassa.

Apesar de ambas as argamassas conterem o ligante bissilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) este não apareceu nas raias dos difratogramas figuras 5.6(a) e 5.6 (b) por se tratar de uma fase amorfa.



## 5.6 – Análises termogravimétricas (TGA)

As amostras das matérias-primas alumina eletrofundida branca e chamote rosa foram submetidas à análise termogravimétrica TGA até 1000°C no equipamento LECO, modelo TGA 701, de propriedade da Magnesita S/A sem intervalos pré-definidos para patamares de temperatura constante, pois tanto chamote quanto a AEB são matérias primas obtidas por processo de sinterização à temperatura superior a 1200°C.

Para as amostras de argila rosa bem como das argamassas prontas foram submetidas neste mesmo equipamento, determinando três intervalos de temperatura constante, a saber 110°C, 400°C e 600°C, visando demonstrar as saídas de água livre (residual), interlamelar (interfoliar) e desidroxilação, as quais segundo a literatura para os argilominerais ocorrem em temperaturas aproximadas de 370°C e 570°C.

As condições de análise foram: amostra de aproximadamente 4g, taxa de aquecimento (30°C/min) e atmosfera oxidante.

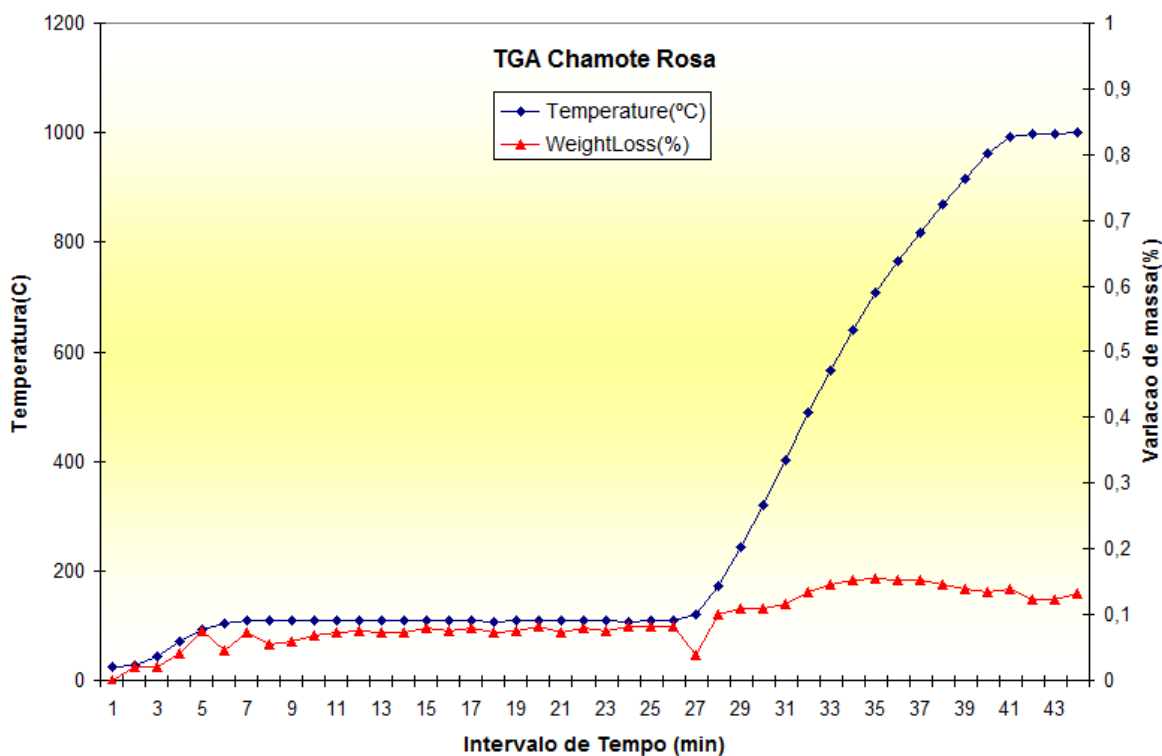


Figura 5.7– TGA amostra de chamote rosa.

Verifica-se na Figura 5.7 e na Figura 5.8 que tanto para o chamote rosa quanto para a alumina eletrofundida branca a perda de massa até a temperatura de 110°C foi muito pequena, aproximadamente 0,14% e 0,22% para o chamote rosa e para a AEB, respectivamente.

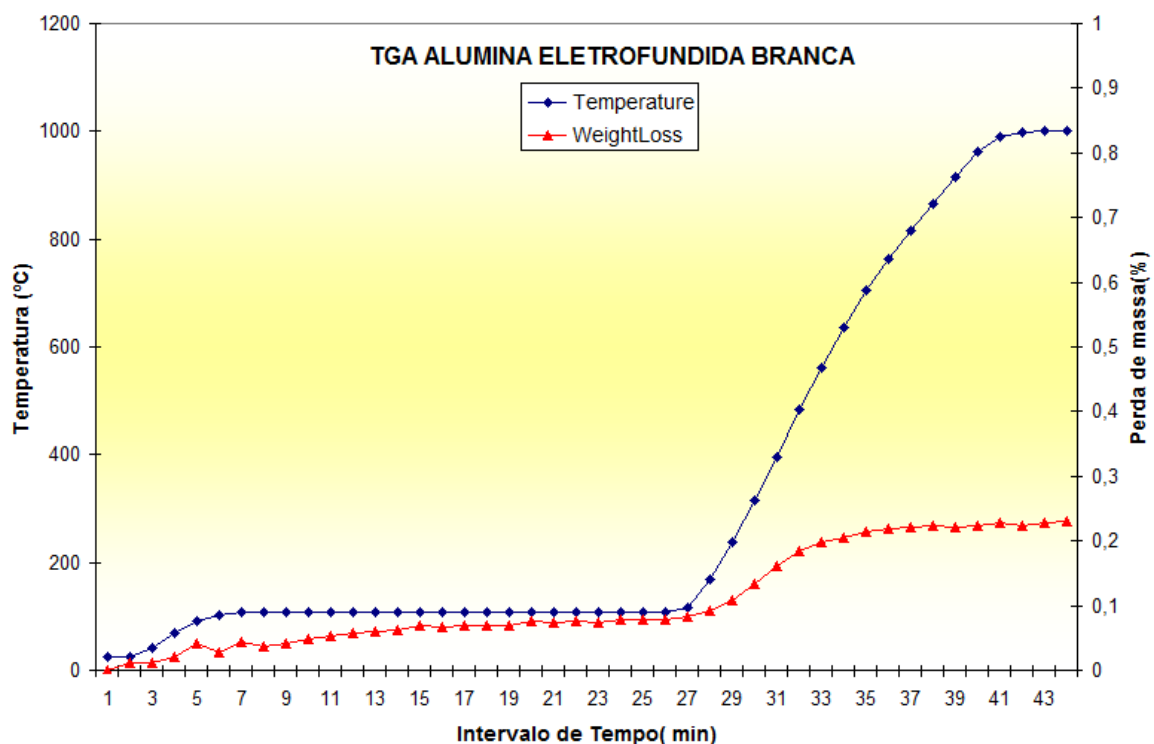


Figura 5.8 – TGA amostra de Alumina Eletrofundida Branca.

Estas perdas podem estar associadas à perda de água livre que são eliminadas até 110°C e alguma pequena contaminação com materiais orgânicos ou água adsorvida interticialmente que são eliminadas até 400°C, as quais podem ter sido adquiridas provavelmente durante estocagem, pois o chamote e a AEB são provenientes de processos cujas temperaturas são acima de 1200°C.

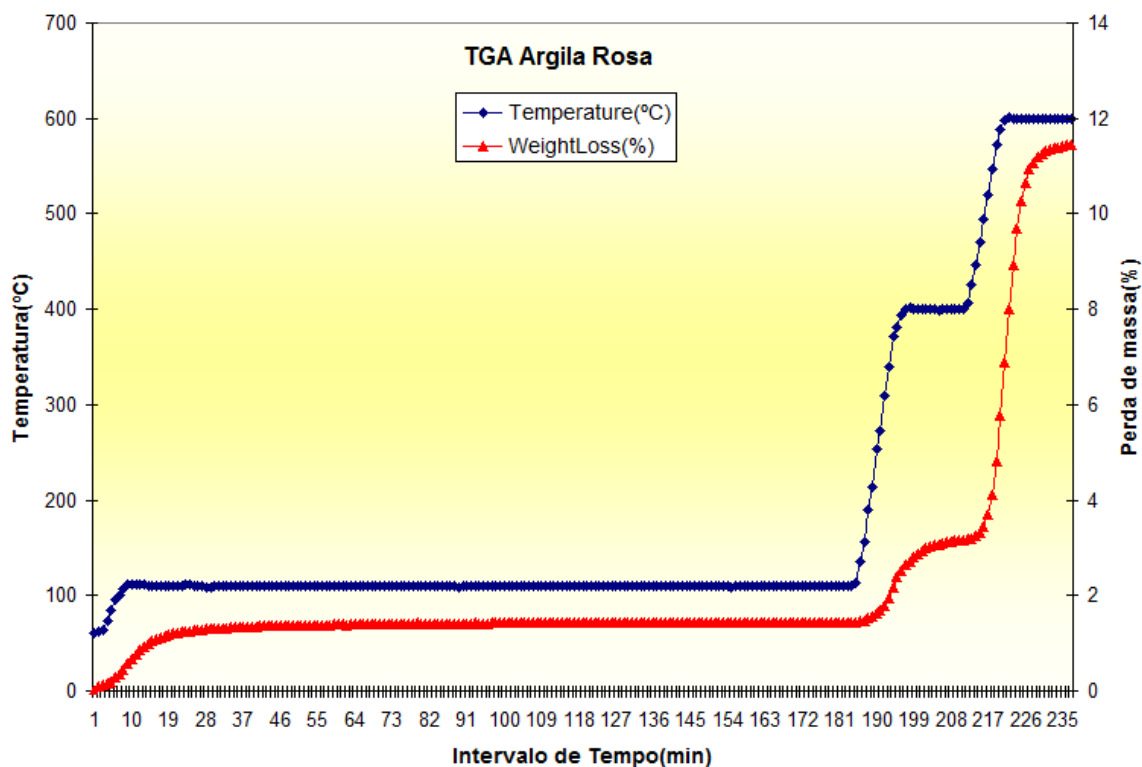


Figura 5.9 – TGA amostra de argila rosa

O gráfico exibido na Figura 5.9 evidencia uma perda de água livre de cerca de 1,5% iniciando-se após 5 minutos de aquecimento e terminando após aproximadamente 40 minutos e se mantém constante até cerca de 190 minutos quando a temperatura começa a elevar-se acima 110°C.

A água interlamelar que ocorre aproximadamente à temperatura de 370°C (dados da literatura) é caracterizada pela perda de massa, correspondente ao intervalo de temperatura de 110°C à 400°C, aproximadamente dos 190 minutos aos 212 minutos.

Neste intervalo se observa uma perda de água cerca de 1,7%, que confirma a eliminação das águas interlamelares comuns nos argilominerais.

Segundo REMMEY (1994) a saída da água combinada (hidroxilada), mais fortemente ligada à estrutura dos argilominerais ocorre entre 480°C e 700°C, a qual pode ser confirmada com a subida da temperatura e perda de massa a partir dos 212 minutos até o final do ensaio onde a temperatura se estabiliza a 700°C, indicando uma perda de massa de aproximadamente 8,3%, correspondente à desidroxilação e materiais orgânicos presentes.

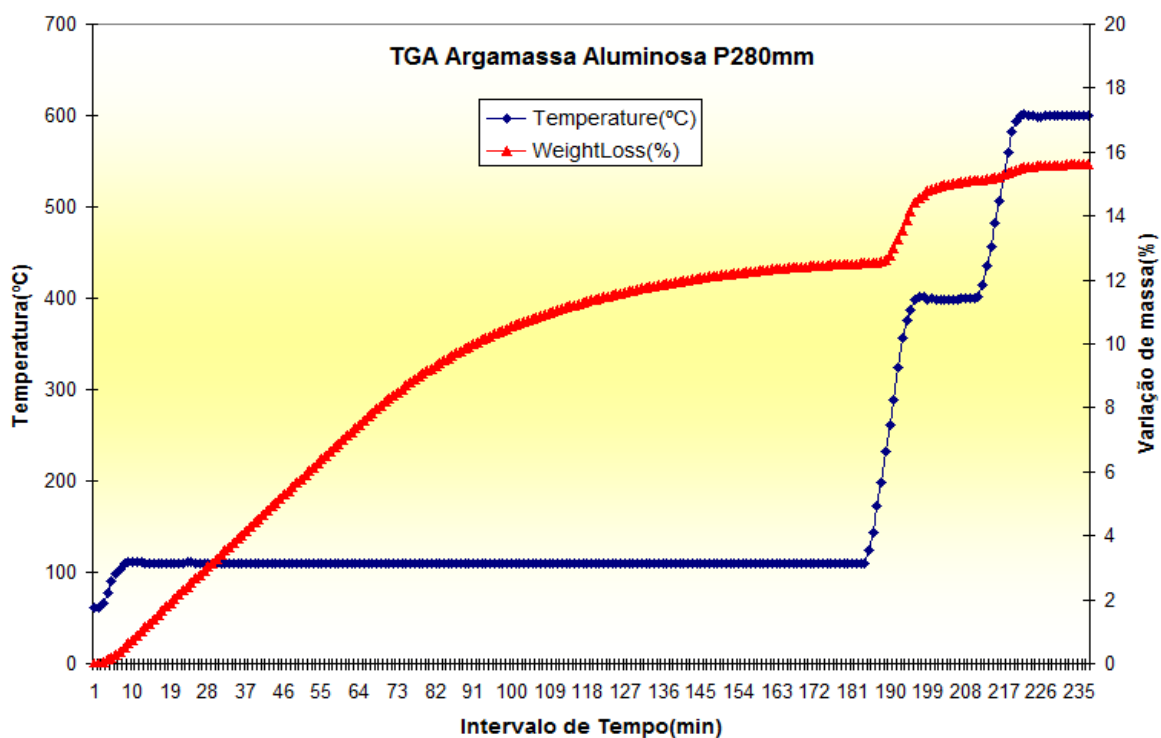


Figura 5.10: TGA amostra de argamassa aluminosa com penetração P280mm.

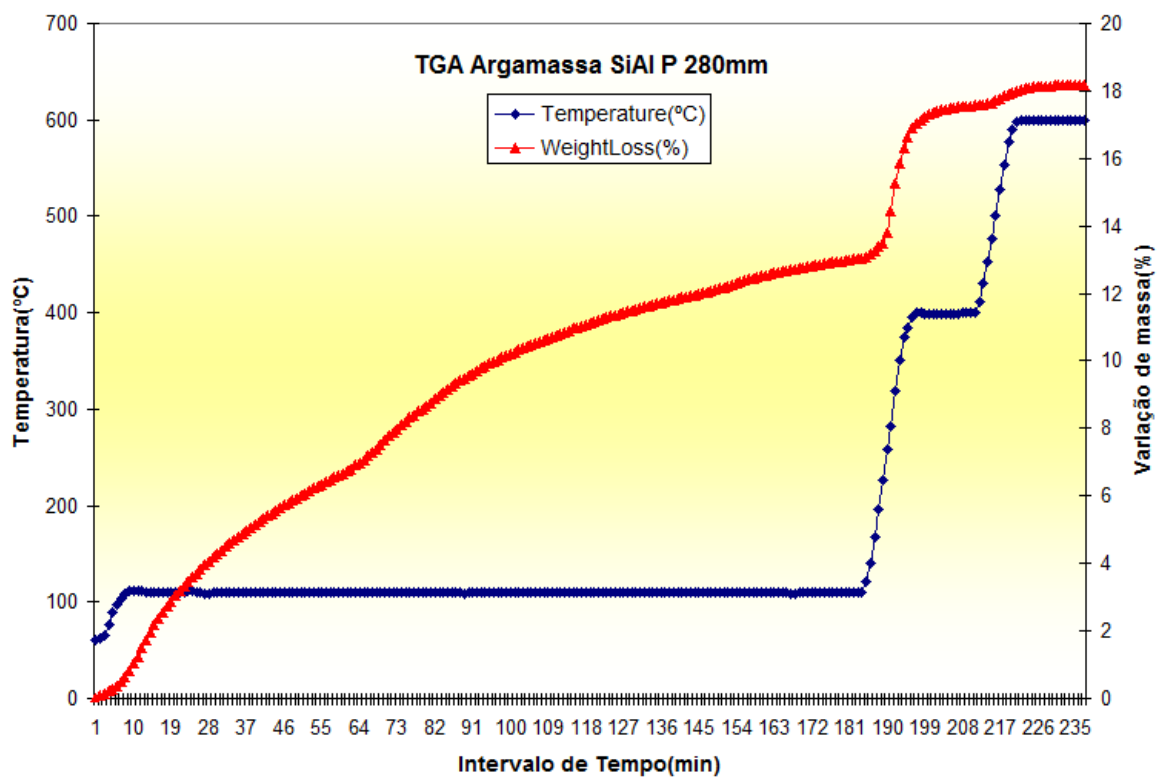


Figura 5.11: TGA amostra de argamassa silicoaluminosa com penetração P280mm.

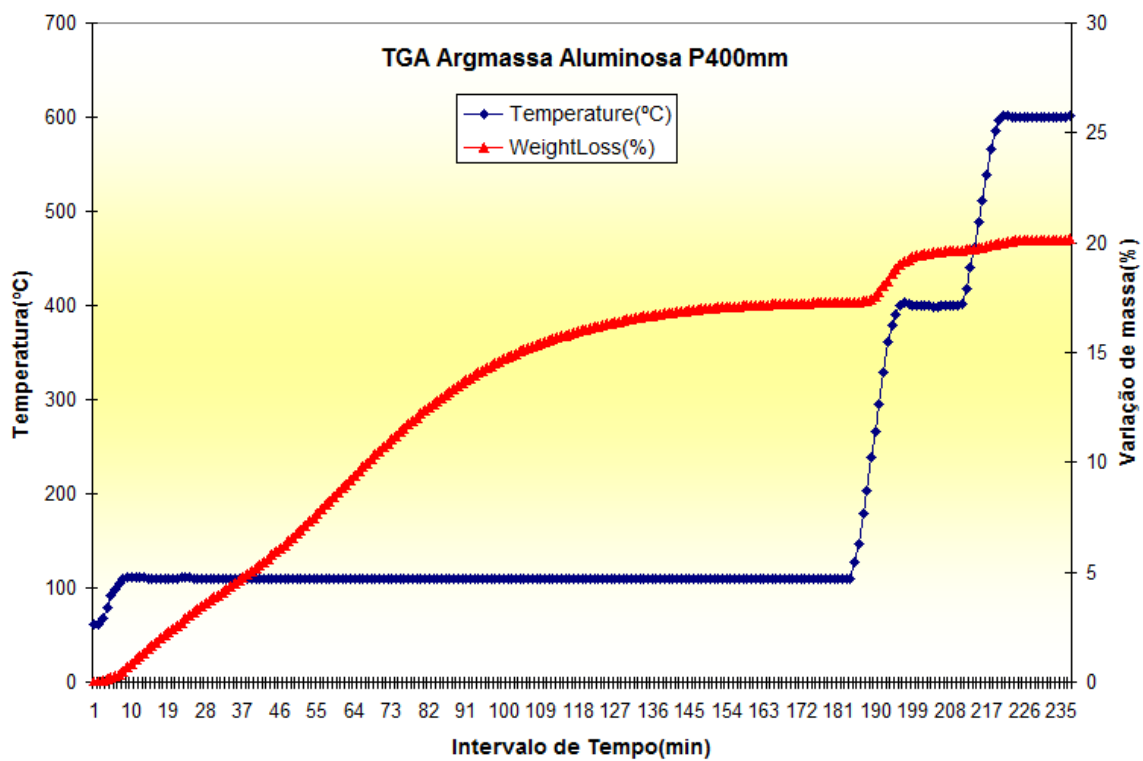


Figura 5.12: TGA para amostra de argamassa aluminosa com penetração P400mm.

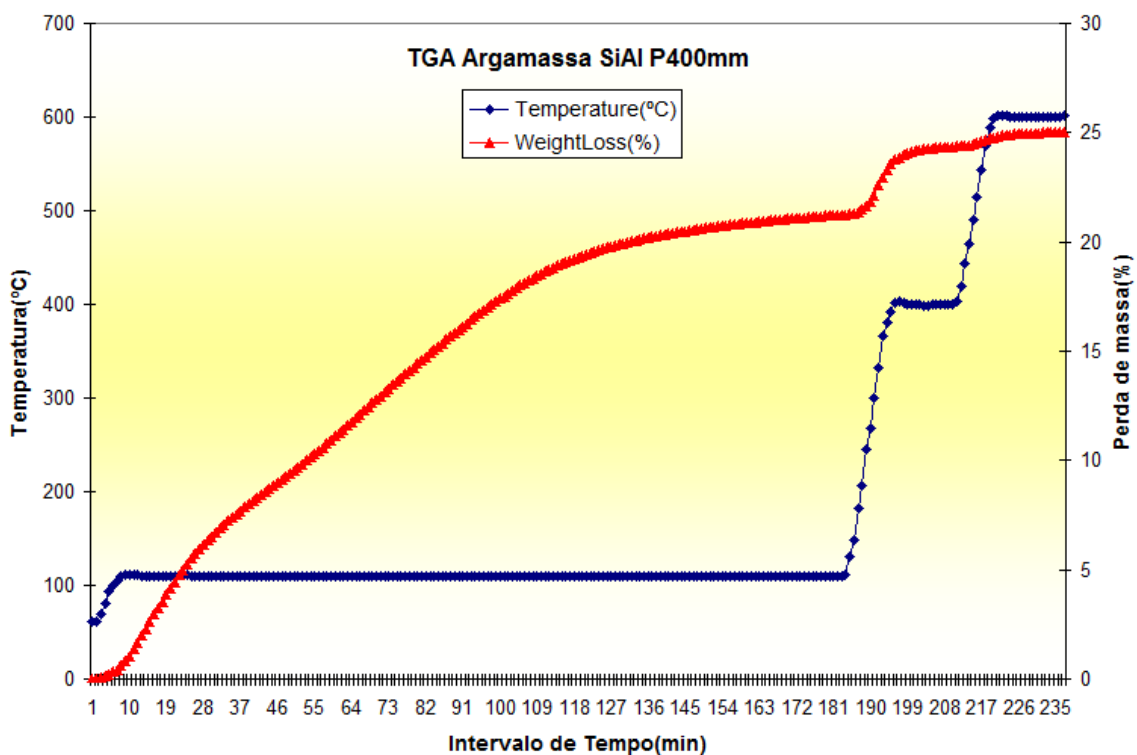


Figura 5.13: TGA para amostra de argamassa silicoaluminosa com penetração P400mm.

Pode-se observar pelos dados do quadro 5.2, os quais foram extraídos dos gráficos de TGAs das Figuras 5.10 a 5.13, que a perda de água das argamassas se manteve constante ao longo do intervalo de tempo estudado, confirmando as análises descritas por outro método no item a seguir.

Quadro 5.2: Análise dos dados das TGAs referentes às argamassas

Sample	Classification	PESO INICIAL (g)	UMIDADE (25 a 110°C)	PF1(110 a 400°C)	PF2(400 a 600°C)
800086710	Argila Rosa	1,73	1,44	1,71	8,31
800086712	AEB	4,87	0,05	-0,01	-0,06
800086714	Chamote	3,79	0,10	0,10	-0,05
800085578	Argamassa SiAl P-280	2,69	13,02	4,54	0,63
800085579	Argamassa Al P-280	4,59	12,51	2,59	0,52
800085661	Argamassa Al P-400	3,59	17,28	2,36	0,51
800085663	Argamassa SiAl P-400	4,05	21,24	3,12	0,65

A primeira perda de água, que foi a maior, corresponde a água livre adicionada durante o processo de mistura para se adequar a trabalhabilidade das respectivas penetrações desejadas das argamassas. A segunda corresponde à água interlamelar e a terceira é relativa à água da desidroxilação, comuns aos argilominerais presentes neste sistema através da argila rosa utilizada nas formulações deste estudo.

### 5.7 - Análises da variação da umidade das argamassas durante a estocagem

Muito se comenta no meio refratarista que a perda de trabalhabilidade, endurecimento, das argamassas úmidas ao longo de sua estocagem estaria associada à perda de umidade do sistema para o meio ambiente. Para tanto era comum a prática de se colocar as embalagens de plástico que vão dentro dos baldes com a extremidade do fechamento voltada para o fundo dos baldes (expressão comum “de boca para baixo”).

Os gráficos da Figura 5.14 à Figura 5.17 mostram que, apesar dos erros inerentes ao sistema de homogeneização, amostragem e os advindos da acurácia do equipamento utilizado para a determinação da umidade, as argamassas refratárias úmidas estudadas, tanto as mais consistentes (P=280mm), quanto as menos consistentes (P=400mm), não

evidenciaram perda de umidade no período da estocagem, ou se perderam, esta perda foi insignificante para sustentar o paradigma descrito no parágrafo anterior.

As misturas de mesmo peso de argamassas silicoaluminosas necessitaram de uma maior quantidade de água de amassamento que as das argamassas aluminosas para se obter a mesma consistência de penetração, isto pode ser relativo ao fato do chamote possuir menor densidade aparente que AEB.

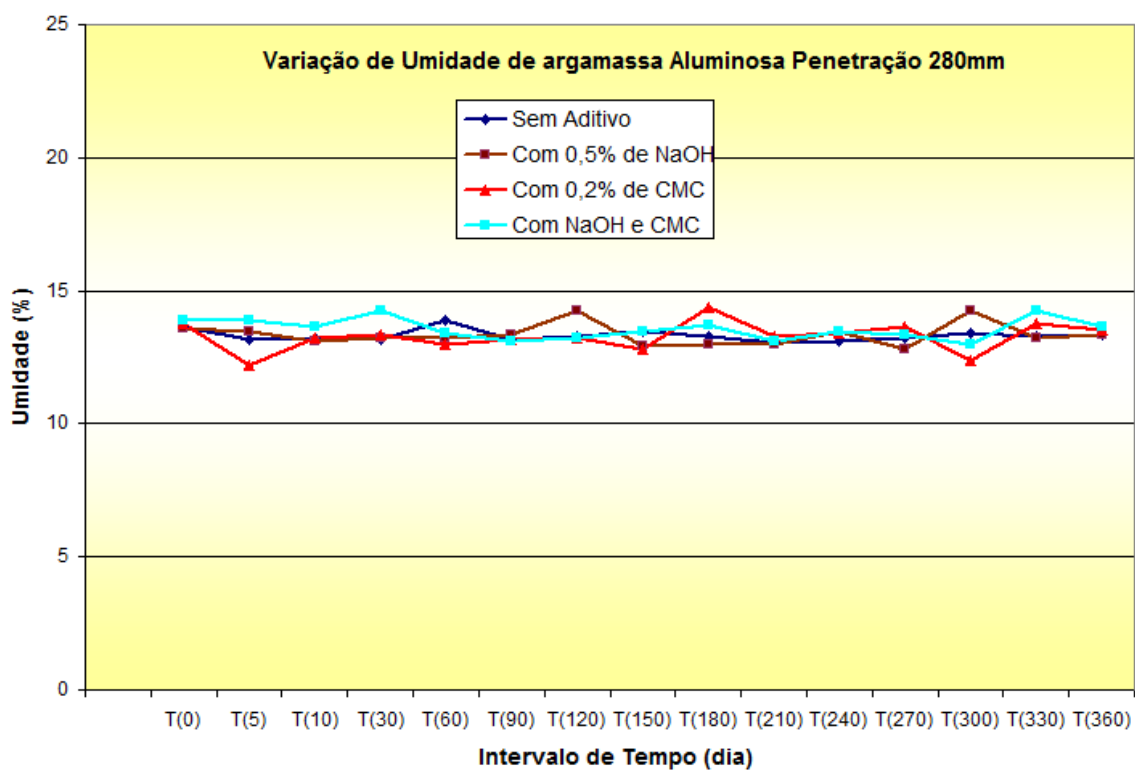


Figura 5.14: Variação da umidade argamassa aluminosa penetração P280mm.

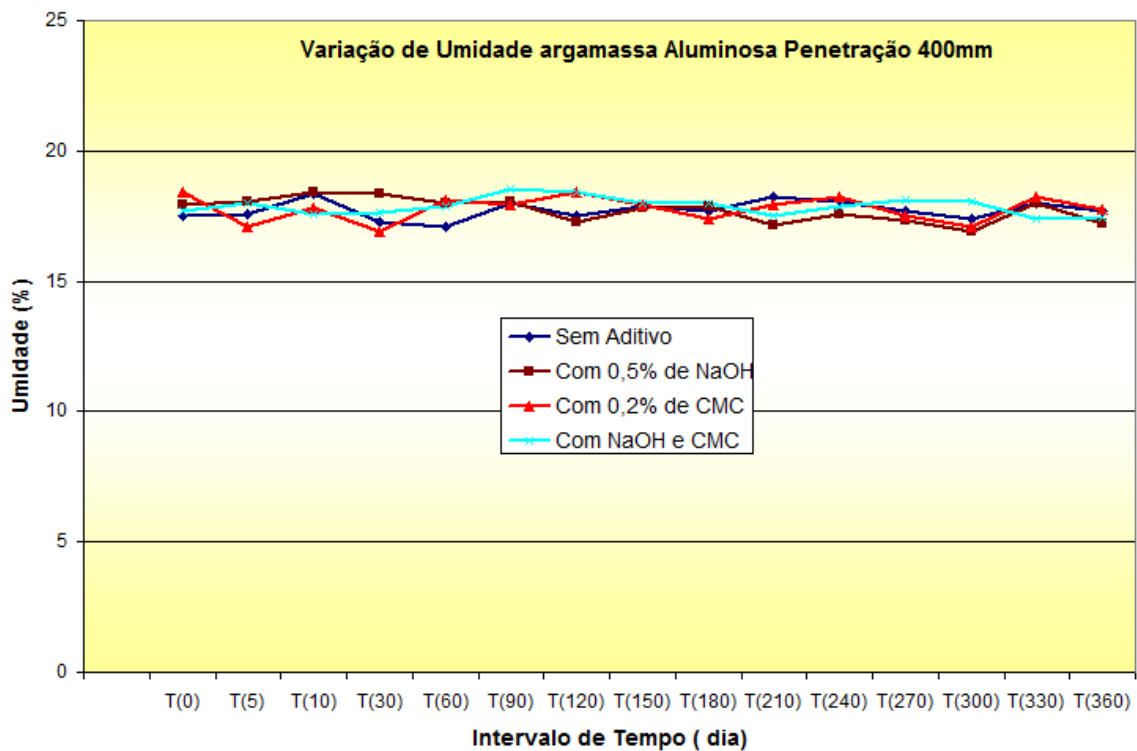


Figura 5.15: Variação da umidade argamassa aluminosa penetração P400mm.

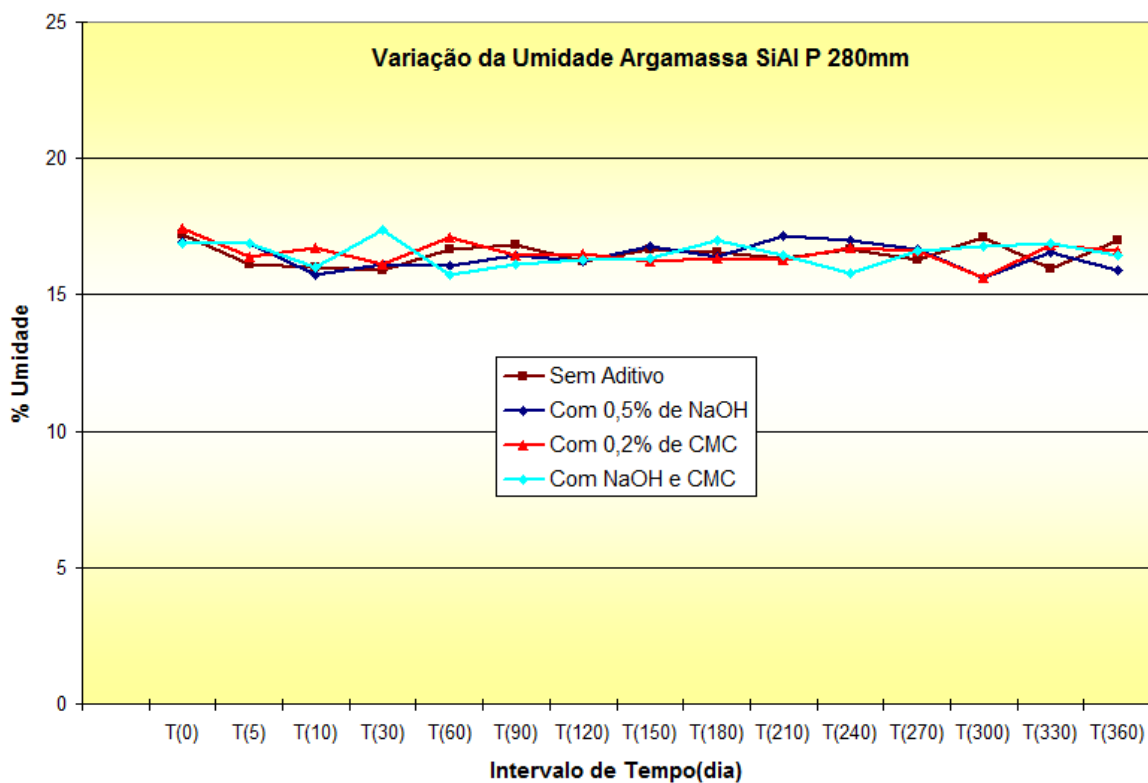


Figura 5.16: Variação da umidade argamassa silicoaluminosa penetração P280mm.



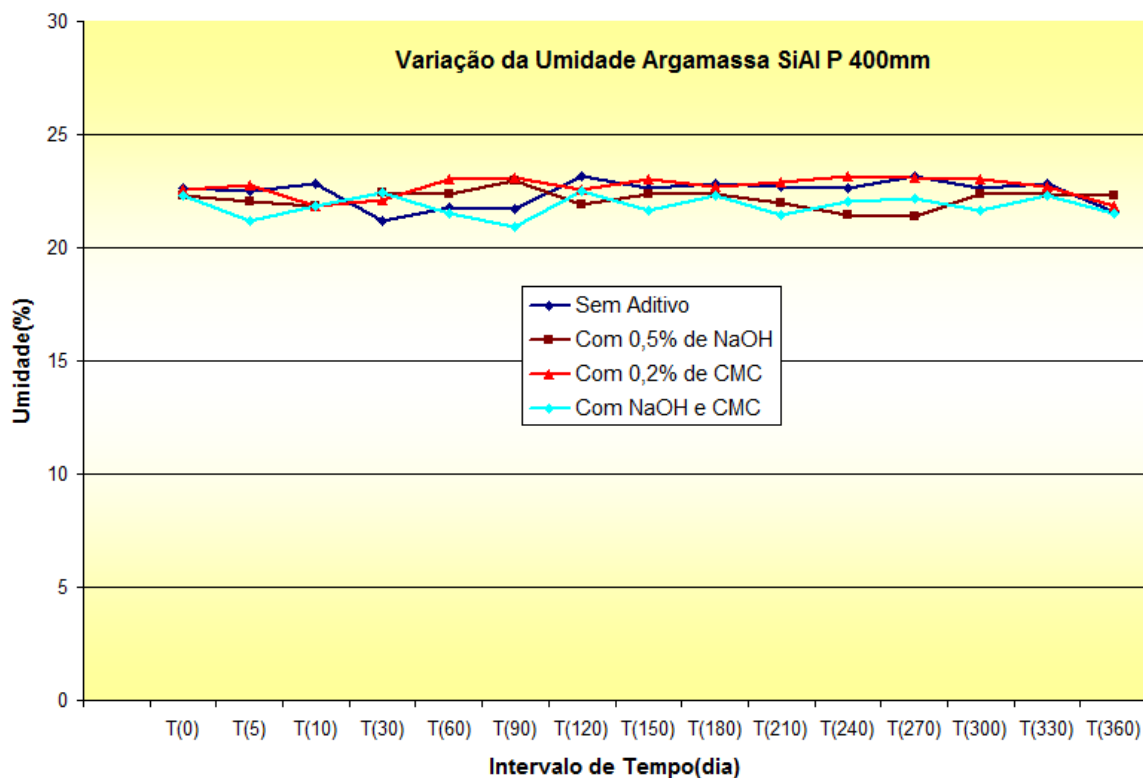


Figura 5.17: Variação da umidade argamassa silicoaluminosa penetração 400mm.

Baseado nas médias da tabela 5.8 sobre as estatísticas de umidade não se pode afirmar, também por esta técnica, que ocorreram perdas de umidade para o meio ambiente e que a estanqueidade do sistema de embalagem não foi mantida durante a estocagem nem que a perda de trabalhabilidade está relacionada com a perda de umidade da argamassa.

Tabela 5.8: Estatística da variação percentual de umidade argamassas

<b>Argamassa aluminosa Penetração 280 mm</b>				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
<b>Média</b>	<b>13,32</b>	<b>13,34</b>	<b>13,27</b>	<b>13,56</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,213</b>	<b>0,413</b>	<b>0,527</b>	<b>0,375</b>
<b>Máximo</b>	<b>13,9</b>	<b>14,24</b>	<b>14,35</b>	<b>14,23</b>
<b>Mínimo</b>	<b>13,03</b>	<b>12,79</b>	<b>12,19</b>	<b>12,98</b>
<b>Argamassa aluminosa Penetração 400 mm</b>				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
<b>Média</b>	<b>17,73</b>	<b>17,73</b>	<b>17,78</b>	<b>17,87</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,342</b>	<b>0,444</b>	<b>0,474</b>	<b>0,321</b>
<b>Máximo</b>	<b>18,38</b>	<b>18,42</b>	<b>18,43</b>	<b>18,51</b>
<b>Mínimo</b>	<b>17,09</b>	<b>16,93</b>	<b>16,88</b>	<b>17,38</b>
<b>Argamassa Silicoaluminosa Penetração 280 mm</b>				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
<b>Média</b>	<b>16,502</b>	<b>16,43</b>	<b>16,53</b>	<b>16,50</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,411</b>	<b>0,458</b>	<b>0,410</b>	<b>0,460</b>
<b>Máximo</b>	<b>17,19</b>	<b>17,14</b>	<b>17,44</b>	<b>17,39</b>
<b>Mínimo</b>	<b>15,88</b>	<b>15,64</b>	<b>15,64</b>	<b>15,73</b>
<b>Argamassa Silicoaluminosa Penetração 400 mm</b>				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
<b>Média</b>	<b>22,44</b>	<b>22,17</b>	<b>22,69</b>	<b>21,85</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,572</b>	<b>0,389</b>	<b>0,427</b>	<b>0,462</b>
<b>Máximo</b>	<b>23,15</b>	<b>22,96</b>	<b>23,13</b>	<b>22,48</b>
<b>Mínimo</b>	<b>21,21</b>	<b>21,41</b>	<b>21,81</b>	<b>20,92</b>

## **5.8 – Estudos da variação reológica das argamassas de diferentes classes de alumina**

### **5.8.1 – Estudo preliminar em função do aumento da penetração**

Em 2007 na IKERA, antiga empresa pertencente à Magnesita Refratários S/A, foi realizado um estudo interno com o objetivo de conhecer as alterações da perda de trabalhabilidade de três diferentes argamassas úmidas ligadas a silicato de sódio, uma a base de chamote rosa, outra a base de bauxito e outra a base de alumina eletrofundida branca. O período estudado foi de apenas 4 meses, coincidente com o prazo de validade da argamassa descrita pela IKERA, na respectiva FDT – Folha de dados técnicos.

Como neste estudo não foram avaliados outros aspectos importantes para as argamassas, tais como tempo de retenção de água, perda de umidade e resistência da força ligante além dos aspectos microestruturais da interface argamassa/tijolo refratário, surgiu a motivação para proposição e realização desta tese.

A seguir é apresentada a discussão dos resultados do trabalho preliminar.

A Figura 5.18 evidencia a perda de trabalhabilidade, expressa pela medida da penetração realizada por equipamento penetrômetro universal, de uma argamassa da classe de 50% de  $Al_2O_3$  ( CERABOND 50U – base chamote rosa) durante a sua estocagem.

A variação do índice de penetração inicial foi obtido em função da variação da quantidade de água utilizada na mistura, a qual por sua vez foi determinada pela necessidade de aplicação dos usuários. Quanto maior a quantidade de água neste sistema, maior a penetração ou fluência da argamassa.

Na Figura 5.18 pode-se observar que ocorreu uma perda mais significativa da consistência nos primeiros 20 dias para as misturas com menor índice de penetração, caindo na faixa de limite de recuperação, indicando que o usuário necessitará adicionar pequena quantidade de água para adequar a trabalhabilidade à utilização.

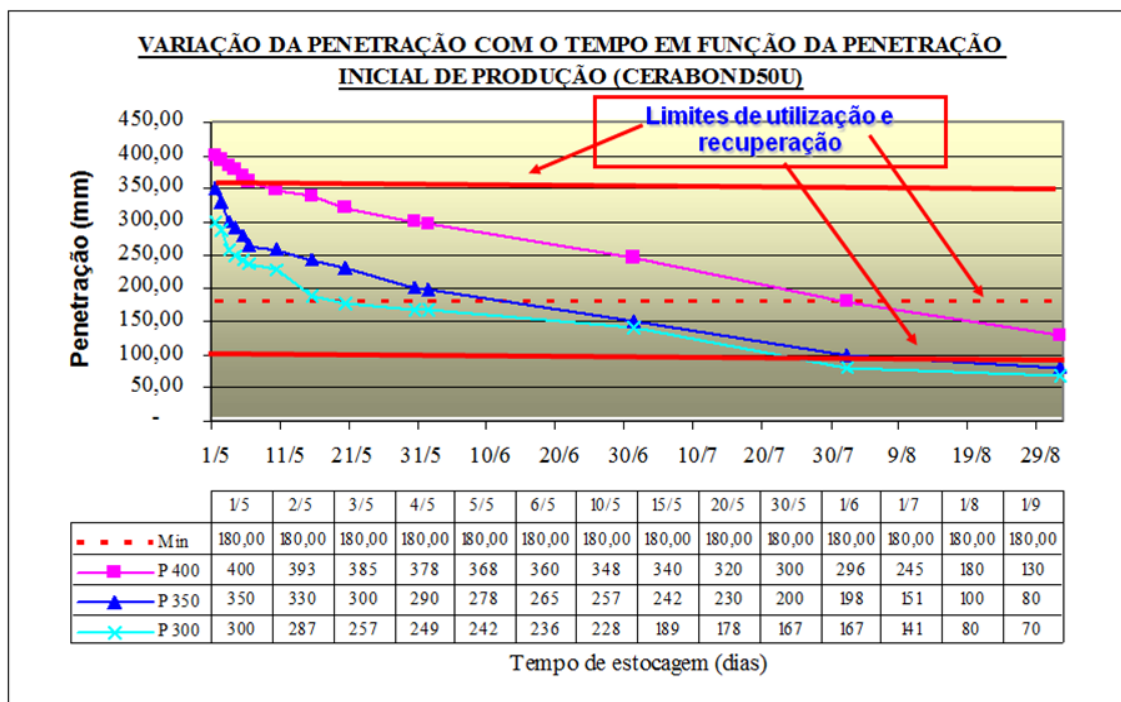


Figura 5.18 - Variação da penetração com o tempo de estocagem.

Esta prematura perda de trabalhabilidade, nesta argamassa à base de chamote, pode ter sido devida à absorção da água pelas capilaridades do chamote, devido à elevada porosidade do mesmo.

A partir do primeiro mês de estocagem observou-se também a separação líquido/sólido com exsudação de uma solução escura, de pH elevado ~12. A separação foi mais significativa para a argamassa de maior penetração, seguida pelas demais na ordem decrescente de penetração / consistência.

Para resultados de penetrações abaixo de 100mm não se conseguiu retrabalhar esta argamassa, nem adicionando mais água, pois o material empelotou (formou grumos), não mais adquirindo sua consistência pastosa adequada para uso.

Pode-se observar na Figura 5.19 a variação da consistência em função da estocagem para diferentes classes de argamassas com diferentes matérias primas predominantes. Quanto maior o teor de alumina menor a perda de trabalhabilidade durante a estocagem. Na época esta variação foi associada, erroneamente, principalmente pela diminuição da porosidade total dos constituintes (alumina, bauxito, chamote).

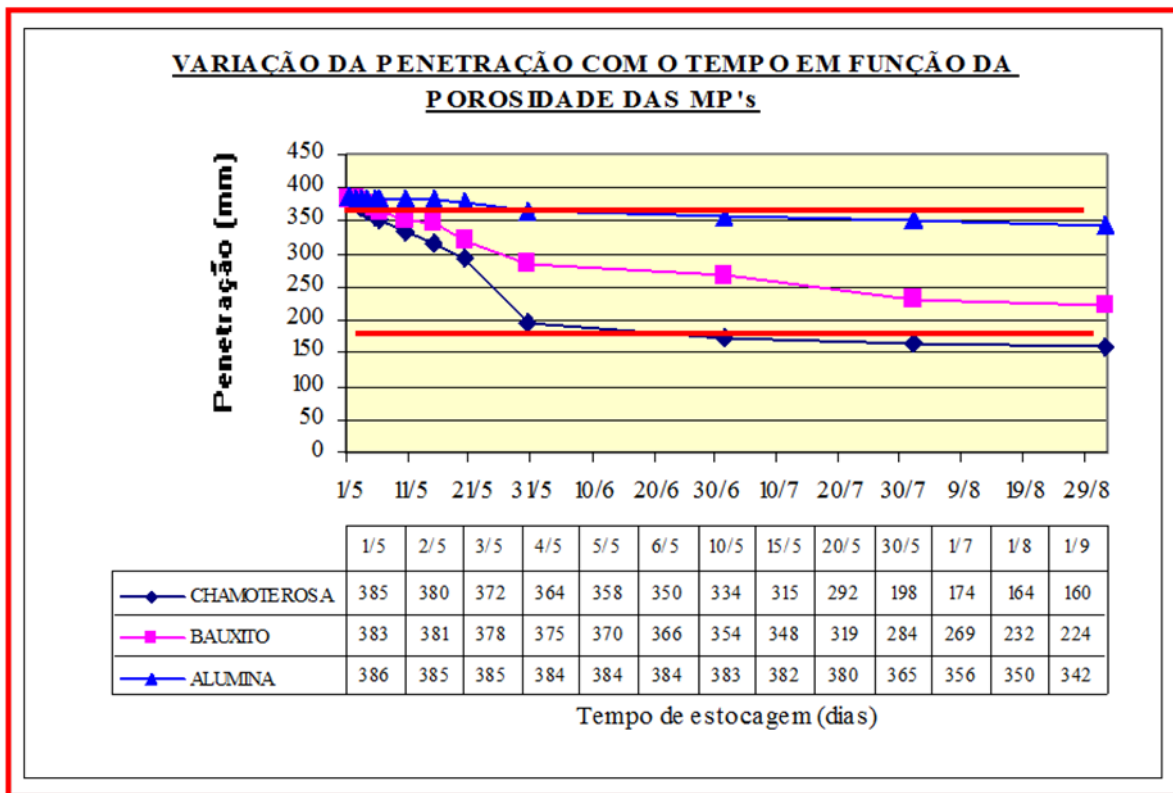


Figura 5.19 - Variação da penetração com o tempo de estocagem para argamassas de diferentes classes de alumina.

Para índices de penetração elevados, acima de 350mm, praticamente se consegue recuperar as argamassas úmidas após até 4 meses de estocagem. Entretanto, argamassas produzidas com índices de penetração elevados ainda apresentam-se com fluidez excessiva nos 10 primeiros dias após fabricação, dificultando a sua aplicação neste intervalo de tempo.

Existem aplicações específicas como assentamento de plugs e válvulas em painéis e distribuidores de aço, nas indústrias siderúrgicas, onde a penetração ideal para o assentamento destas peças é da ordem de 180 à 200mm.

As necessidades de diferenças de reologia, necessárias à cada aplicação específica nas usinas, geram a dificuldade em se conciliar uma determinada argamassa com índice de penetração único para uso geral dentro das usinas.

Para cada tipo de aplicação se requer uma determinada consistência, plasticidade da argamassa. Os tipos mais distintos, que exigem esta diferença, são: assentamento de tijolos; assentamento de válvulas e plugs e encapsulamento metálico de válvulas superiores do processo de lingotamento de aços.

### **5.9 – Estudo das variações reológicas em função da estocagem de 12 meses**

Para aprofundar nas questões relativas ao comportamento das diferentes classes de argamassas com a estocagem além da perda de trabalhabilidade demonstrada no estudo preliminar, foram avaliados outros aspectos importantes sobre as características das argamassas úmidas ligadas a bissilicato de sódio, tais como, tempo de retenção de água, umidade e resistência da força ligante.

#### **5.9.1 –Variação da penetração**

A variação da penetração é uma indicação do comportamento reológico através da variação da consistência da argamassa, quanto mais fluida maior será a medida indicada no relógio comparador do equipamento utilizado para realizar esta medida de consistência. Assim uma argamassa que possuir penetração em torno de 280/300mm é mais dura, mais consistente que uma que possuir penetração de 380/400mm.

Para melhor entender o comportamento reológico das argamassas das classes aluminosa e silicoaluminosa, as suas consistências foram divididas em dois blocos a saber:

BLOCO 0 - Argamassas de Penetração ~ 280 mm e o BLOCO 1- Argamassas de penetração ~ 400 mm

Abaixo estão relacionados, em Tabelas 5.9 à 5.12 e Figuras 5.20 à 5.24, os resultados para cada classe de argamassa, nas duas penetrações distintas estudadas ao longo dos 12 meses de estudo.

Observa-se na Tabela 5.9 que após 30 dias não mais foi possível a realização das determinações das penetrações para as argamassas sem nenhum tipo de aditivo e após 60 dias as argamassas que continham apenas a adição de hidróxido de sódio e as que mais resistiram nesta condição de penetração foram as que continham em sua formulação a adição de CMC.

Tabela 5.9: Variação da penetração para argamassa SiAl com Penetração 280mm

ENSAIO PENETRAÇÃO (mm)				
BLOCO 0 - Argamassa Silicoaluminosa Penetração 280 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	285	288	285	288
T <sub>(5)</sub>	185	222	268	270
T <sub>(10)</sub>	162	166	222	220
T <sub>(30)</sub>	112	144	177	174
T <sub>(60)</sub>	NA	108	160	155
T <sub>(90)</sub>	NA	NA	120	110
T <sub>(120)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(150)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(180)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(210)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(240)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(270)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(300)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(330)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(360)</sub>	NA	NA	NA	NA
Média	153,0	185,6	205,3	185,8
Desvio Padrão	30,5	63,2	58,7	54,9
Máximo	185	288	285	270
Mínimo	112	108	120	110

Após 60 dias as argamassas sem aditivo já estavam completamente endurecidas como pode ser visto na Figura 5.20, sem nenhuma condição de retrabalho.



Figura 5.20: Aspecto da argamassa SiAl P280mm, sem aditivos, após 60 dias de estocagem.

Para as argamassas SiAl do bloco 1, aquelas produzidas com penetração de 400mm, pela Tabela 5.10 nota-se que a perda da trabalhabilidade se mostrou progressiva e gradual ao longo dos meses, sendo mais significativa para as argamassas sem aditivo, seguindo pelas com aditivo NaOH e argamassas com NaOH e CMC e CMC, respectivamente.

Uma das possíveis explicações é que quando se adiciona um agente que altere a viscosidade do sistema (suspensão), por algum motivo, passa a existir no sistema uma maior dificuldade da migração desta para dentro dos poros ou combinação/interação desta com a superfície dos sólidos da argamassa.

Sabe-se que o tamanho máximo do poro, e não apenas a porosidade total, é determinante da infiltração, por isto ao se observar a porosidade total do chamote e da AEB não se constatou grande diferença, mas quando se verificou o tamanho médio dos poros para o chamote rosa eram de 10 vezes menor que os da AEB, Tabela 5.6.

Como não houve evidência de vazamentos e as amostras foram mantidas dentro do laboratório ao longo de todo o estudo, não se pode afirmar que a perda de trabalhabilidade foi devido à evaporação de água do sistema como há muito se pensava e até se utilizava a prática de envasar argamassas com o lado do lacre de vedação da interna do sistema de embalagem (saco plástico) voltado para baixo.



Tabela 5.10: Variação da penetração para argamassa SiAl com Penetração 400mm

ENSAIO PENETRAÇÃO (mm)				
BLOCO 1 - Argamassa Silicoaluminosa e Penetração 400 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	403	403	401	405,00
T <sub>(5)</sub>	370	365	373	375
T <sub>(10)</sub>	365	363	375	368
T <sub>(30)</sub>	335	345	365	359
T <sub>(60)</sub>	300	315	370	360
T <sub>(90)</sub>	245	285	365	342
T <sub>(120)</sub>	230	270	350	340
T <sub>(150)</sub>	210	260	343	339
T <sub>(180)</sub>	180	245	335	331
T <sub>(210)</sub>	160	235	335	325
T <sub>(240)</sub>	150	210	330	325
T <sub>(270)</sub>	145	190	320	314
T <sub>(300)</sub>	140	180	292	289
T <sub>(330)</sub>	135	170	283	280
T <sub>(360)</sub>	135	165	280	275
<b>Média</b>	233,5	266,7	341,1	335,1
<b>Desvio Padrão</b>	93,6	74,9	34,6	34,9
<b>Máximo</b>	403	403	401	405
<b>Mínimo</b>	135	165	280	275

Observa-se na Tabela 5.10 após 30 dias que as penetrações para as argamassas sem nenhum tipo de aditivo sofreram uma queda no índice de penetração, mas a queda foi menos significativa que para argamassas com P280mm que já se encontravam quase sem trabalhabilidade evidenciado na Tabela 5.9.

As argamassas que continham apenas a adição da macromolécula modificadora da viscosidade do sistema, CMC, foram as que mais resistiram a perda de trabalhabilidade com a estocagem, nesta condição de penetração.

Uma das explicações plausíveis é que a alteração da viscosidade do sistema dificultou a migração da água para dentro dos poros capilares da AEB e do chamote rosa.

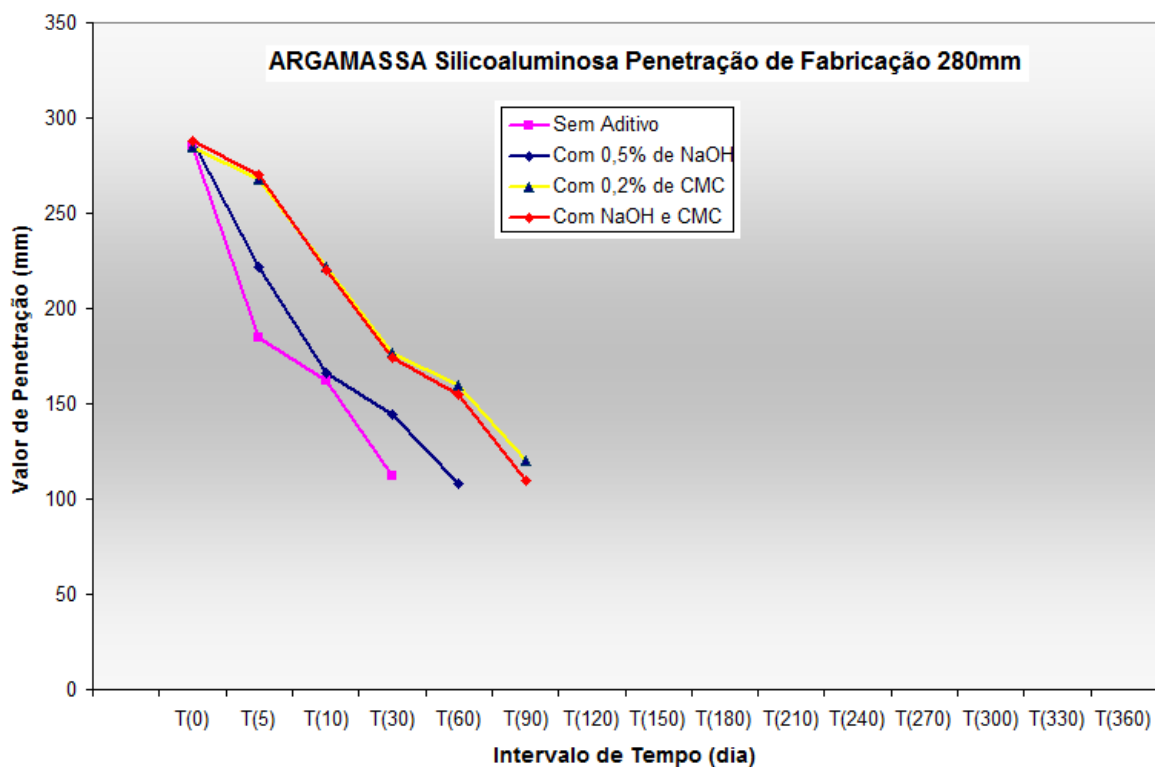


Figura 5.21: Variação da penetração de argamassa SiAl P280mm com a estocagem.

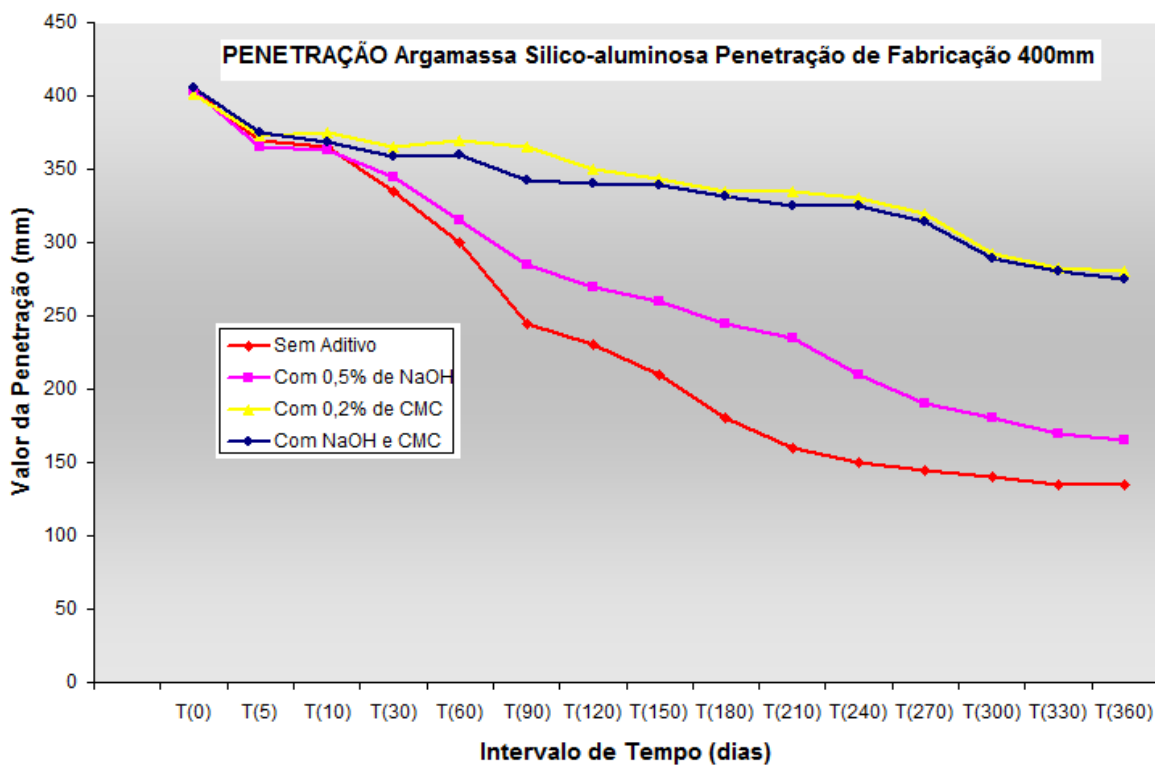


Figura 5.22: Variação da penetração de argamassa SiAl P400mm com a estocagem.

Pode-se observar pelas das Figuras 5.21 e 5.22 que as argamassas que continham o aditivo CMC exibiram menores alterações reológicas durante o período da estocagem, evidenciando a eficácia desta macromolécula para estabilizar a estocagem deste sistema.

Para as argamassas aluminosas, Tabelas 5.11 e 5.12, observa-se que não ocorreu o fenômeno de endurecimento precoce, comumente chamado por empedramento, mesmo para a de índice de penetração P 280mm e pode-se mensurar a variação de sua consistência, por este método, ao longo de todo o período do estudo de estocagem.

Tabela 5.11: Variação da penetração para argamassa aluminosa com penetração de 280mm

ENSAIO PENETRAÇÃO (mm)				
BLOCO 0 - Argamassa Aluminosa e Penetração 280 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	286	288	282	285
T <sub>(5)</sub>	288	283	285	280
T <sub>(10)</sub>	284	284	282	281
T <sub>(30)</sub>	282	284	285	282
T <sub>(60)</sub>	270	273	278	279
T <sub>(90)</sub>	255	267	270	262
T <sub>(120)</sub>	246	260	270	264
T <sub>(150)</sub>	232	254	265	253
T <sub>(180)</sub>	224	250	264	260
T <sub>(210)</sub>	212	240	265	257
T <sub>(240)</sub>	200	232	257	248
T <sub>(270)</sub>	194	220	252	245
T <sub>(300)</sub>	185	207	245	240
T <sub>(330)</sub>	190	198	243	243
T <sub>(360)</sub>	185	200	240	240
Média	231,9	249,3	265,5	259,6
Desvio Padrão	37,4	30,7	14,9	15,2
Máximo	288	288	285	282
Mínimo	185	198	240	240

Tabela 5.12: Variação da penetração para argamassa aluminosa com penetração de 400mm

ENSAIO PENETRAÇÃO (mm)				
BLOCO 1 - Argamassa Aluminosa e Penetração 400 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	398	403	400	396
T <sub>(5)</sub>	386	388	388	390
T <sub>(10)</sub>	372	370	376	380
T <sub>(30)</sub>	365	368	372	370
T <sub>(60)</sub>	345	350	367	367
T <sub>(90)</sub>	328	338	363	360
T <sub>(120)</sub>	308	330	365	360
T <sub>(150)</sub>	279	298	360	358
T <sub>(180)</sub>	265	283	361	355
T <sub>(210)</sub>	265	278	352	355
T <sub>(240)</sub>	250	275	345	340
T <sub>(270)</sub>	245	267	335	330
T <sub>(300)</sub>	225	255	325	320
T <sub>(330)</sub>	215	247	330	325
T <sub>(360)</sub>	209	240	315	310
Média	297,0	312,7	356,9	354,4
Desvio Padrão	62,6	52,4	22,8	24,4
Máximo	398	403	400	396
Mínimo	209	240	315	310

Nota-se nas Tabelas 5.11 e 5.12 que os resultados de índice de penetração também exibem uma menor perda da consistência para as argamassas que continham em sua formulação algum agente que alterasse a viscosidade da suspensão aquosa ( sistema).

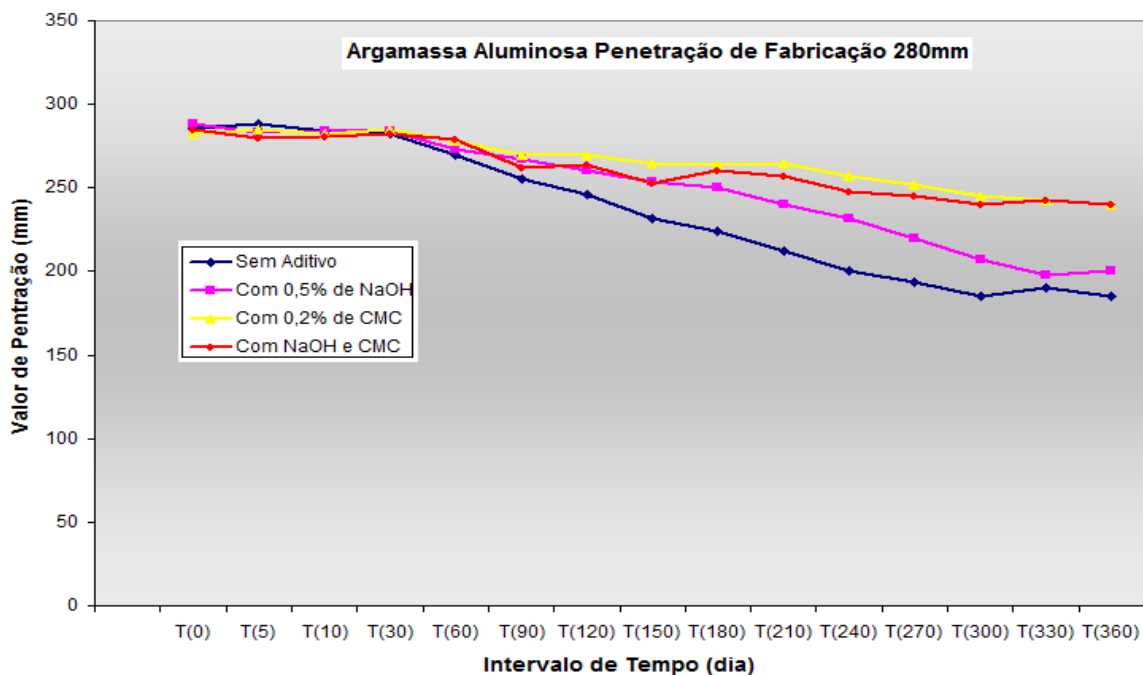


Figura 5.23: Variação da penetração de argamassa aluminosa P280mm com a estocagem.

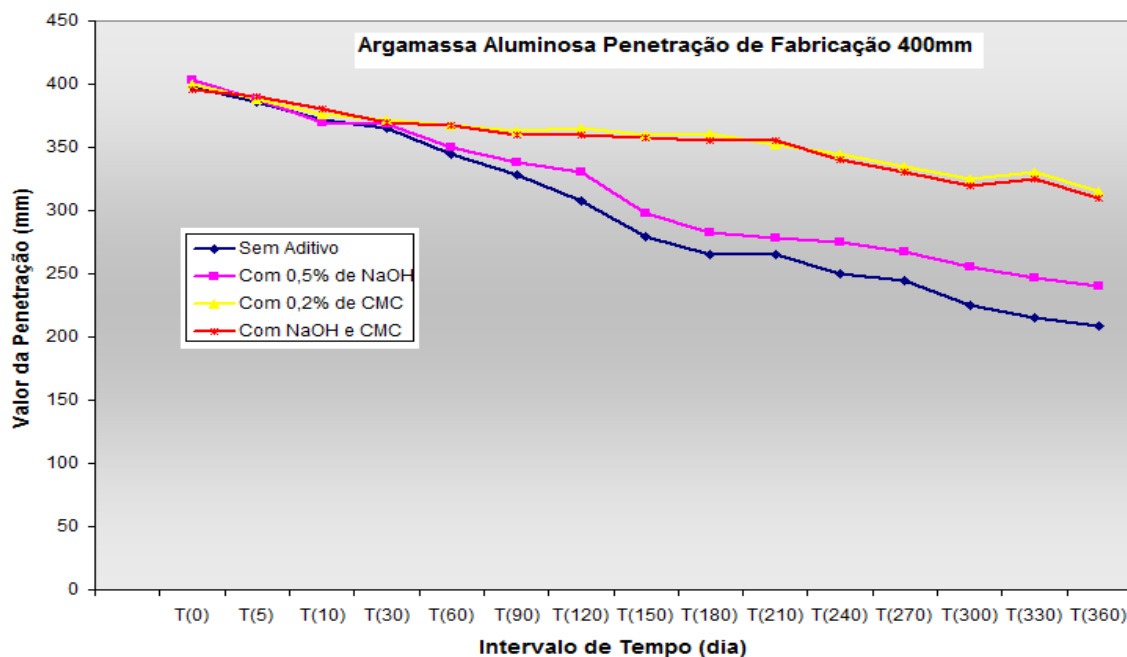


Figura 5.24: Variação da penetração de argamassa aluminosa P 400mm com a estocagem.

As Figuras 5.23 e 5.24 também evidenciam uma menor perda da consistência para as argamassas aluminosas e silicoaluminosas que continham em sua formulação algum agente que alterasse a viscosidade da água, sendo a perda mais evidente para as argamassas de menor penetração, devido a necessidade do consumo de parte da água para a saturação do sistema.

Pode-se notar também pelos dados deste estudo que a perda maior de penetração foi evidenciada para argamassas de classe silicoaluminosa que para as de classe aluminosa, chegando à condição extrema para a penetração de 280mm nas argamassas silicoaluminosas, onde a mesma perdeu rapidamente a trabalhabilidade e ficou com aparência endurecida, sem condições de uso após 60 dias de estocagem.

Tanto para as argamassas silicoaluminosas quanto aluminosas nota-se que nos experimentos onde foi adicionado CMC a perda de trabalhabilidade durante a estocagem foi menor. O mesmo foi observado para as argamassas que continham somente o NaOH, mas em escala menor, indicando que o CMC se mostrou mais efetivo que o NaOH na manutenção da reologia das argamassas durante o tempo de estocagem.

Para as argamassas fabricadas com maior índice de penetração, P400mm, notou-se uma menor perda de trabalhabilidade na argamassa de classe aluminosa em comparação às de classe silicoaluminosa. Provavelmente isto ocorreu devido à maior absorção de água pelo chamote em relação a alumina eletrofundida, durante a estocagem. Uma possível explicação é que sendo os poros do chamote rosa de menor tamanho e maior número eles irão absorvendo água lentamente durante a estocagem, enquanto os poros da alumina eletrofundida são saturados mais rapidamente, logo nas primeiras semanas.

### **5.9.2 – Análises do tempo de retenção de água**

O ensaio de retenção de água é fundamental para que o pedreiro consiga assentar uma fiada inteira de tijolos ao longo de uma fiada de tijolos em uma panela de gusa ou aço, ou outro equipamento qualquer. Normalmente o tempo de retenção mínimo é de 30s, podendo variar em função da aplicação em até mais de 600s.

Sabe-se que um dos fatores que regulam esta variável tempo de retenção é a argila e aditivos que alteram a viscosidade do meio dificultando a saída de água da argamassa para a superfície do tijolo, por isto a argila foi mantida constante tanto no sistema aluminoso quanto no sistema silicoaluminoso.

Quanto mais poroso o tijolo mais rápido ocorrerá a migração da água do sistema para o tijolo e menor será o tempo de retenção de água para uma mesma argamassa.

Pela análise dos dados dos itens a seguir podemos inferir que esta variável, tempo de retenção, não possui uma relação direta com a estocagem, se mantendo mais ou menos constante ao longo de todo o estudo, pois não foram observadas variações significativas ao longo dos 12 meses de estocagem. Exceto para a argamassa SiAl, P280mm, onde não foi possível adequar a trabalhabilidade após 30 dias sem aditivo, 60 dias com aditivos NaOH e 90 dias com CMC e NaOH., pois as argamassas já se encontravam endurecidas.

Serão detalhadas nos próximos itens as análises do tempo de retenção por grupo de argamassa, silicoaluminosa e aluminosa, com as respectivas penetrações de fabricação.

#### a) Argamassa silicoaluminosa - base chamote

Conforme pode ser observado na Figura 5.25 para as argamassas silicoaluminosas com consistência de 280mm de penetração nota-se uma queda do tempo de retenção de água após os primeiros dias de estocagem devido a perda de trabalhabilidade precoce desta, o que impediu a realização dos ensaios de tempo de retenção em idades superiores a 2 meses.

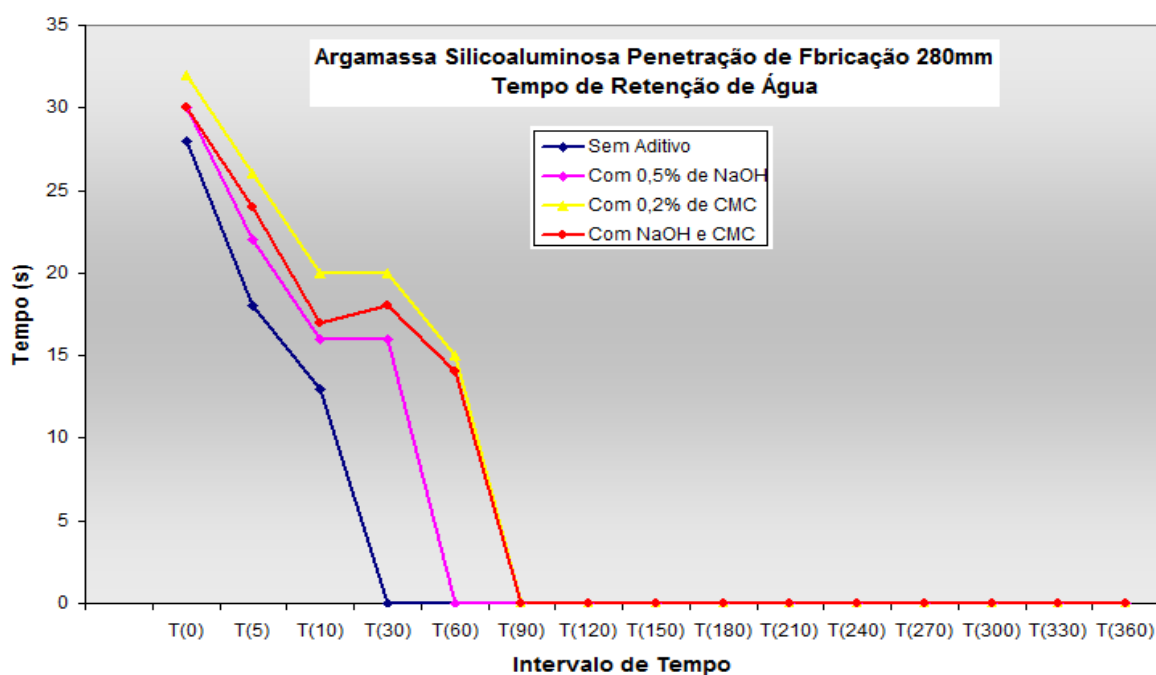


Figura 5.25: Variação do tempo de retenção para argamassa SiAl P280mm.

A perda de trabalhabilidade exibida na Figura 5.25 não foi observada para a argamassa de classe aluminosa de mesmo índice de penetração (P280mm) conforme demonstrado pela Figura 5.27, a qual exibe resultados da trabalhabilidade da argamassa de classe aluminosa com mesmo índice de penetração (P280mm).

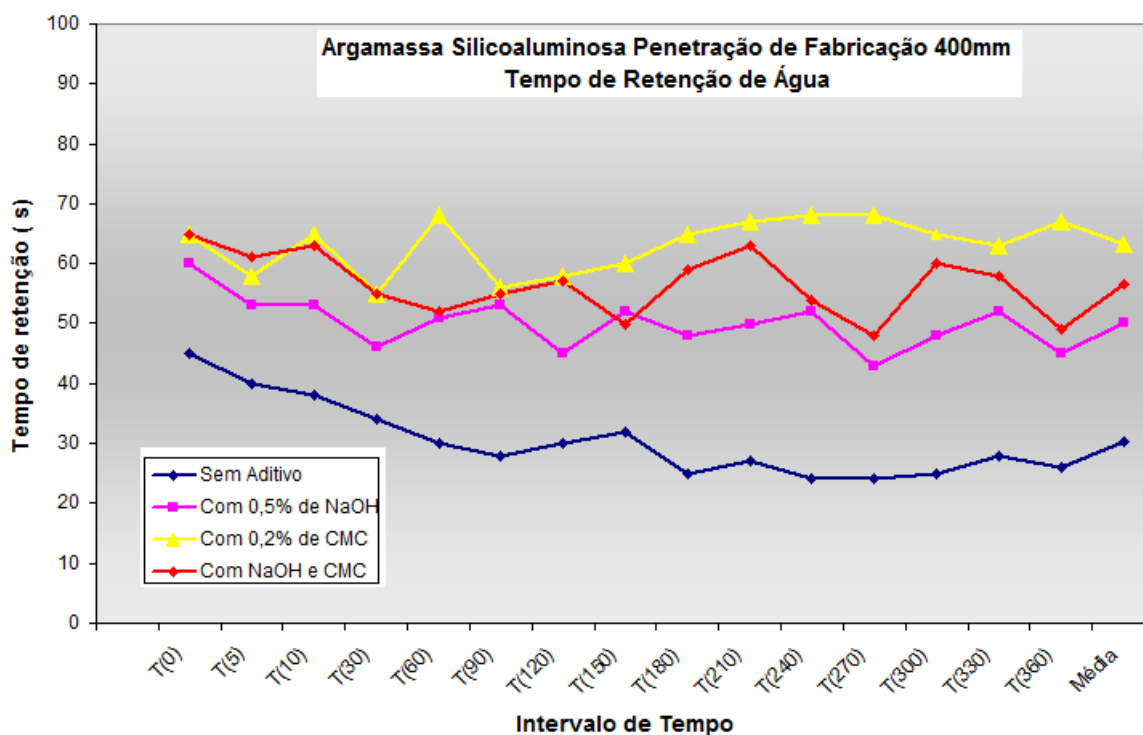


Figura 5.26: Variação do tempo de retenção de água para argamassa SiAl P400mm

A perda de trabalhabilidade da argamassa SiAl de penetração P400mm não exibiu queda tão forte quanto a de P280mm de mesma classe, mesmo sem aditivos que foi mais afetada durante a estocagem, Figura 5.26.

Como pode ser observado nas Figuras 5.27 e 5.28 exibidas na página 148, as demais argamassas da classe aluminosa, bloco 1 – P280mm e P400mm, não exibiram esta queda e as variações observadas deste parâmetro tempo de retenção não foram significativas, mantendo-se praticamente constante ao longo de todo o estudo.



Tabela 5.13: Variação do tempo de retenção de água da argamassa SiAl P280mm

ENSAIO TEMPO DE RETENÇÃO DE ÁGUA				
BLOCO 1 - Argamassa Silicoaluminosa Penetração 280 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	28	30	32	30
T <sub>(5)</sub>	18	22	26	24
T <sub>(10)</sub>	13	16	20	17
T <sub>(30)</sub>	NA	16	20	18
T <sub>(60)</sub>	NA	NA	15	14
T <sub>(90)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(120)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(150)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(180)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(210)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(240)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(270)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(300)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(330)</sub>	NA	NA	NA	NA
T <sub>(360)</sub>	NA	NA	NA	NA
Média	15,5	18,0	20,3	18,3
Desvio Padrão	2,5	2,8	3,9	3,6
Máximo	18	22	26	24
Mínimo	13	16	15	14

Pelas médias exibidas na tabela 5.13, até onde foi possível realizar o ensaio, devido às condições de reologia das argamassas, pode-se verificar uma pequena tendência de queda desta variável, tempo de tempo de retenção de água, para a argamassa SiAl de penetração 280mm.

Tabela 5.14: Variação do tempo de retenção de água da argamassa SiAl P400mm

ENSAIO TEMPO DE RETENÇÃO DE ÁGUA				
BLOCO 1 - Argamassa Silicoaluminosa Penetração 400 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	45	60	65	65
T <sub>(5)</sub>	40	53	58	61
T <sub>(10)</sub>	38	53	65	63
T <sub>(30)</sub>	34	46	55	55
T <sub>(60)</sub>	30	51	68	52
T <sub>(90)</sub>	28	53	56	55
T <sub>(120)</sub>	30	45	58	57
T <sub>(150)</sub>	32	52	60	50
T <sub>(180)</sub>	25	48	65	59
T <sub>(210)</sub>	27	50	67	63
T <sub>(240)</sub>	24	52	68	54
T <sub>(270)</sub>	24	43	68	48
T <sub>(300)</sub>	25	48	65	60
T <sub>(330)</sub>	28	52	63	58
T <sub>(360)</sub>	26	45	67	49
Média	30,4	50,1	63,2	56,6
Desvio Padrão	6,1	4,2	4,4	5,2
Máximo	45	60	68	65
Mínimo	24	43	55	48

Os dados constantes da tabela 5.14 mostram uma pequena tendência de queda dos resultados de tempo de retenção de água para a argamassa SiAl de penetração P400mm com a estocagem, mas com desvio padrão apresentado, não é possível confirmar estatisticamente tal tendência.

**b) Argamassa aluminosa - base alumina**

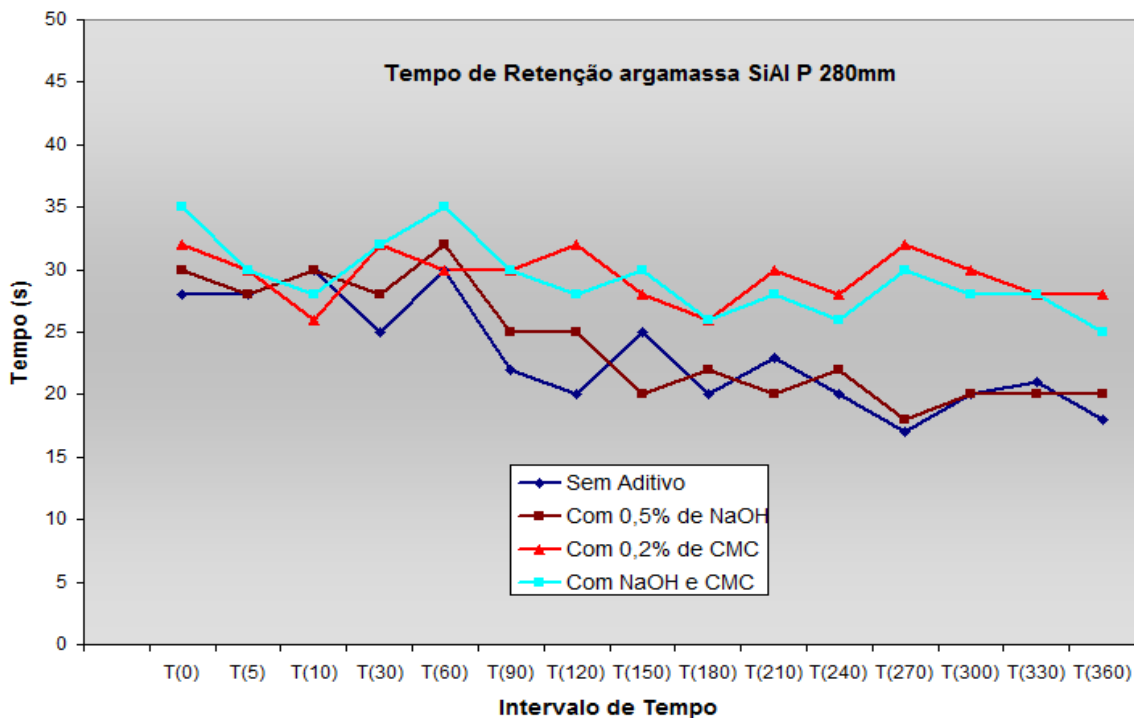


Figura 5.27: Variação do tempo de retenção argamassa aluminosa P280mm.

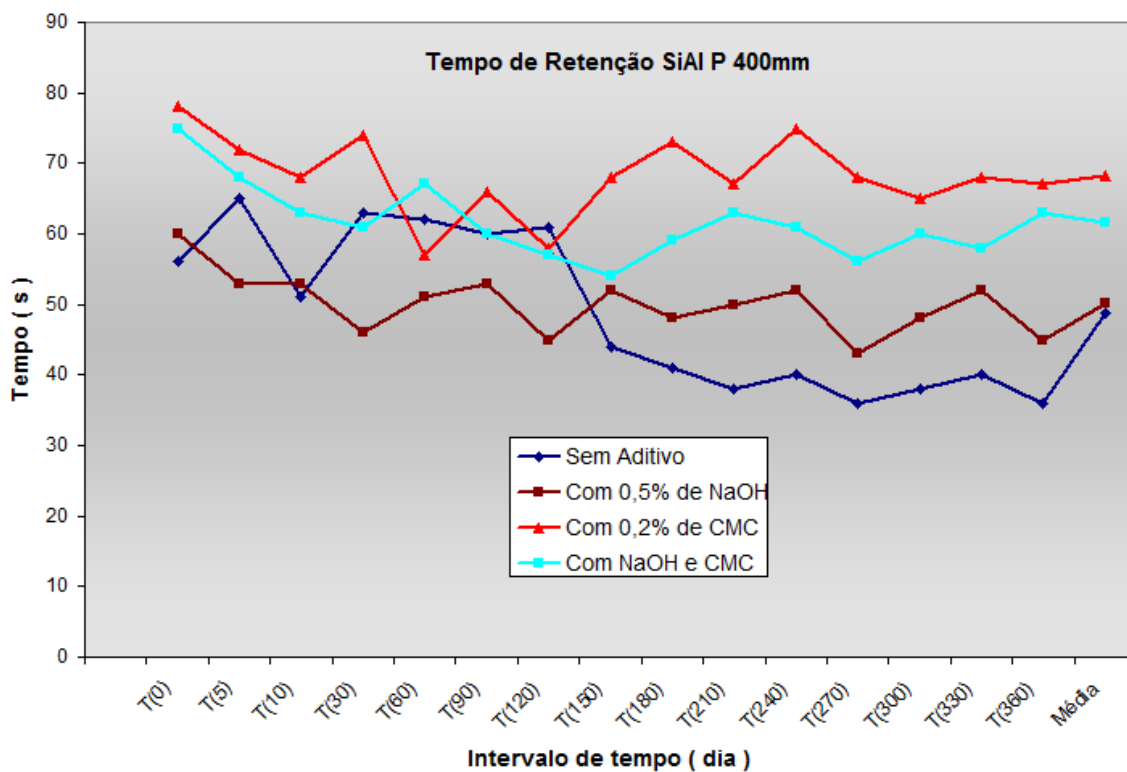


Figura 5.28: Variação do tempo de retenção para argamassa aluminosa P400mm.

Pela análise dos gráficos da figura 5.27 e da figura 5.28 não se pode afirmar para as argamassas refratárias aluminosas ligadas a silicato de sódio que ocorreram alterações significativas para o parâmetro tempo de retenção de água, ao longo do estudo.

Apesar dos erros inerentes a este método de medição, pode-se observar que tanto as argamassas silicoaluminosas quanto as aluminosas, onde foi adicionado o CMC, evidenciam uma tendência de elevação no tempo de retenção, ou seja, tornou-se mais difícil a perda de água do sistema por absorção capilar da superfície do tijolo, pois a CMC é uma macromolécula que altera a viscosidade do meio, tornando-o mais viscoso dificultando a adsorção capilar.

Não se pode afirmar que o tempo de retenção de água das argamassas refratárias úmidas ligadas a silicato de sódio foi afetado pela estocagem.

Observou-se também que as argamassas produzidas com maior quantidade de água de amassamento, portanto maior índice de penetração, exibiram maior tempo de retenção que as argamassas produzidas com menor quantidade de água, menor índice de penetração.

Tabela 5.15: Variação do tempo de retenção da água argamassa aluminosa P280mm

ENSAIO TEMPO DE RETENÇÃO DE ÁGUA				
BLOCO 0 - Argamassa Aluminosa e Penetração 280 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	28	30	32	35
T <sub>(5)</sub>	28	28	30	30
T <sub>(10)</sub>	30	30	26	28
T <sub>(30)</sub>	25	28	32	32
T <sub>(60)</sub>	30	32	30	35
T <sub>(90)</sub>	22	25	30	30
T <sub>(120)</sub>	20	25	32	28
T <sub>(150)</sub>	25	20	28	30
T <sub>(180)</sub>	20	22	26	26
T <sub>(210)</sub>	23	20	30	28
T <sub>(240)</sub>	20	22	28	26
T <sub>(270)</sub>	17	18	32	30
T <sub>(300)</sub>	20	20	30	28
T <sub>(330)</sub>	21	20	28	28
T <sub>(360)</sub>	18	20	28	25
<b>Média</b>	<b>22,79</b>	<b>23,57</b>	<b>29,29</b>	<b>28,86</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>4,074</b>	<b>4,271</b>	<b>1,943</b>	<b>2,503</b>
<b>Máximo</b>	<b>30</b>	<b>32</b>	<b>32</b>	<b>35</b>
<b>Mínimo</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>25</b>

Pelas médias dos tempos de retenção, em segundos, exibidas na tabela 5.15 mostram uma pequena tendência de queda do tempo de retenção de água para a argamassa aluminosa de penetração 280mm, mas com desvio padrão apresentado estatisticamente não se pode confirmar tal tendência.

Este tipo de ensaio é afetado tanto pela porosidade do tijolo como também pela sensibilidade do ensaísta.

Tabela 5.16: Variação do tempo de retenção de água da argamassa aluminosa P400mm

ENSAIO TEMPO DE RETENÇÃO DE ÁGUA				
BLOCO 1 - Argamassa Aluminosa e Penetração 400 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	56	60	78	75
T <sub>(5)</sub>	65	53	72	68
T <sub>(10)</sub>	51	53	68	63
T <sub>(30)</sub>	63	46	74	61
T <sub>(60)</sub>	62	51	57	67
T <sub>(90)</sub>	60	53	66	60
T <sub>(120)</sub>	61	45	58	57
T <sub>(150)</sub>	44	52	68	54
T <sub>(180)</sub>	41	48	73	59
T <sub>(210)</sub>	38	50	67	63
T <sub>(240)</sub>	40	52	75	61
T <sub>(270)</sub>	36	43	68	56
T <sub>(300)</sub>	38	48	65	60
T <sub>(330)</sub>	40	52	68	58
T <sub>(360)</sub>	36	45	67	63
<b>Média</b>	<b>48,73</b>	<b>50,07</b>	<b>68,27</b>	<b>61,67</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>10,860</b>	<b>4,187</b>	<b>5,543</b>	<b>5,108</b>
<b>Máximo</b>	<b>65</b>	<b>60</b>	<b>78</b>	<b>75</b>
<b>Mínimo</b>	<b>36</b>	<b>43</b>	<b>57</b>	<b>54</b>

Pelas médias dos resultados dos tempos de retenção, cuja unidade é segundos, exibidos na tabela 5.16, mesmo com desvio padrão elevado para o conjunto de dados, verifica-se que uma pequena tendência de queda no tempo de retenção de água para a argamassa aluminosa de penetração 400mm que contém o aditivo CMC em sua composição com a estocagem. A partir do intervalo de tempo T<sub>(180)</sub> esta tendência tornou-se mais nítida.

### 5.10 – Análises da Força Ligante

Este ensaio nos fornece a idéia da força de coesão das argamassas, pois indica a força máxima no momento de sua ruptura. Para tanto, torna-se necessário o correto posicionamento do CP sob o êmbolo da máquina de compressão, para não se retratar o momento fletor , majorando o resultado.

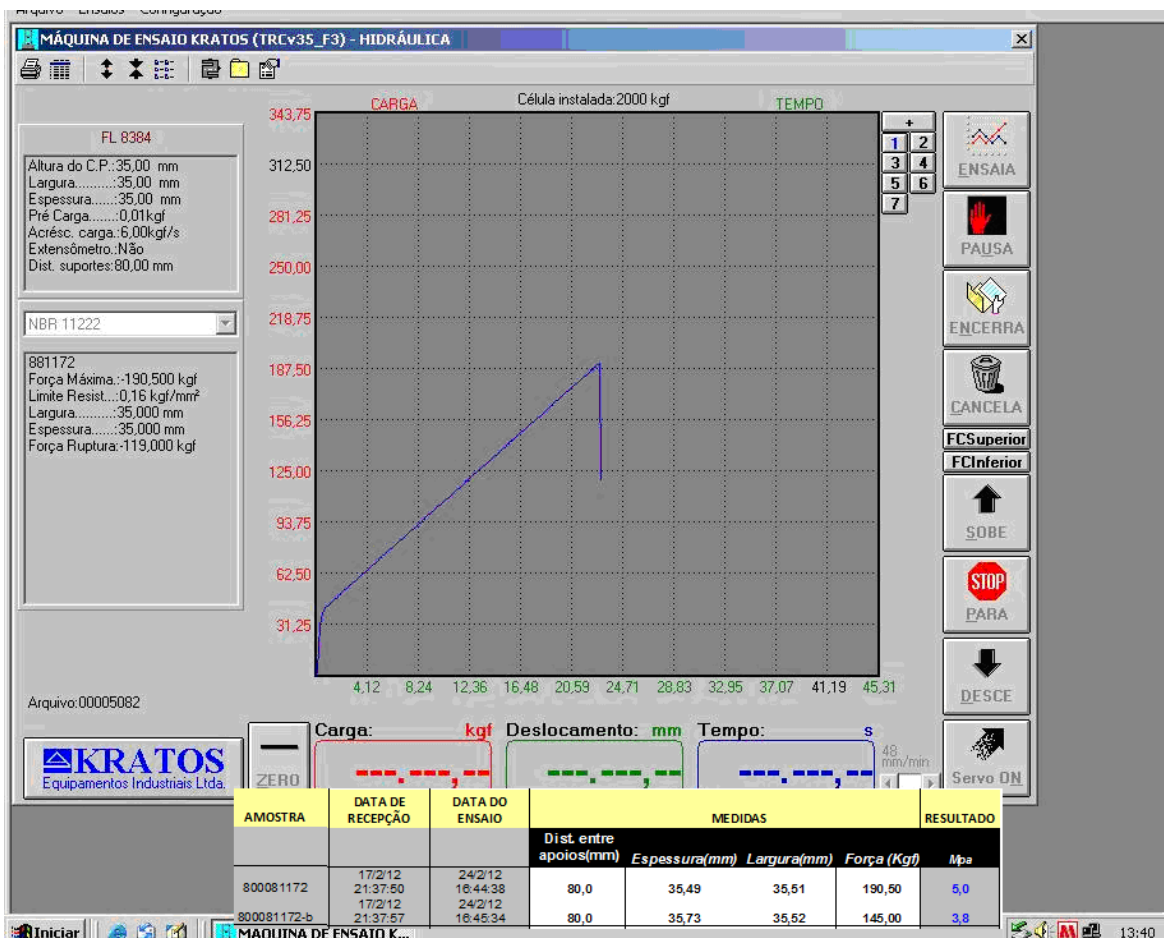


Figura 5.29: Forma de apresentação de resultado na máquina Kratos.

O resultado ilustrativo representado pela Figura 5.29 é de uma amostra da argamassa silicoaluminosa, base chamote após secagem a 110°Cx24h. Os resultados para cada ensaio são expressos em MPa os quais são relativos à média de três determinações.

Observa-se ainda nesta Figura 5.29 que deste ensaio são possíveis retirar informações sobre a identificação da amostra, norma empregada para a realização do ensaio, velocidade

de aplicação da carga, força máxima aplicada. Os dados de força máxima, espessura, largura e distância entre apoios são inseridos em uma planilha de Excel, a qual continha a fórmula padrão para realização do cálculo dos resultados, os quais são expressos em MPa.

Normalmente os resultados expressos são relativos a média de três CPs. Neste caso específico da Figura 5.29, a média apresentada de 4,4MPa se refere a média de 2 CP's, pois um deles foi descartado antes da realização do ensaio, após observar pequenas trincas no mesmo. Para a amostra 800081172 o resultado foi 5,0MPa e para a amostra 800081172-b o resultado foi 3,8MPa, para expressar o resultado final normalmente foi retirada a média dos CP's utilizados no ensaio.

Nas páginas seguintes encontram-se as tabelas 5.17 a 5.20 contendo todos os dados dos ensaios de FL realizados a cada intervalo de tempo, para cada um dos experimentos.

#### **a) Análises de força ligante após 110°Cx24h – Argamassa aluminosa**

O ensaio de força ligante após secagem a 110°C retrata a resistência de ligação para argamassas após secagem a 110°Cx24h.



Figura 5.30: CP de argamassa e tijolo SiAl rompido fora da junta de ligação.

A Figura 5.30 retrata o rompimento de um CP seco a 110°Cx24h rompido fora da junta, isto provoca um aumento na força máxima de ruptura, mascarando o resultado de resistência real da argamassa. Como o ensaio é destrutivo, nestes casos os ensaístas devem informar o ocorrido ao responsável pela validação dos ensaios, para que se desconsidere tal valor.



Como pode ser observado, de uma maneira geral, nas tabelas e nas figuras a seguir, a força ligante para argamassas refratárias aluminosa úmidas ligadas a bissilicato de sódio não evidenciaram alterações significativas deste parâmetro durante o período da estocagem.

Tabela 5.17: Resultados de FL após 110°Cx24h de argamassa aluminosa P280mm

ENSAIO FORÇA LIGANTE após secagem 110°C x24h (MPa)				
BLOCO 0 - Argamassa aluminosa - Penetração 280 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T(0)	4,3	5,2	4,7	3,9
T(5)	5,4	6,3	3,2	5,1
T(10)	3,3	4,7	5,1	3,0
T(30)	4,2	5,1	4,9	3,8
T(60)	3,5	3,9	4,1	5,2
T(90)	3,9	5,6	5,7	5,4
T(120)	5,2	5,1	4,2	3,9
T(150)	4,3	3,3	5,3	4,6
T(180)	3,6	6,1	3,9	5,0
T(210)	4,7	4,3	5,1	4,3
T(240)	5,1	4,8	4,6	3,4
T(270)	4,8	5,4	3,8	4,7
T(300)	6,4	5,7	4,3	5,9
T(330)	5,9	4,5	5,0	6,1
T(360)	6,1	5,5	4,8	4,4
Média	4,7	5,0	4,6	4,6
Desvio Padrão	0,9	0,8	0,6	0,9
Máximo	6,4	6,3	5,7	6,1
Mínimo	3,3	3,3	3,2	3,0

A tabela 5.17 evidencia estabilidade dos resultados de FL em todo o período estudado. As variações destes resultados são consideradas normais dentro dos valores históricos para este tipo de argamassa, pois variações desta magnitude são inerentes ao sistema de preparação e rompimento dos CPs.

Tabela 5.18: Resultados de FL após 110°Cx24h de argamassa aluminosa P400mm

ENSAIO FORÇA LIGANTE após secagem 110°C x24h (MPa)				
BLOCO 1 - Argamassa aluminosa - Penetração 400 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	4,0	5,6	6,0	5,1
T <sub>(5)</sub>	4,3	5,3	3,2	6,7
T <sub>(10)</sub>	5,8	7,1	6,3	3,7
T <sub>(30)</sub>	3,9	4,8	6,9	3,3
T <sub>(60)</sub>	21,8	4,3	5,6	4,7
T <sub>(90)</sub>	6,1	5,7	3,9	3,2
T <sub>(120)</sub>	3,9	4,2	3,3	3,1
T <sub>(150)</sub>	4,3	5,9	3,7	5,3
T <sub>(180)</sub>	5,1	5,4	6,2	5,2
T <sub>(210)</sub>	4,3	6,5	3,1	4,7
T <sub>(240)</sub>	3,2	4,7	3,9	3,4
T <sub>(270)</sub>	5,9	3,6	6,5	6,0
T <sub>(300)</sub>	6,2	5,3	4,7	3,1
T <sub>(330)</sub>	4,5	4,9	3,8	4,9
T <sub>(360)</sub>	4,3	5,8	5,3	5,1
Média	5,8	5,3	4,8	4,5
Desvio Padrão	4,4	0,9	1,3	1,1
Máximo	21,8	7,1	6,9	6,7
Mínimo	3,2	3,6	3,1	3,1

Observa-se na tabela 5.18 que ocorreu para argamassa sem aditivo no intervalo T<sub>(60)</sub> um valor muito elevado para a força ligante. Isto ocorreu devido à ruptura do corpo de prova ter rompido na parte do CP pertencente ao tijolo refratário, com isto o resultado representa o momento fletor e não a força de ligação.

Demais resultados também evidenciaram a estabilidade dos resultados de FL em todo o período estudado.

Tabela 5.19: Resultados de FL após 1400°Cx5h de argamassa aluminosa P280mm

ENSAIO FORÇA LIGANTE após queima 1400°Cx5h (MPa)				
BLOCO 0 - Argamassa aluminosa Penetração 280 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T(0)	7,5	8,5	6,7	5,9
T(5)	4,5	6,4	6,2	8,3
T(10)	5,3	7,7	8,1	6,1
T(30)	6,7	7,9	6,7	7,5
T(60)	4,8	8,1	7,5	6,8
T(90)	8,2	4,1	6,3	5,1
T(120)	6,9	5,7	4,5	6,7
T(150)	7,4	6,3	4,3	7,4
T(180)	5,7	8,7	6,1	4,9
T(210)	5,4	5,9	4,7	6,8
T(240)	6,1	6,2	7,2	6,5
T(270)	7,7	5,1	8,1	7,3
T(300)	6,8	5,4	5,4	4,9
T(330)	5,7	7,5	5,7	5,2
T(360)	7,1	6,3	6,3	5,5
Média	6,4	6,7	6,3	6,3
Desvio Padrão	1,1	1,3	1,2	1,0
Máximo	8,2	8,7	8,1	8,3
Mínimo	4,5	4,1	4,3	4,9

A tabela 5.19 evidencia estabilidade dos resultados de FL em todo o período estudado. As variações dos resultados são consideradas normais, dentro dos valores históricos para este tipo de argamassa, pois variações desta amplitude são inerentes ao sistema de preparação e rompimento dos CPs.

Tabela 5.20: Resultados de FL após 1400°Cx5h de argamassa aluminosa P400mm

ENSAIO FORÇA LIGANTE após queima 1400°Cx5h (MPa)				
BLOCO 1 - Argamassa aluminosa Penetração 400 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	6,6	7,2	7,6	6,1
T <sub>(5)</sub>	7,2	9,3	8,7	6,4
T <sub>(10)</sub>	8,1	8,5	6,3	7,2
T <sub>(30)</sub>	7,5	5,7	6,3	5,1
T <sub>(60)</sub>	6,6	6,3	5,7	6,5
T <sub>(90)</sub>	5,2	7,3	8,1	7,0
T <sub>(120)</sub>	5,7	6,4	7,3	5,3
T <sub>(150)</sub>	8,4	9,1	5,7	6,5
T <sub>(180)</sub>	5,3	5,8	5,1	7,2
T <sub>(210)</sub>	6,5	5,3	7,5	6,5
T <sub>(240)</sub>	4,9	7,4	5,8	5,3
T <sub>(270)</sub>	6,1	6,9	6,7	7,3
T <sub>(300)</sub>	5,8	7,2	5,3	4,7
T <sub>(330)</sub>	5,3	7,6	5,1	5,1
T <sub>(360)</sub>	6,2	6,7	7,3	5,8
Média	6,4	7,1	6,6	6,1
Desvio Padrão	1,0	1,1	1,1	0,8
Máximo	8,4	9,3	8,7	7,3
Mínimo	4,9	5,3	5,1	4,7

A tabela 5.20 evidencia estabilidade dos resultados de FL em todo o período estudado. As variações de resultados observadas são consideradas normais, dentro dos valores históricos para este tipo de argamassa, pois sua dispersão é inerente ao método de preparação e rompimento dos CPs.

As figuras 5.31 a 5.34 são oriundas dos dados das tabelas 5.17 a 5.20 e representam graficamente as variações destes com o tempo de estocagem, ficando mais evidente os pontos de anormalidade do ensaio, onde a ruptura ocorreu nos CP dos tijolos e não na junta de ligação.

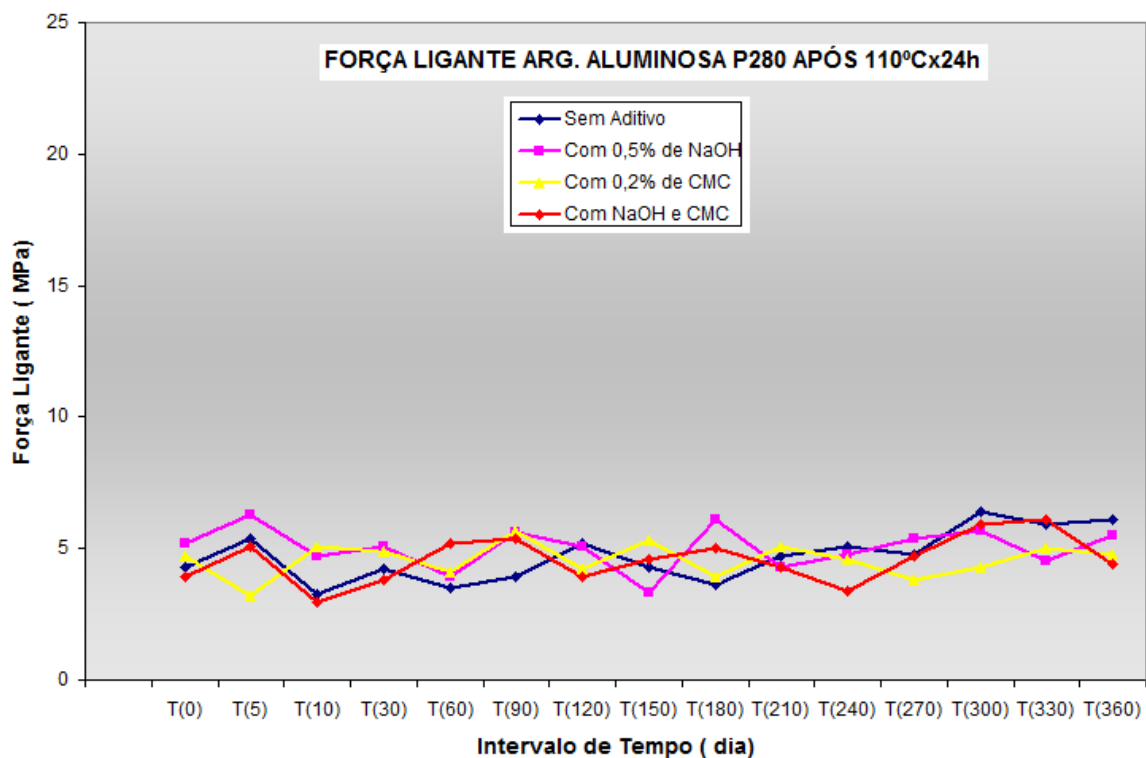


Figura 5.31: Gráfico de FL após 110°Cx24h argamassa aluminosa P280mm.

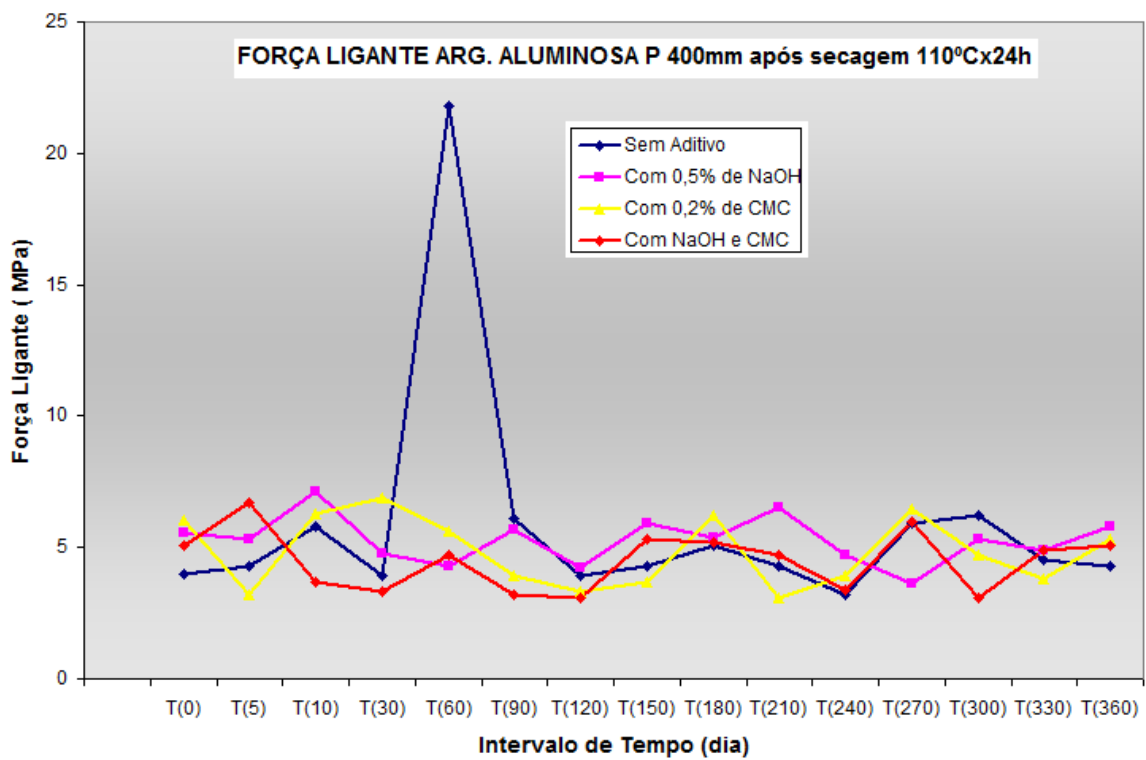


Figura 5.32: Gráfico de FL após 110°Cx24h argamassa aluminosa P400mm.

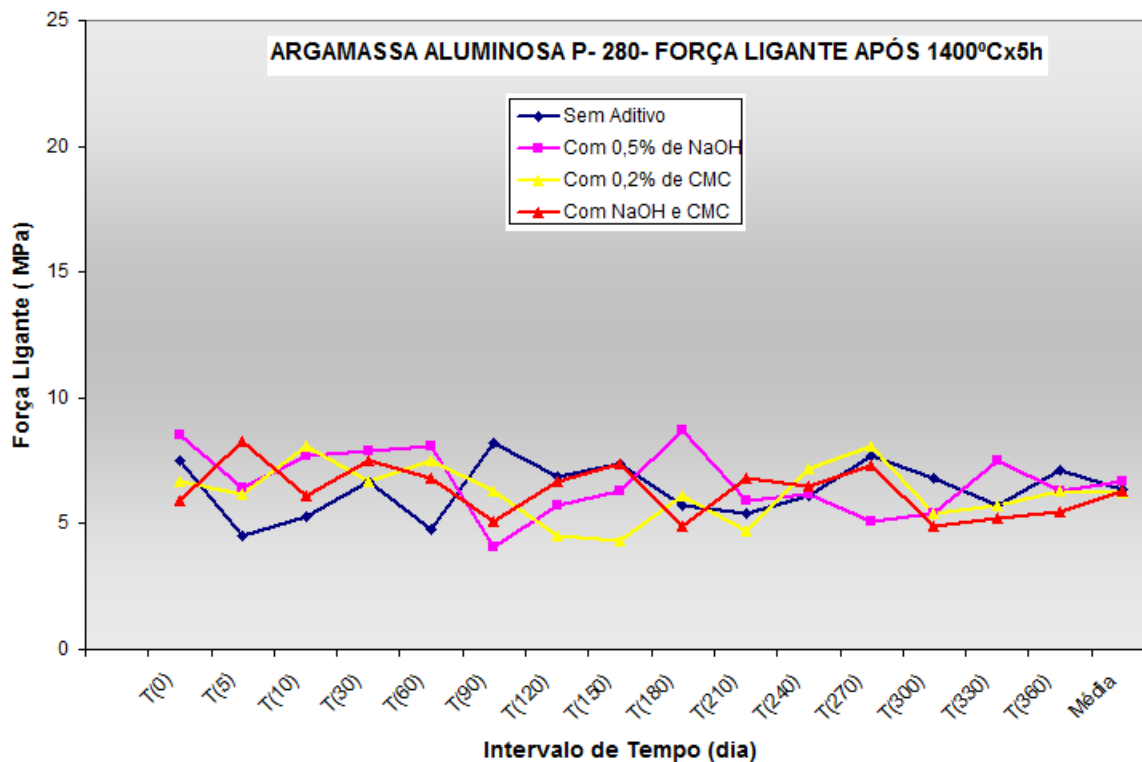


Figura 5.33: Gráfico de FL após 110°Cx24h argamassa aluminosa P280mm.

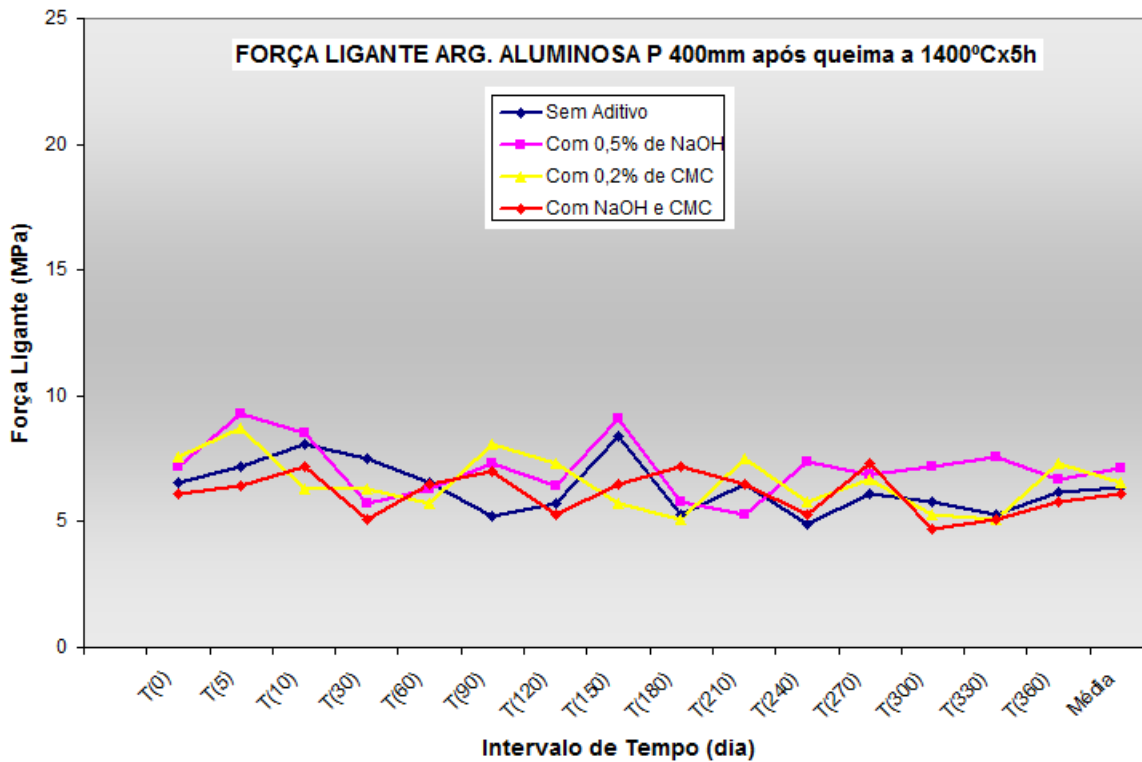


Figura 5.34: Gráfico de FL após 110°Cx24h argamassa aluminosa P400mm.

**b) Análises da Força Ligante após 110°Cx24h – Argamassa silicoaluminosa**

Tabela 5.21: Resultados FL após 110°Cx24h de argamassa silicoaluminosa P280mm

ENSAIO FORÇA LIGANTE (MPa) após secagem a 110°Cx24h				
BLOCO 0 - Argamassa Silicoaluminosa Penetração 280 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T(0)	4,4	5,8	3,8	4,1
T(5)	5,7	7,2	2,9	7,6
T(10)	3,3	6,8	6,4	3,0
T(30)	4,7	5,5	3,8	2,9
T(60)	NA	3,9	5,7	4,6
T(90)	NA	NA	4,2	4,5
T(120)	NA	NA	NA	NA
T(150)	NA	NA	NA	NA
T(180)	NA	NA	NA	NA
T(210)	NA	NA	NA	NA
T(240)	NA	NA	NA	NA
T(270)	NA	NA	NA	NA
T(300)	NA	NA	NA	NA
T(330)	NA	NA	NA	NA
T(360)	NA	NA	NA	NA
Média	4,5	5,9	4,5	4,4
Desvio Padrão	0,9	1,2	1,2	1,6
Máximo	5,7	7,2	6,4	7,6
Mínimo	3,3	3,9	2,9	2,9

Analisando os dados da tabela 5.21, até onde foi possível preparar os CPs devido ao endurecimento da argamassa, não podemos afirmar que a força ligante das argamassas SiAl de penetração 280mm sofreram alterações significativas ao longo deste estudo, ficando próximas às médias históricas das argamassas SiAl ligadas à bissilicato de sódio.

Tabela 5. 22: Resultados da FL após 110°x24h de argamassa silicoaluminosa P400mm

ENSAIO FORÇA LIGANTE(MPa) após secagem a 110°Cx24h				
BLOCO 1 - Argamassa Silicoaluminosa Penetração 400 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T <sub>(0)</sub>	3,8	4,8	5,3	3,1
T <sub>(5)</sub>	2,3	2,5	3,2	6,3
T <sub>(10)</sub>	5,4	6,4	6,1	4,5
T <sub>(30)</sub>	3,2	4,5	5,2	3,0
T <sub>(60)</sub>	16,7	5,4	6,3	3,9
T <sub>(90)</sub>	3,7	4,9	4,3	7,1
T <sub>(120)</sub>	4,9	6,1	4,4	5,9
T <sub>(150)</sub>	3,3	2,9	5,5	3,9
T <sub>(180)</sub>	5,1	4,7	6,3	3,6
T <sub>(210)</sub>	6,1	3,9	4,3	5,7
T <sub>(240)</sub>	4,5	6,5	5,3	2,8
T <sub>(270)</sub>	4,8	5,8	4,9	4,9
T <sub>(300)</sub>	3,1	4,4	5,4	4,7
T <sub>(330)</sub>	6,2	5,8	4,8	6,1
T <sub>(360)</sub>	4,1	5,7	4,9	3,6
Média	4,4	5,0	5,1	4,6
Desvio Padrão	3,3	1,2	0,8	1,3
Máximo	16,7	6,5	6,3	7,1
Mínimo	2,3	2,5	3,2	2,8

Observa-se na tabela 5.22 que ocorreu também para argamassa sem aditivo no intervalo T<sub>(60)</sub> um valor muito elevado para a força ligante. Isto ocorreu devido à ruptura do corpo de prova ter sido na parte do CP pertencente ao tijolo refratário, com isto representa o momento fletor e não a força de ligação, como já explicado na tabela 5.16.

Não se pode afirmar que houve variação significativa nos resultados de FL em todo o período estudado, pois as variações dos resultados da tabela 5.22 são consideradas normais, dentro dos valores históricos para este tipo de argamassa, sendo advindas do sistema de preparação e rompimento dos CPs.



Tabela 5. 23: Resultados da FL após 1400°Cx5h de argamassa silicoaluminosa P280mm

ENSAIO FORÇA LIGANTE (MPa) Após Queima 1400°Cx5h				
BLOCO 0 - Argamassa Silicoaluminosa e Penetração 280 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T(0)	5,4	4,8	6,3	7,9
T(5)	6,7	7,6	8,2	5,4
T(10)	4,3	7,1	4,9	7,0
T(30)	5,9	5,5	6,2	4,5
T(60)	NA	8,1	4,7	6,2
T(90)	NA	NA	5,4	3,9
T(120)	NA	NA	NA	NA
T(150)	NA	NA	NA	NA
T(180)	NA	NA	NA	NA
T(210)	NA	NA	NA	NA
T(240)	NA	NA	NA	NA
T(270)	NA	NA	NA	NA
T(300)	NA	NA	NA	NA
T(330)	NA	NA	NA	NA
T(360)	NA	NA	NA	NA
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
Média	5,6	6,6	6,0	5,8
Desvio Padrão	0,9	1,3	1,2	1,4
Máximo	6,7	8,1	8,2	7,9
Mínimo	4,3	4,8	4,7	3,9

Analisando os dados da tabela 5.23, até onde foi possível preparar os CPs devido ao endurecimento da mesma, não se pode afirmar que a FL após queima a 1440°Cx5h, das argamassas SiAl de penetração 280mm, sofreram alterações significativas ao longo deste estudo.

As variações destes resultados evidenciados na tabela 5.23 são consideradas normais, dentro dos valores históricos para este tipo de argamassa, sendo advindas do sistema de preparação e rompimento dos respectivos CPs.

Tabela 5. 24: Resultados da FL após 1400°Cx5h de argamassa silicoaluminosa P400mm

ENSAIO FORÇA LIGANTE (MPa) Após Queima 1400°Cx5h				
BLOCO 1 - Argamassa Silicoaluminosa e Penetração 400 mm				
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
T(0)	4,0	5,6	6,0	5,1
T(5)	6,5	5,3	7,1	4,9
T(10)	7,9	4,8	3,9	3,5
T(30)	6,7	8,2	7,5	9,0
T(60)	8,4	3,7	5,9	4,5
T(90)	5,9	6,7	3,8	4,5
T(120)	7,5	7,3	4,9	7,1
T(150)	5,1	5,3	7,2	5,7
T(180)	6,7	4,9	6,2	6,9
T(210)	5,7	7,6	7,9	8,3
T(240)	4,2	3,9	8,5	5,2
T(270)	8,1	8,8	6,5	4,9
T(300)	5,3	7,2	7,2	6,3
T(330)	7,0	6,2	5,7	7,5
T(360)	7,6	7,9	8,4	5,7
Experimento / Intervalo	Sem Aditivo	Com 0,5% de NaOH	Com 0,2% de CMC	Com NaOH e CMC
Média	6,4	6,2	6,4	5,9
Desvio Padrão	1,3	1,5	1,4	1,5
Máximo	8,4	8,8	8,5	9,0
Mínimo	4,0	3,7	3,8	3,5

A tabela 5.24 evidencia estabilidade dos resultados de FL em todo o período estudado. As variações apresentadas para estes resultados são consideradas normais, dentro dos valores históricos para este tipo de argamassa, pois são inerentes ao sistema de preparação e rompimento dos respectivos CPs.

As figuras 5.35 a 5.38 são oriundas dos dados das tabelas 5.21 a 5.24 e representam graficamente as variações destes ensaios de FL com o tempo de estocagem.

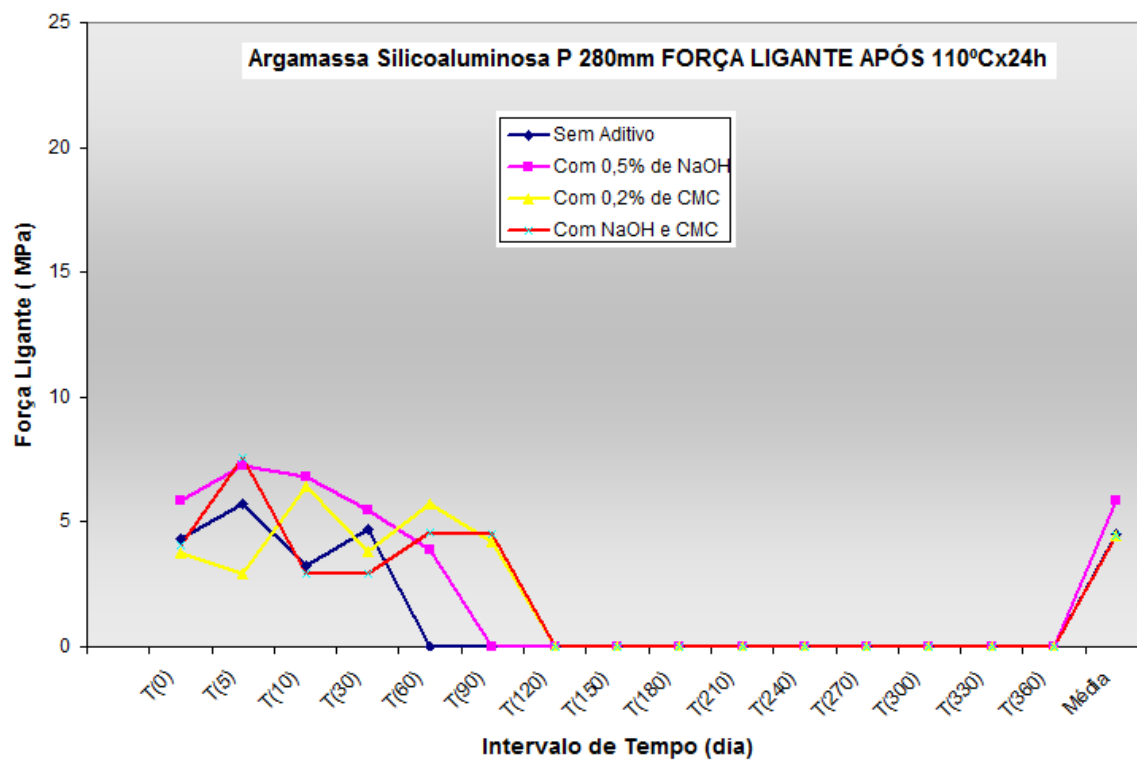


Figura 5.35: Resultados de FL argamassa SiAl P280mm após 110°Cx24h.

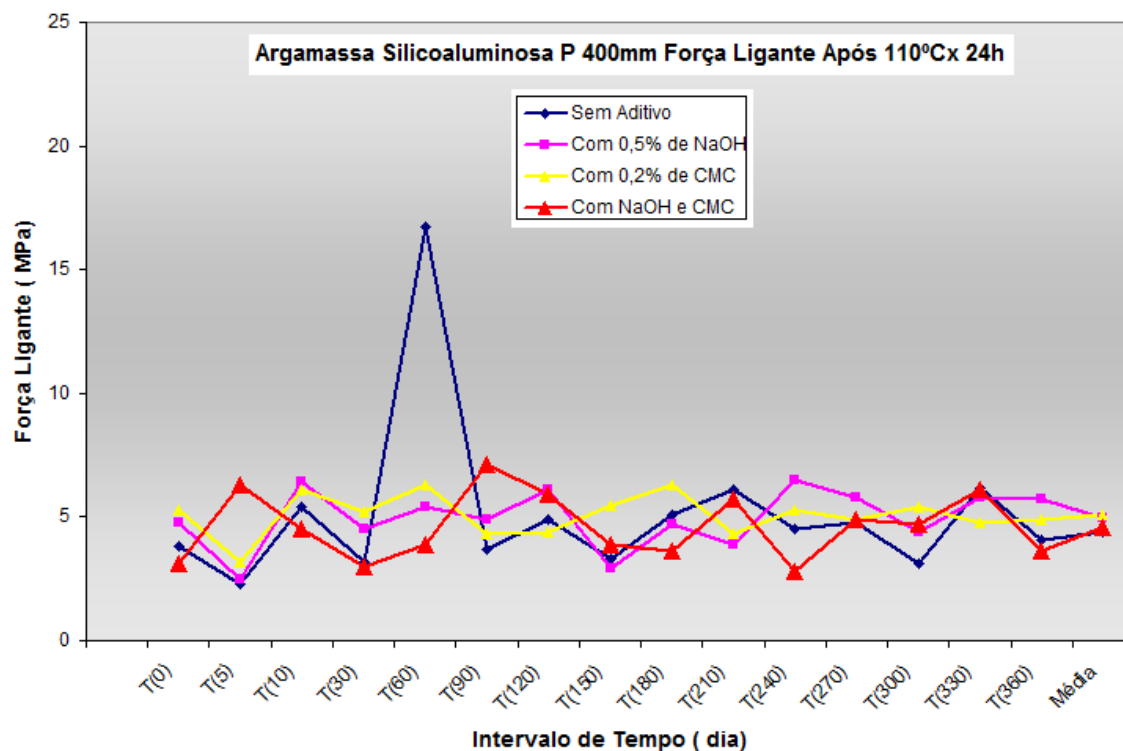


Figura 5.36: Resultados de FL argamassa SiAl P400mm após 110°Cx24h.

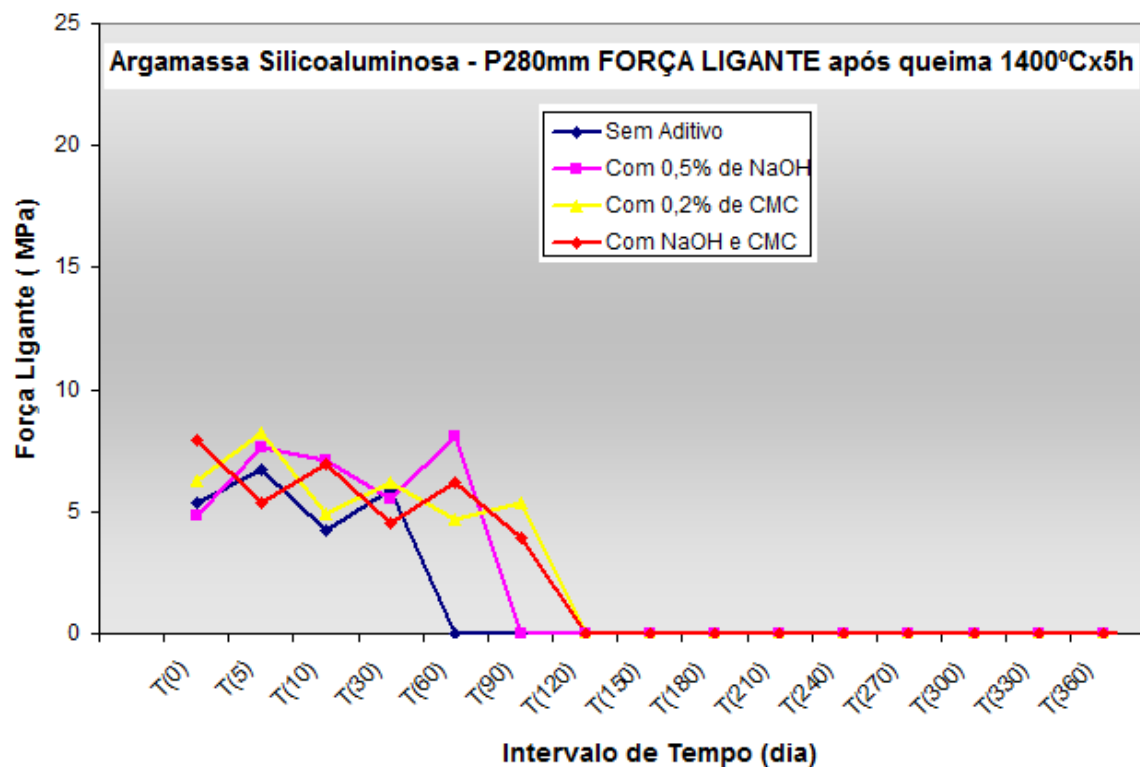


Figura 5.37: Resultados de FL argamassa SiAl P280mm após 1400°Cx5h.

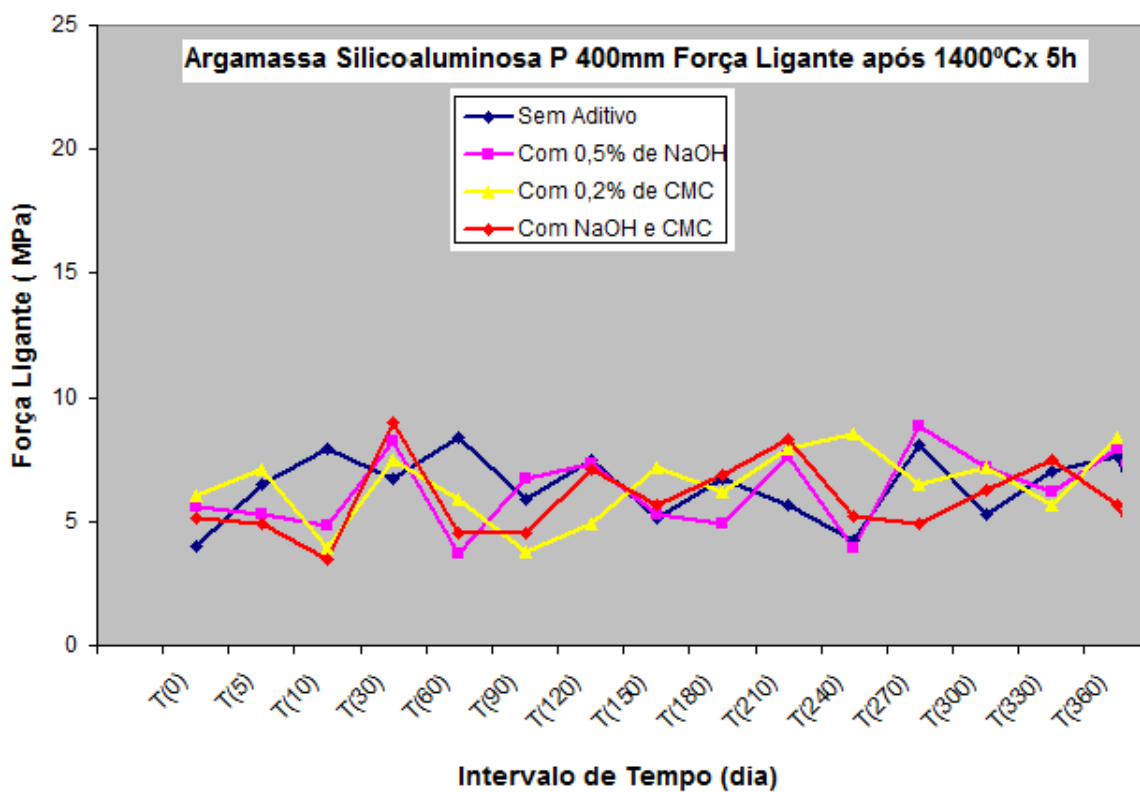


Figura 5.38: Resultados de FL argamassa SiAl P 400mm após 1400°Cx5h.

Conforme evidenciado nas Figuras 5.35 e 5.37, não foi possível realizar ensaios de força ligante após 30 dias para o lote de argamassa silicoaluminosa produzida a base de chamote com penetração 280mm, sem nenhum tipo de aditivo, pois o mesmo endureceu e não teve condições de condições de preparar os corpos de prova.

O mesmo ocorreu nos experimentos para argamassas SiAl de P280mm, com aditivo NaOH após 60 dias, e após 90 dias com CMC e com ambos os aditivos, NaOH e CMC, não sendo possível a realização de ensaios de FL neste casos.

Analisando de uma maneira geral os resultados dos ensaios de FL para as duas classes de argamassas estudadas, tanto após secagem quanto após queima, não se pode afirmar que os resultados após queima a 1400°Cx5h foram maiores que os resultados após secagem a 110°Cx 24h, devido ao elevado desvio padrão encontrado entre os resultados das amostras, entretanto nota-se uma tendência em se obter resultados superiores de força ligante após o tratamento térmico 1400°Cx5h.

Esta tendência pode ser advinda da maior profundidade de difusão do íon sódio dentro dos CP's após queima a 1400°Cx5h, a ser comentado mais especificamente no tópico de microanálises de interface com auxílio do MEV.

## 5.11- Análises da superfície e interface argamassa/tijolo refratário

### 5.11.1- Análise macroscópica

Pode ser observado nas figuras 5.39 e 5.40, retiradas com uma câmera digital, que a maioria dos CP's tanto das argamassas silicoaluminosas quanto aluminosas exibiram parte das argamassas aderidas em suas superfícies, evidenciando um bom posicionamento dos CP's sob o êmbolo da máquina de flexão, no momento da realização do ensaio e que realmente foi medido a força de ligação e não o momento fletor da junta de ligação. Este fenômeno foi observado na maioria dos CP's rompidos após secagem a 110°Cx24h e queimados à 1400°C x 5h.

Na figura 5.40 observa-se alteração na coloração da argamassa silicoaluminosa após queima a 1400°Cx5h. Esta variação de tonalidade da cor é normal e evidencia ocorrência de reações químicas durante o processo de queima, gerando novas fases cerâmicas.



Figura 5.39: Imagem de topo da superfície de um CP SiAl após 110°Cx24h.



Figura 5.40: Imagem de topo da superfície de um CP SiAl após 1400°Cx5h.

### 5.11.2 – Análise com auxílio de lupa estereoscópica

Nestas primeiras observações da superfície de corte das interfaces remanescentes, realizadas sob um aumento de 16 vezes com a lupa estereoscópica, nota-se, para ambos os casos, a mudança na coloração das argamassas após o tratamento térmico de secagem a 110°Cx24h e após a queima a temperatura 1400°Cx5h, em atmosfera oxidante.

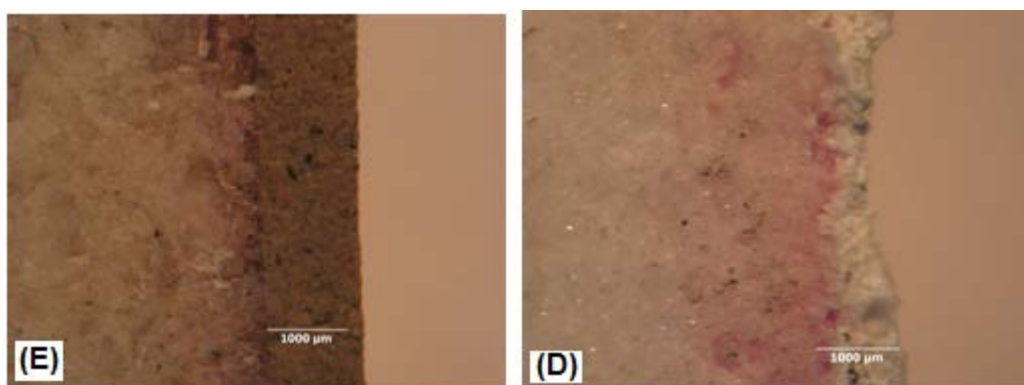


Figura 5.41: Interface sistema aluminoso após secagem (E) e após queima (D)

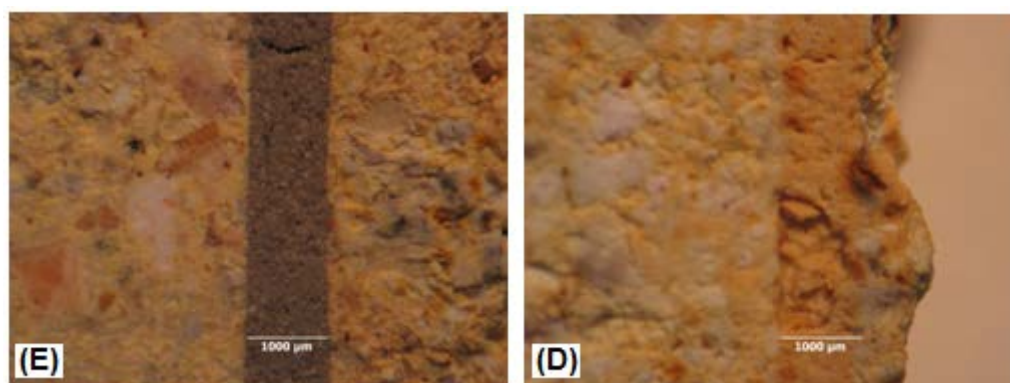


Figura 5.42: Interface sistema SiAl após secagem (E) e após queima (D)

Nota-se que após queima tanto para o sistema SiAl, figura 5.41, quanto para o sistema aluminoso, Figura 5.42, que a coloração das argamassas se assemelham muito à dos respectivos tijolos, pois em ambos os casos a base dos constituintes das argamassas e tijolos, são as mesmas, chamote e alumina.



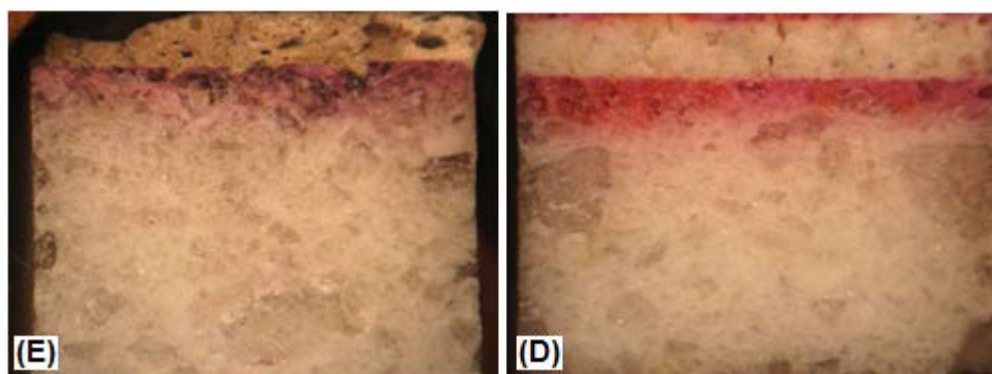


Figura 5.43 - Imagem de topo sistema aluminoso após secagem (E) e queima (D).

Torna-se mais evidente nesta Figura 5.43 do sistema aluminoso, a existência da reação álcali-agregado na superfície de contato, tanto após secagem, quanto após queima aprofundando-se até aproximadamente 1,5mm em relação à superfície.

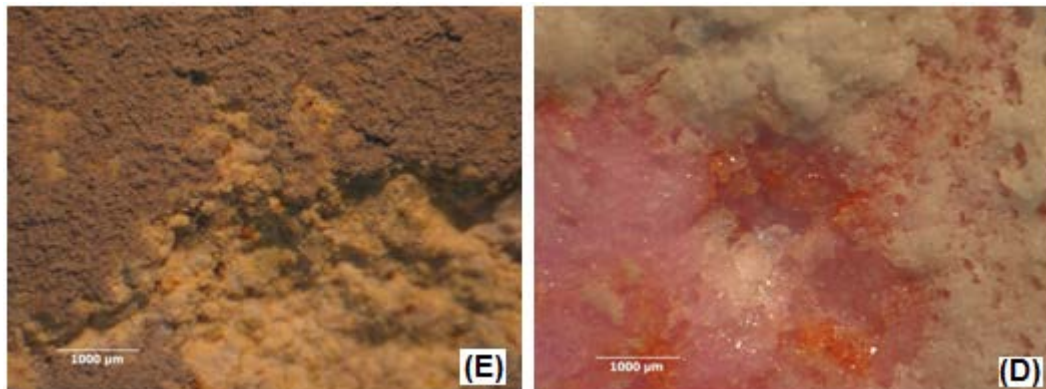


Figura 5.44 - Imagem da superfície de topo argamassa/tijolo após ensaio FL.

Pode ser observado nestas imagens de superfície de topo entre a argamassa e tijolo refratário, após ensaio de força ligante, fragmentos remanescentes, evidenciando tanto a presença de argamassa aderida à superfície do corpo de prova do tijolo refratário quanto de grãos sendo arrancados da superfície do mesmo, após a realização do ensaio de força ligante de corpos de prova após secagem a 110°Cx24h, Figura 5.44 (E) e após queima a 1400°Cx5h Figura 5.44(D), em atmosfera oxidante.



Estas evidências são características de corpos de prova que foram corretamente preparados e ensaiados adequadamente para evidenciar a força ligante e não o momento fletor da força aplicada para rompimento.

Visando conhecer com maior profundidade particularidades das MPs e os mecanismos inerentes às interfaces argamassa/tijolo foi realizado estudo com o auxílio do microscópio ótico cujos resultados são apresentados no item 5.11.3, a seguir.

### 5.11.3 – Análise microestrutural com auxílio do microscópio ótico

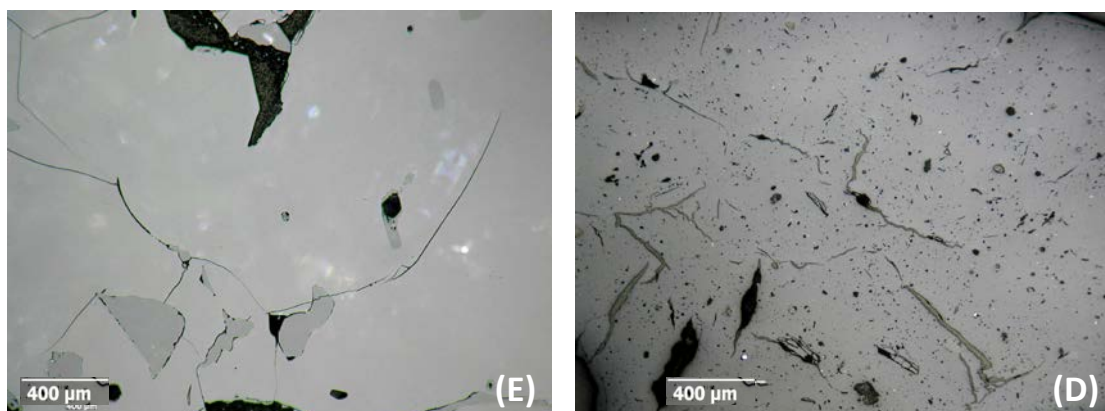


Figura 5.45: Imagem microscópio ótico aumento 50x, AEB (E) e Chamote (D).

Na figura 5.45, nota-se a diferença dos poros presentes nos grãos de alumina eletrofundida branca e dos poros presentes nos grãos de chamote. Enquanto nos grãos de alumina os poros são maiores e aparecem em menor quantidade, nos grãos de chamote são menores e aparecem em maior quantidade.

Estas imagens ajudam a elucidar um dos mecanismos que podem ter provocado a mudança reológica significativa evidenciada pela medida da penetração das argamassas silicoaluminosas, principalmente nos primeiros 30 dias de fabricação e que continuam, de forma menos acentuada, mesmo quando são adicionados agentes capazes de modificar a viscosidade do sistema, como o CMC.

Como pode ser verificado no item 5.9.1 de estudo da variação da penetração deste trabalho, para uma mesma quantidade de água no mesmo sistema (sem aditivos) verificou-se que a queda do valor da medida de penetração foi mais significativa para argamassas silicoaluminosas que para as aluminosas indicando que a absorção de água do sistema foi maior para as argamassas silicoaluminosas que para as aluminosas provavelmente devido às diferenças de forma, tamanho e quantidade presentes nestes grãos.

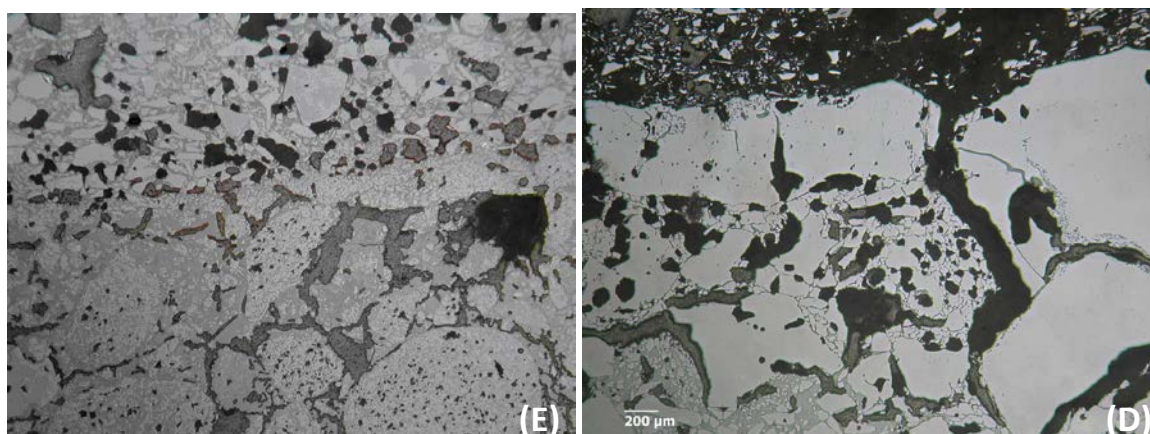


Figura 5.46: Imagem de interface dos sistemas SiAl(E) e Alum(D) após secagem a 110°Cx24h.

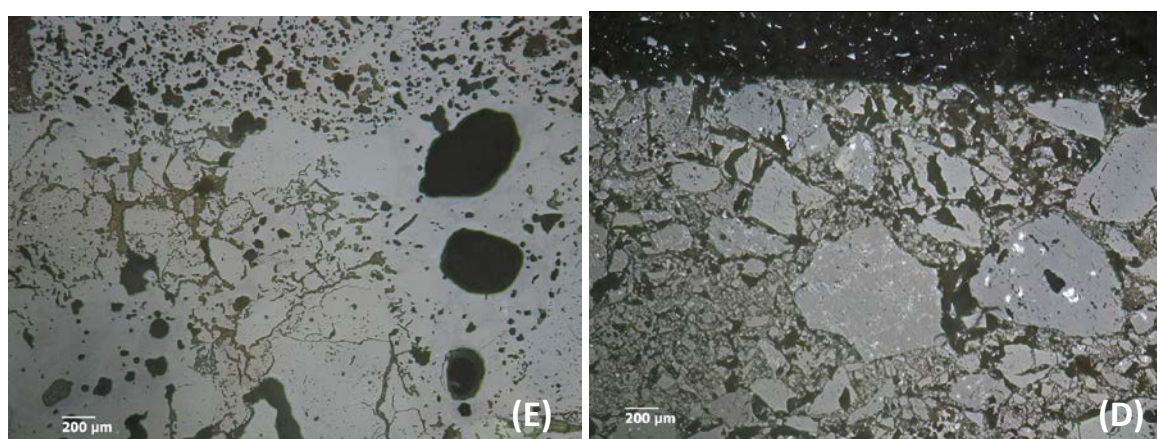


Figura 5.47: Imagem interface dos sistemas SiAl(E) e Alum(D) após queima a 1400°Cx5h.

Observa-se na figura 5.46, que foi obtida com aumento de 50x, restos de argamassa se propagando, penetrando para dentro dos CPs dos tijolos refratários, após secagem até aproximadamente 2mm da interface. Esta penetração ocorreu tanto para argamassa silicoaluminosa quanto para aluminosa, tanto para temperaturas após secagem a 110°C por 24h quanto após queima a 1400°C durante 5h, figura 5.47.

Visando conhecer melhor os mecanismos da interface argamassa/tijolo refratário foram realizadas pesquisas do íon sódio difundido na matriz refratária para tentar determinar a profundidade de penetração do íon sódio dentro do CP do tijolo as quais serão apresentadas mais detalhadamente no item a seguir sobre estudo microestrutural das interfaces com auxílio do MEV.

#### 5.11.4 Análise microestrutural com auxílio do MEV

Foram realizadas imagens de elétrons retroespalhados das interfaces argamassa/tijolo refratário, através de microscopia de varredura de feixe de elétrons (MEV), utilizando o equipamento do CPqD da MRSA, Field Emission Gun Scanning Electron Microscope marca Jeol, modelo JSM-7500F Marca com EDS marca Noran System 7, acoplado.

Estas análises tiveram como finalidade confirmar a penetração da argamassa para dentro do CP observada através do microscópio ótico. Para tanto, foram realizadas pesquisas do constituinte sódio, presente nas argamassas SiAl e aluminosas, dentro da microestrutura dos tijolos refratários ALUKOR 50 contendo  $\text{Na}_2\text{O} \sim 0,11\%$  e KOR 90  $\sim 0,31\%$ , em vários níveis de profundidade, pois a presença do íon sódio não é comum em proporções significativas nos tijolos refratários estudados.

As pesquisas da profundidade de difusão do íon sódio das argamassas silicoaluminosa e aluminosa após secagem a  $110^\circ\text{C} \times 24\text{h}$  e após queima a  $1400^\circ\text{C} \times 5\text{h}$  foram realizadas por análises químicas de áreas, lineares e /ou pontuais por EDS.

Nesse estudo, objetivou-se, além da análise geral da interface do material, um melhor conhecimento sobre a difusão do sódio dentro do refratário, a fim de verificar até que nível de profundidade do tijolo haveria presença de um constituinte da argamassa, o sódio.

Nas análises microestruturais das amostras das interfaces, tanto dos sistemas aluminosos quanto silicoaluminosos, foram detectadas, após secagem, a presença de sódio até aproximadamente 3,0mm abaixo da interface argamassa/tijolo e após tratamento térmico a  $1400^\circ\text{C} \times 5\text{h}$  em até aproximadamente 4,5mm abaixo da superfície.

Não se pode afirmar que existe diferença na profundidade de difusão do íon sódio entre as argamassas de classe aluminosas e silicoaluminosas para dentro dos respectivos tijolos após cada um dos tratamentos térmicos realizados, pois para cada uma das respectivas temperaturas foram detectados presença de íons sódio em profundidades semelhantes, tanto nos CP's da argamassa de classe aluminosa quanto para os de classe silicoaluminosa.

Entretanto, pode-se afirmar que a difusão do íon sódio para dentro do corpo de prova foi de maior profundidade após o tratamento térmico de queima a 1400°Cx5h que após secagem a 110°Cx24h, tanto para o sistema aluminoso quanto para o sistema silicoaluminoso.

As Figuras 5.48 a 5.60, a seguir, representam microestruturas de amostras das interfaces do sistema tijolo/argamassa SiAl e Al tratados a temperaturas de secagem e queima, obtidas por MEV elétrons retroespalhados;

São exibidos resultados das análises químicas pontuais, lineares e de área das imagens das microestruturas obtidas pelo MEV além dos respectivos espectros de EDS para cada uma.

A análise química da Figura 5.48 é relativa a microrregião representada pela fotografia.

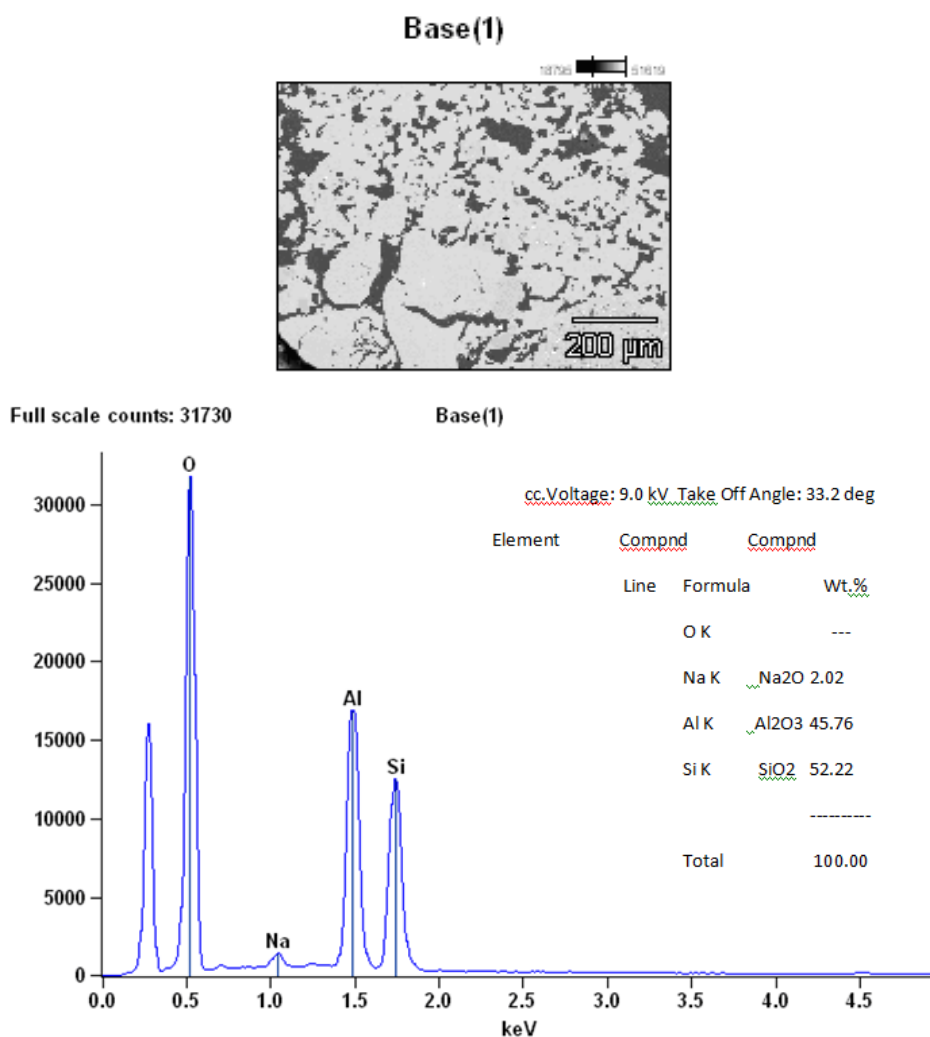


Figura 5.48: Microanálise de área da interface argamassa/tijolo SiAl, após queima a 1400°Cx5h, aumento 100x.

Apesar de ser uma microanálise pontual, foi verificado que ocorreram concentrações de sódio maiores ou menores em regiões específicas dos CP's independentes da profundidade, mas sempre próximas a alguma microrregião de maior porosidade, aparentemente, que funcionava como uma espécie de hospedeiro.

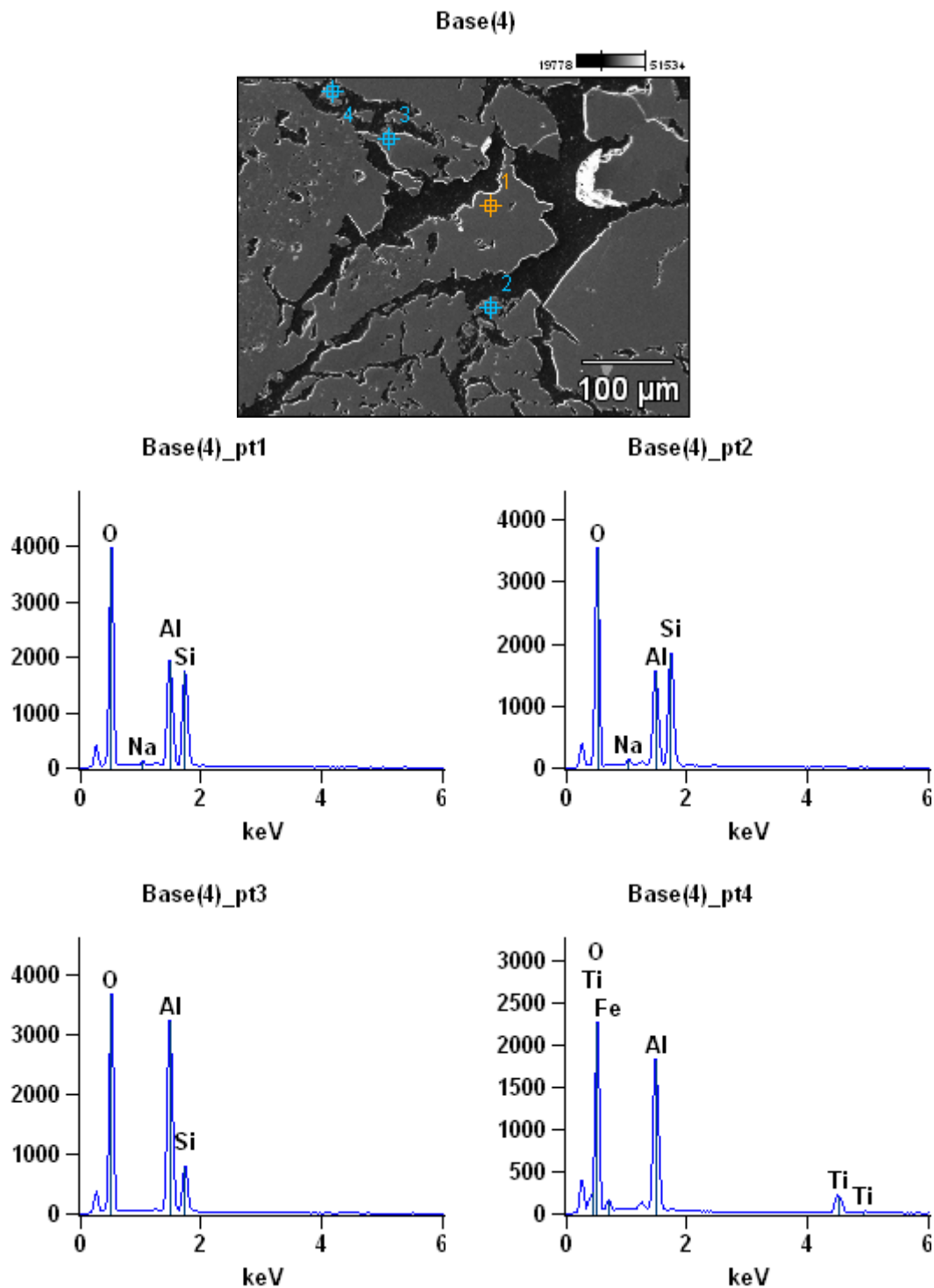
A análise química de área, Figura 5.48, indica que tanto a argamassa quanto o tijolo são silicoaluminosos; assim, a presença de sódio é proveniente da argamassa SiAl que utiliza bissilicato de sódio como ligante.

Pode-se observar também na Figura 5.48, as microfendas e porosidades por onde o íon sódio permeia adentrando nos CPs dos respectivos tijolos refratários.

Não ter encontrado evidências de sódio nos pontos 3 e 4 da figura 5.49, pode ser um indicativo que o mesmo necessita de algum hospedeiro para se fixar, aumentando sua concentração em determinadas microrregiões.

Ter encontrado sódio no ponto 1, grão de chamote, indica também que o íon sódio não necessita de caminhos preferenciais para se difundir, mesmo que estes caminhos facilitem sua disseminação.

A microanálise do ponto pt4, da figura 5.49, evidencia a existência de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  em níveis elevados para tijolos refratários, que a princípio não deveriam ser encontrados, pois são contaminantes dos refratários diminuindo sua refratariedade.



	<i>Na2O</i>	<i>Al2O3</i>	<i>SiO2</i>	<i>TiO2</i>	<i>Fe2O3</i>
<i>Base(4)_pt1</i>	0.00	1.11	42.18	56.70	
<i>Base(4)_pt2</i>	0.00	1.40	34.40	64.20	
<i>Base(4)_pt3</i>	0.00	72.34	27.66		
<i>Base(4)_pt4</i>	0.00	40.61		47.24	12.16

Figura 5.49: Microanálise pontuais da interface argamassa/tijolo SiAl, após queima a 1400°Cx5h, aumento 200x.

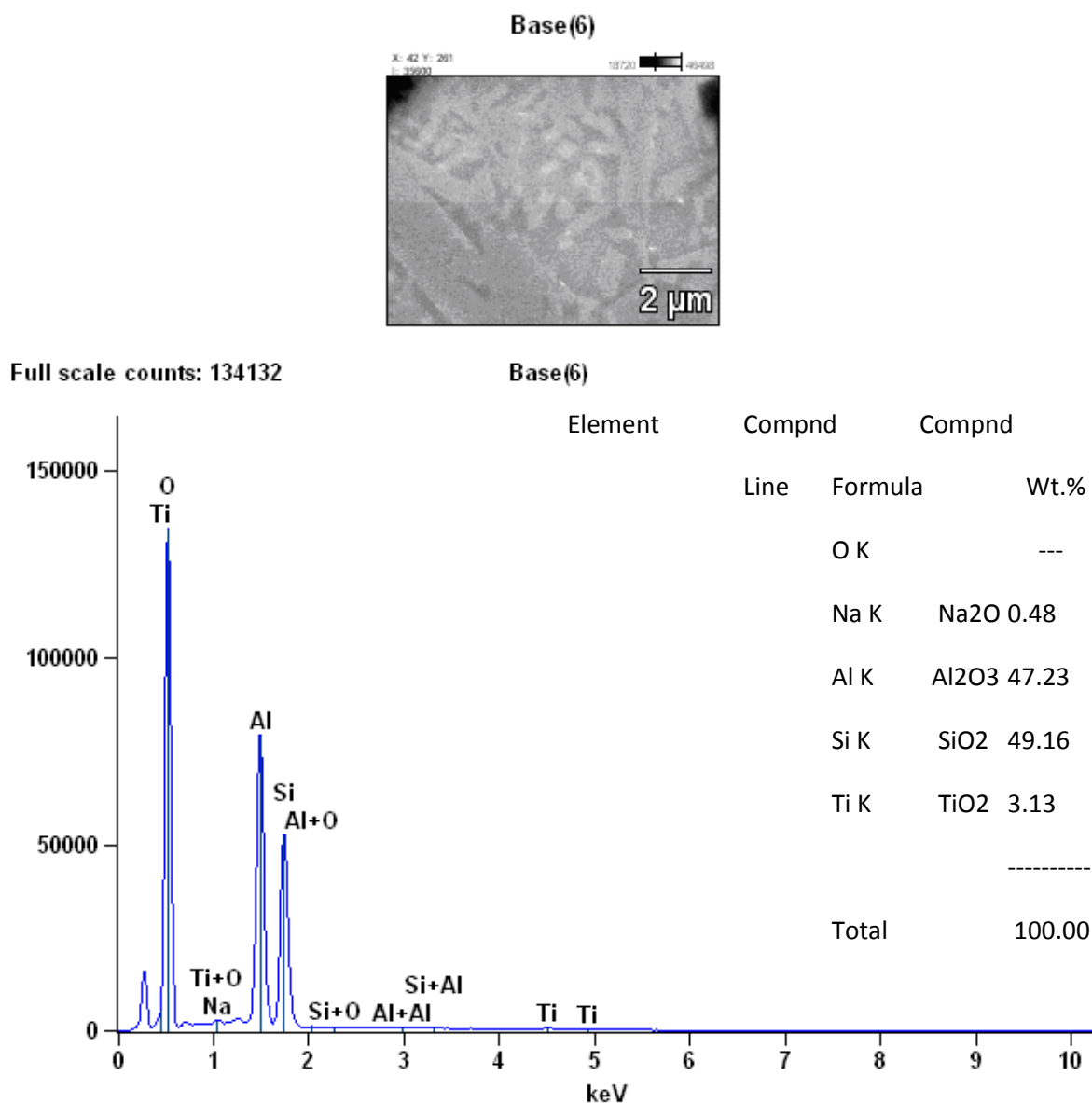
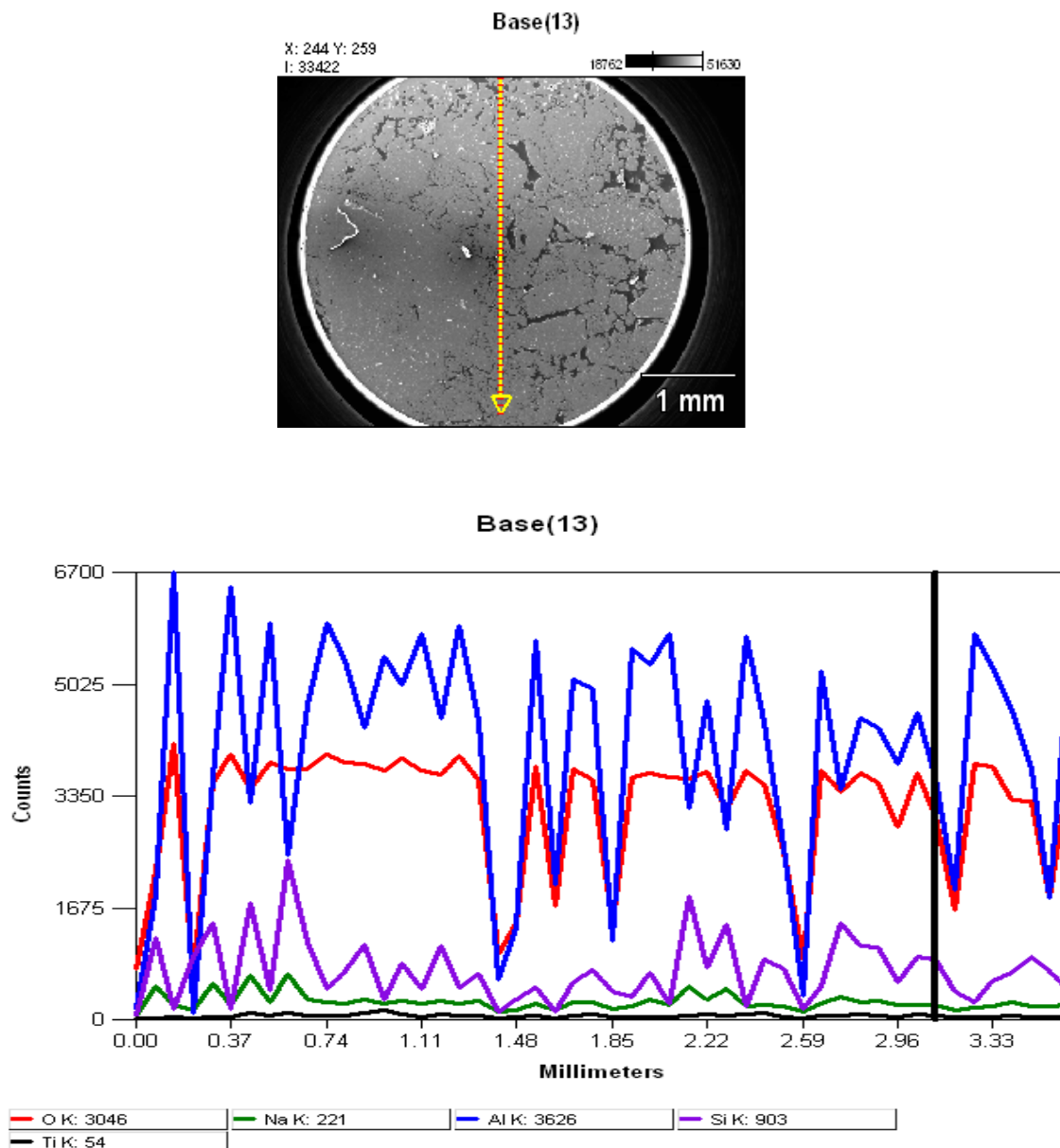


Figura 5.50: Microanálise de área de maior microporosidade situada a 3mm de profundidade da interface de uma amostra SiAl, após queima 1400°Cx5h, aumento 1000x.

A fotomicrografia, Figura 5.50, revela mulita com bastante fase vítrea, aparentemente imitando um emaranhado de microporos intercomunicantes, onde esperava-se encontrar uma concentração maior de sódio proveniente da argamassa; como o teor de sódio nesta microrregião foi apenas um pouco superior ao teor médio de chamote rosa, não se pode afirmar que este seja pertencente à matriz SiAl ou advindo da argamassa, necessitando prosseguir a pesquisa do mesmo em profundidades ainda maiores, chegando a 4,5mm, de uma das extremidades do CP com o objetivo de se encontrar teores significativos de sódio que comprovassem sua migração.



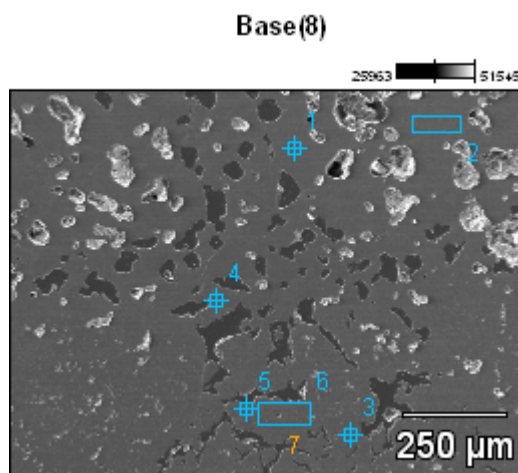


	<i>Na2O</i>	<i>Al2O3</i>	<i>SiO2</i>	<i>TiO2</i>	<i>Fe2O3</i>
<b>Base(13)t1</b>	0.00	1.13	63.69	35.18	

Figura 5.51: Imagem e microanálises linear desde a interface argamassa/tijolo até a extremidade da amostra, sistema SiAl, após queima 1400°Cx5h.

Como pode ser observado na figura 5.51, indícios da presença de sódio se fizeram presentes em maior ou menor concentração em vários pontos ao longo da amostra. Então, foi realizada uma nova pesquisa a partir dos 3,0mm de profundidade até a outra extremidade, a cerca de 4,5 mm da interface e também foram encontrados indícios de sódio, onde se conclui que o sódio se difundiu por toda amostra, indo à profundidades além dos 4,5mm estudados.

A figura 5.52 é de uma de argamassa SiAl após queima a 1400°Cx5h. A escala linear mostra que a análise iniciou-se em 3,0mm indo até 4,5mm abaixo da interface, indicando a disseminação do íon sódio por toda a amostra.



		<i>Na2O</i>	<i>Al2O3</i>	<i>SiO2</i>	<i>TiO2</i>
<i>Base(8)_pt1</i>	0.00		100.00		
<i>Base(8)_pt2</i>	0.00	5.12	72.38	22.50	
<i>Base(8)_pt3</i>	0.00		96.50	3.50	
<i>Base(8)_pt4</i>	0.00	5.96	42.43	48.99	2.62
<i>Base(8)_pt5</i>	0.00	2.58	56.64	37.66	3.11
<i>Base(8)_pt6</i>	0.00	2.85	68.54	24.45	4.16
<i>Base(8)_pt7</i>	0.00	1.27	68.58	25.51	4.64

Figura 5.52: Imagem e microanálises pontuais e de área situada aproximadamente entre 3,5 a 4,5mm de profundidade da interface de uma amostra do sistema aluminoso, após queima 1400°Cx5h.

Na tentativa de elucidar os mecanismos de dispersão mapeou-se uma área maior, conforme resultados da Figura 5.52. Nesta área encontrou-se uma diversidade de resultados os quais evidenciam não só a presença do íon sódio em concentrações consideráveis, como também o baixo teor de alumina com elevação dos teores de  $SiO_2$  e  $TiO_2$  indicando a presença de argilomineral, constituinte comum das argamassas e não comum à matriz do tijolo aluminoso KOR 90 utilizado para retirada dos CP's.

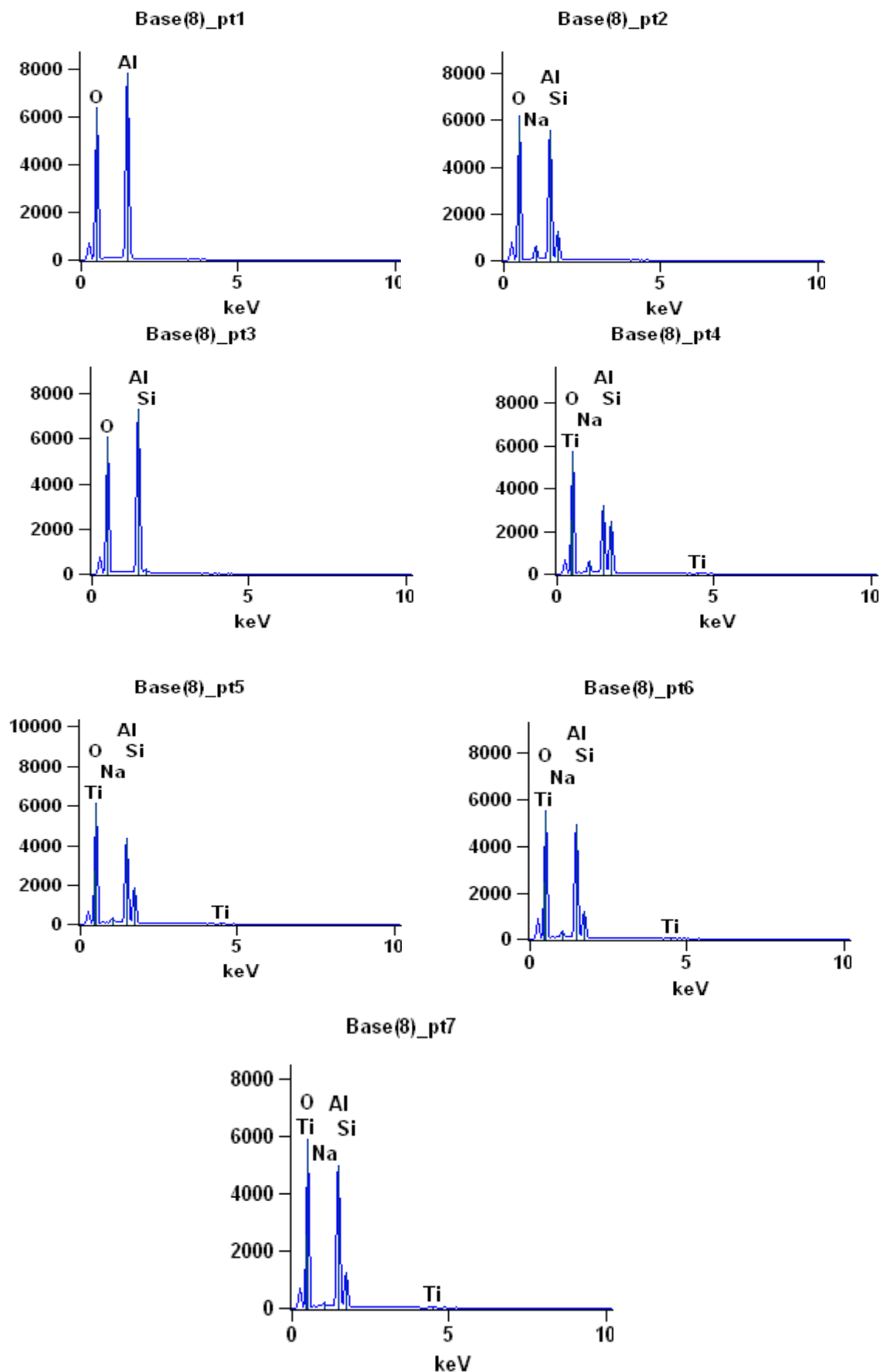
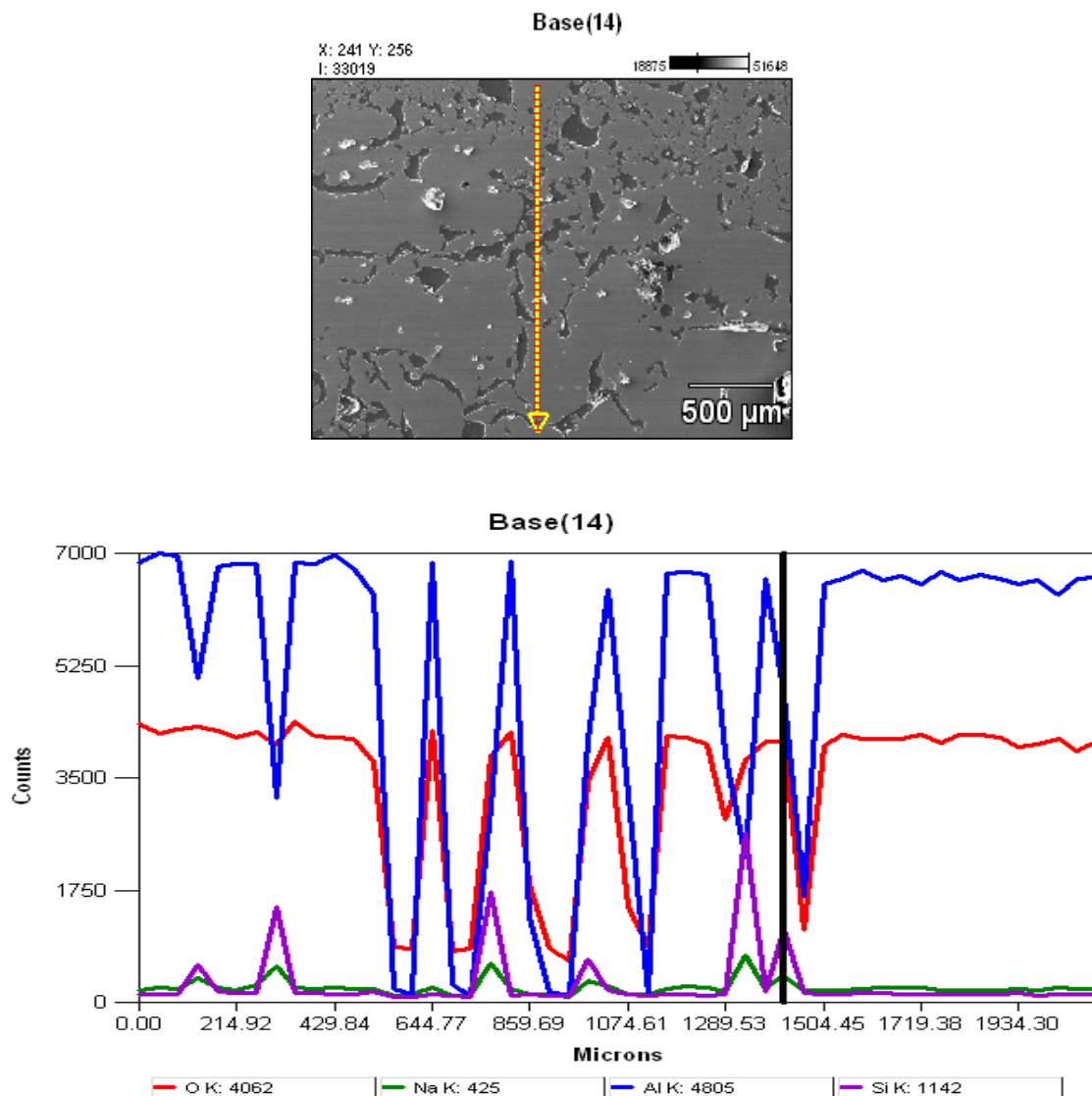


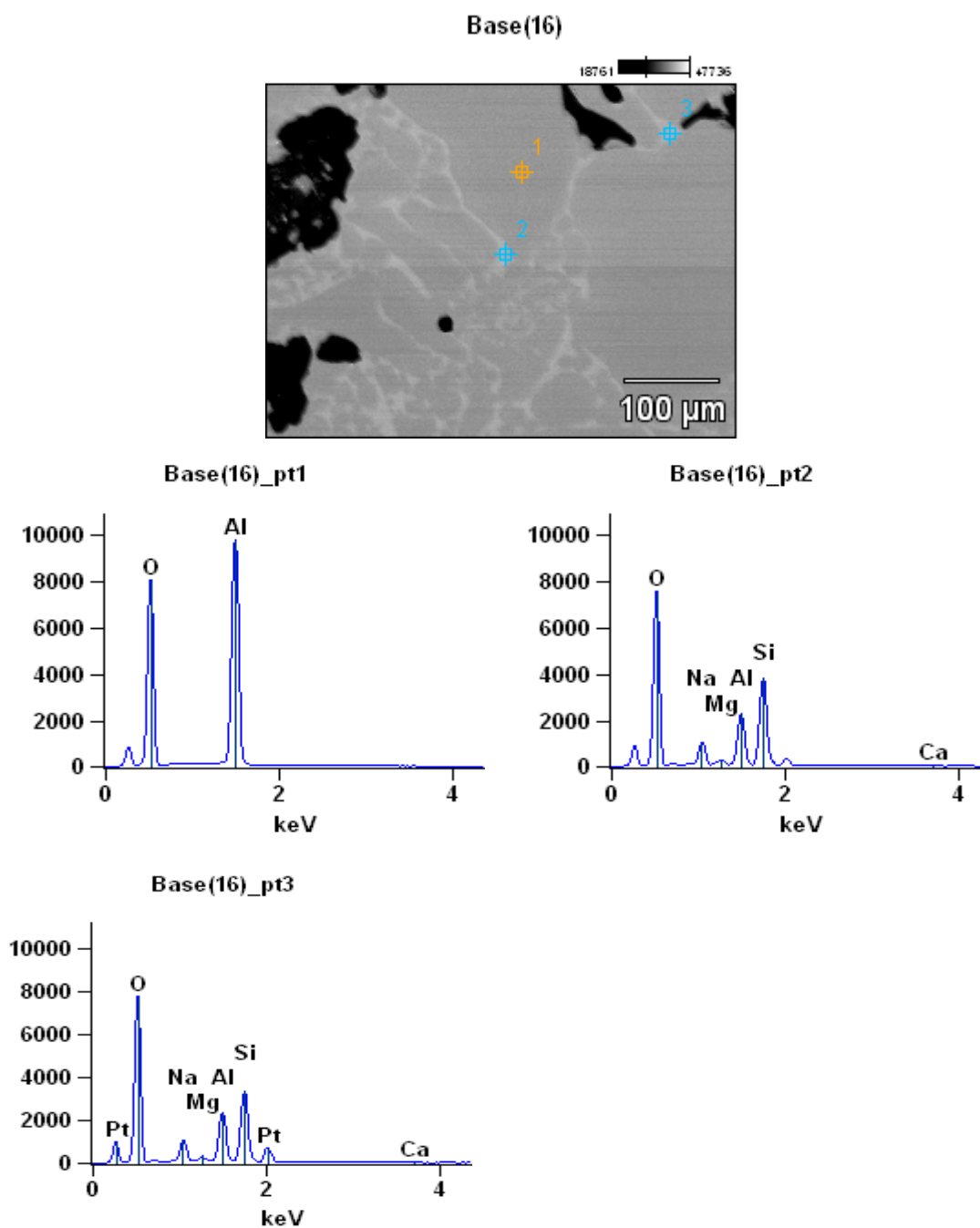
Figura 5.53: Espectros de EDS das microanálises dos pontos da imagem da figura 5.52.



		<i>Na2O</i>	<i>Al2O3</i>	<i>SiO2</i>	<i>TiO2</i>	<i>Fe2O3</i>
<b>Base(14)t1</b>	0.00	3.20	93.81	2.99		

Figura 5.54: Imagem e microanálises lineares entre 3,0mm da interface e a extremidade da amostra, sistema aluminoso, após queima 1400°Cx5h.

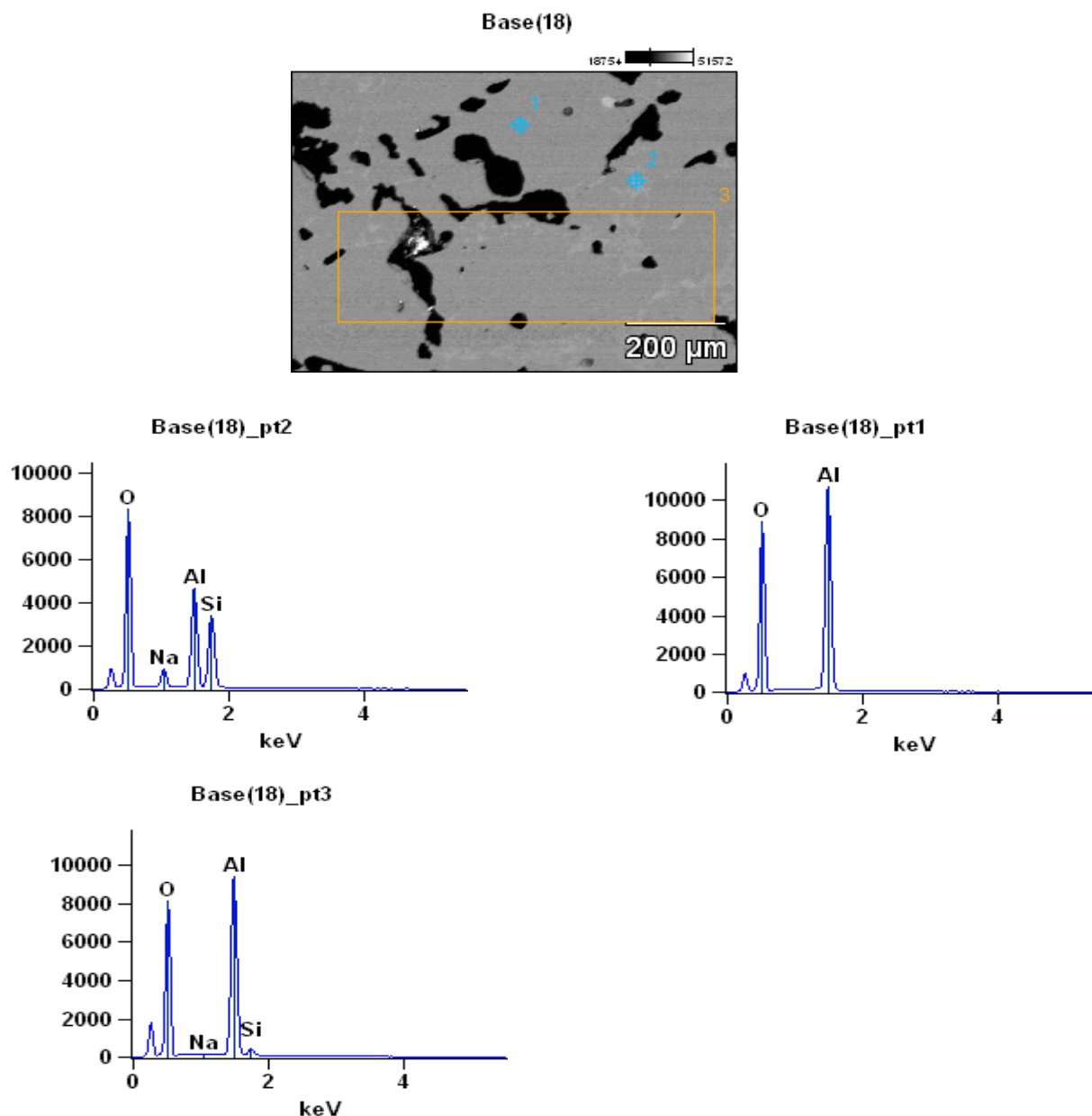
Pode-se observar na Figura 5.54 que o sódio atravessou toda a amostra, pois a análise linear realizada da amostra do sistema argamassa/tijolo aluminoso, após queima a 1400°Cx24h até a extremidade, evidenciou a sua presença até aproximadamente 4,5mm abaixo da interface tijolo/argamassa aluminosa.



	<i>Na</i> 2O	<i>Mg</i> O	<i>Al</i> 2O3	<i>Si</i> O2	<i>Ca</i>	<i>Pt</i>
<b>Base(16)_pt1</b>	0.00		100.00			
<b>Base(16)_pt2</b>	0.00	5.60	74.21	20.19		
<b>Base(16)_pt3</b>	0.00	7.76	1.27	50.53	2.09	15.66

Figura 5.55: Imagem e microanálises pontuais entre 4,0mm e 4,5mm de profundidade da interface do sistema aluminoso após queima 1400°Cx5h.

A Figura 5.55 exibe microrregião onde foi explorada a probabilidade da existência de caminhos preferências para a difusão e constatou-se que ocorreu a difusão até esta profundidade, pois foram encontrados dois pontos com níveis significativos de sódio, indicando presença de constituintes da argamassa nos contornos dos microporos.



	<i>Na2O</i>	<i>Al2O3</i>	<i>SiO2</i>
<i>Base(18)_pt1</i>	0.00	100.00	
<i>Base(18)_pt2</i>	0.00	6.24	49.37
<i>Base(18)_pt3</i>	0.00	0.66	94.41

Figura 5.56: Imagem e microanálises de ponto e área situados entre 4,0mm e 4,5mm de profundidade em relação à interface, sistema aluminoso, após queima 1400°Cx5h.

Desta vez, diminuiu-se o aumento, pegando, além de duas análises pontuais, uma análise de uma área próxima a extremidade do CP a aproximadamente 4mm de profundidade abaixo da interface argamassa/tijolo refratário.

O ponto pt2, Figura 5.56, evidencia elevada concentração de íons sódio o que confirma a presença deste constituinte proveniente da argamassa nesta microrregião.

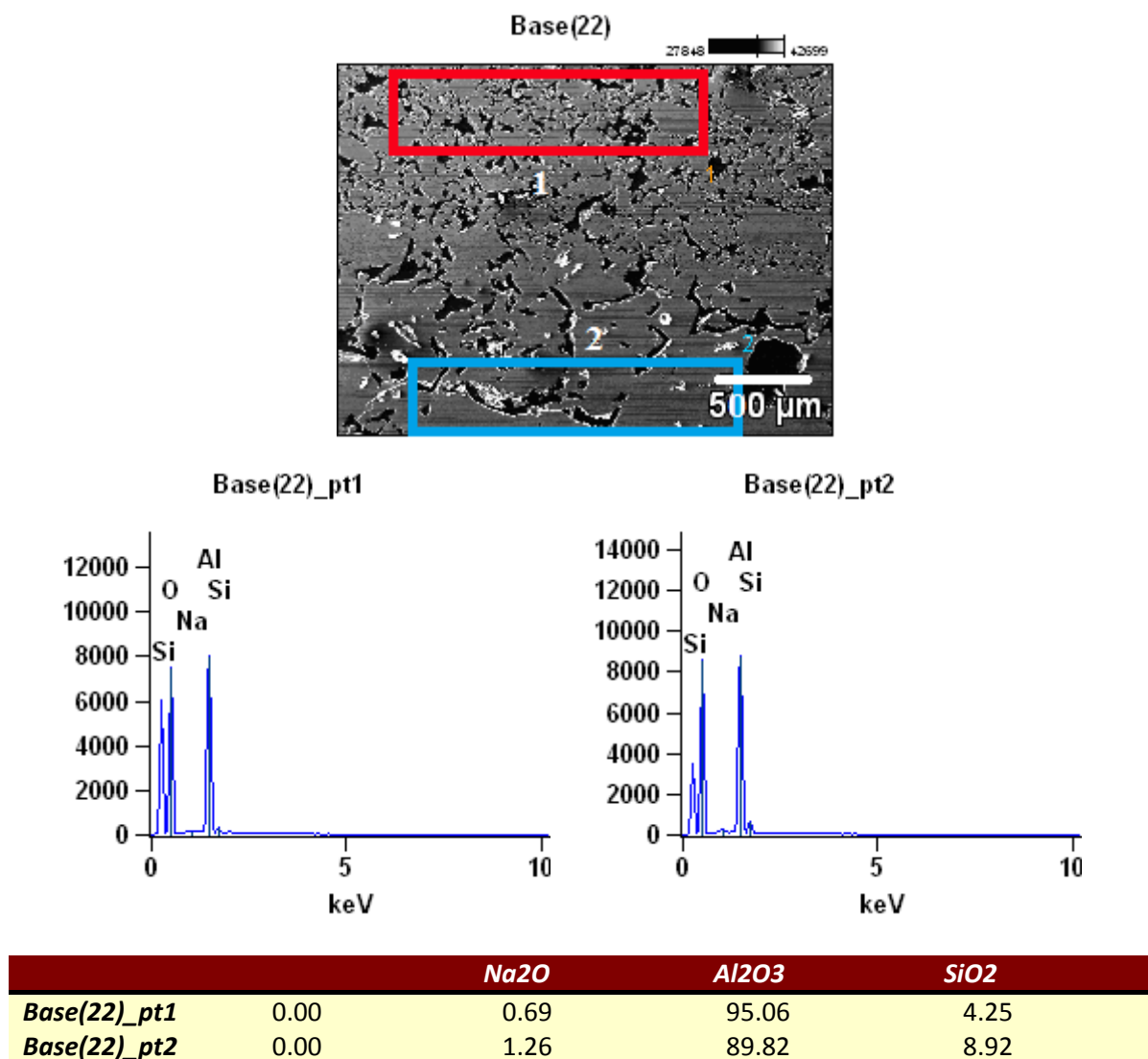


Figura 5.57: Imagem e microanálises de áreas situadas no seio da argamassa e no seio do tijolo, sistema aluminoso, após queima do a 1400°Cx5h.

Na figura 5.57 verifica-se a queda do teor de sódio da microrregião no seio da argamassa-pt1, evidenciando migração do íon sódio existente na argamassa aluminosa para dentro do tijolo refratário aluminoso, após queima a 1400°Cx5h, microrregião – pt2, profundidade 3,5mm, em relação ao seio da argamassa.

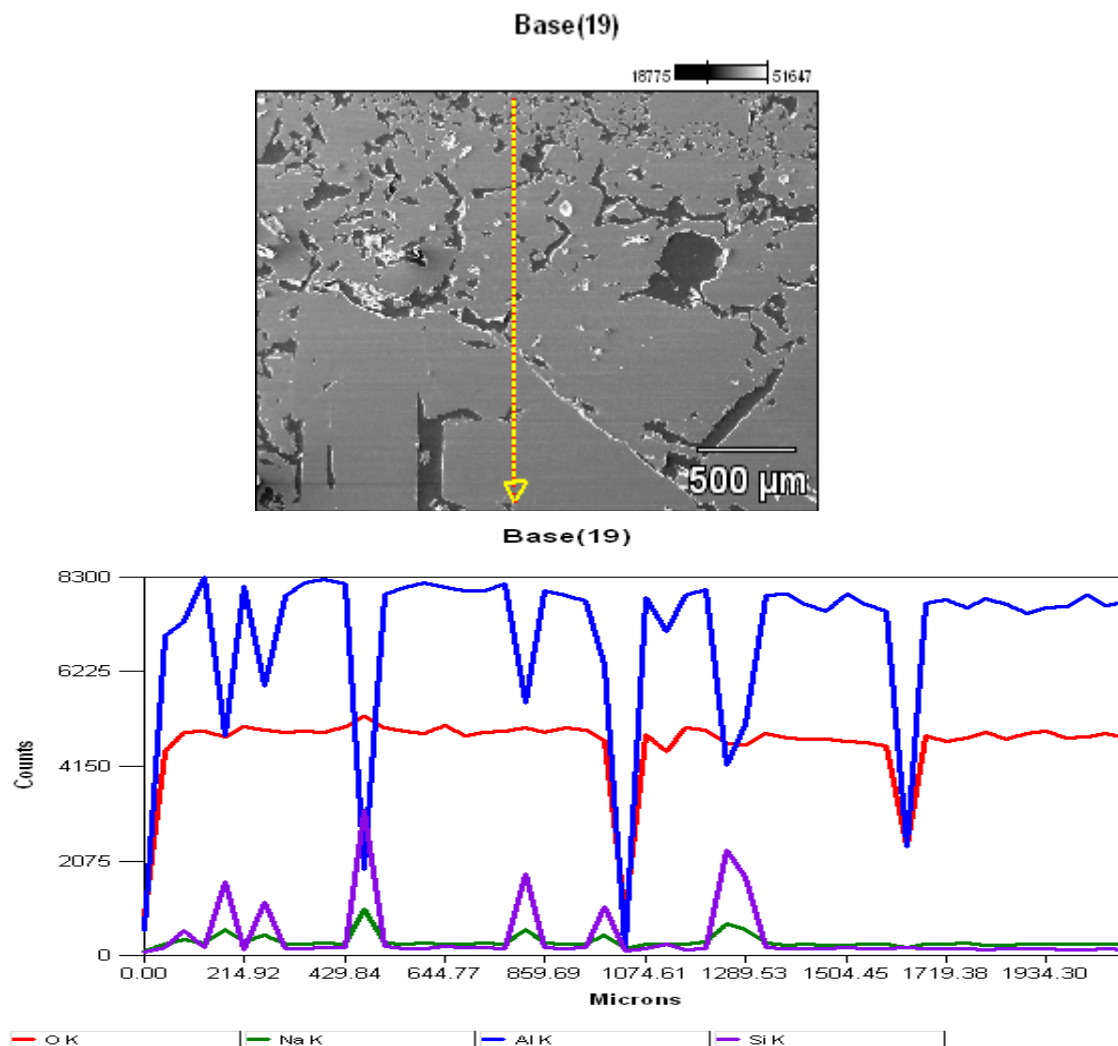
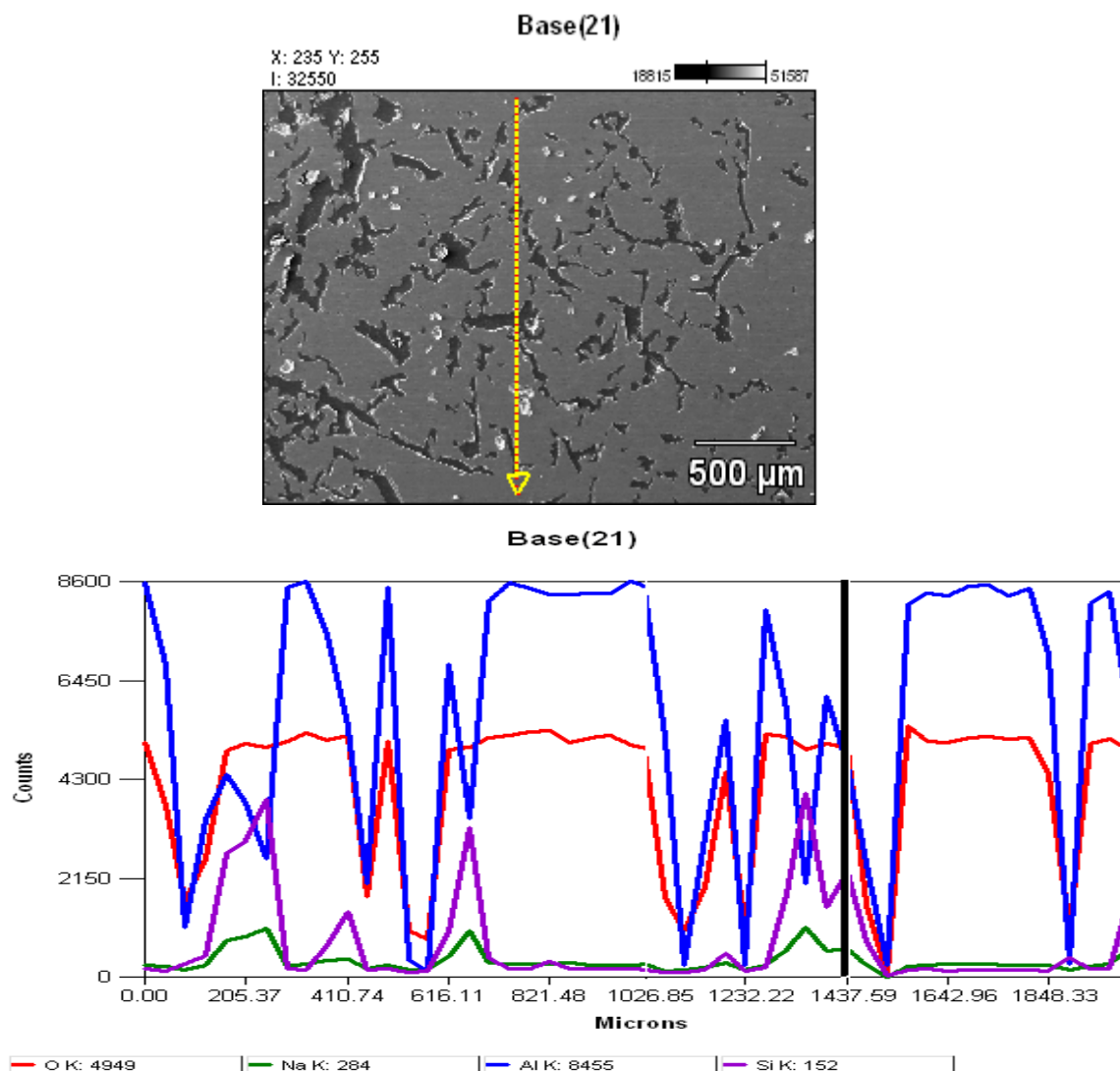


Figura 5.58: Imagem e microanálise linear desde a interface até 1,5mm de profundidade para sistema aluminoso, após secagem  $110^{\circ}\text{C}\times 24\text{h}$ .

A Figura 5.58 evidencia a presença do íon sódio até aproximadamente 1,3mm de profundidade neste sistema argamassa/tijolo aluminoso após secagem, indicando que a difusão nesta temperatura foi menor que a difusão para o mesmo sistema, quando queimado a  $1400^{\circ}\text{C}\times 5\text{h}$ , figura 5.54, mesmo sendo por um período de tempo maior, 24h.

Pode-se afirmar, por esta comparação, que a temperatura de queima teve uma maior influência para a difusão do sódio em todos os dois sistemas estudados, aluminoso e silicoaluminoso.

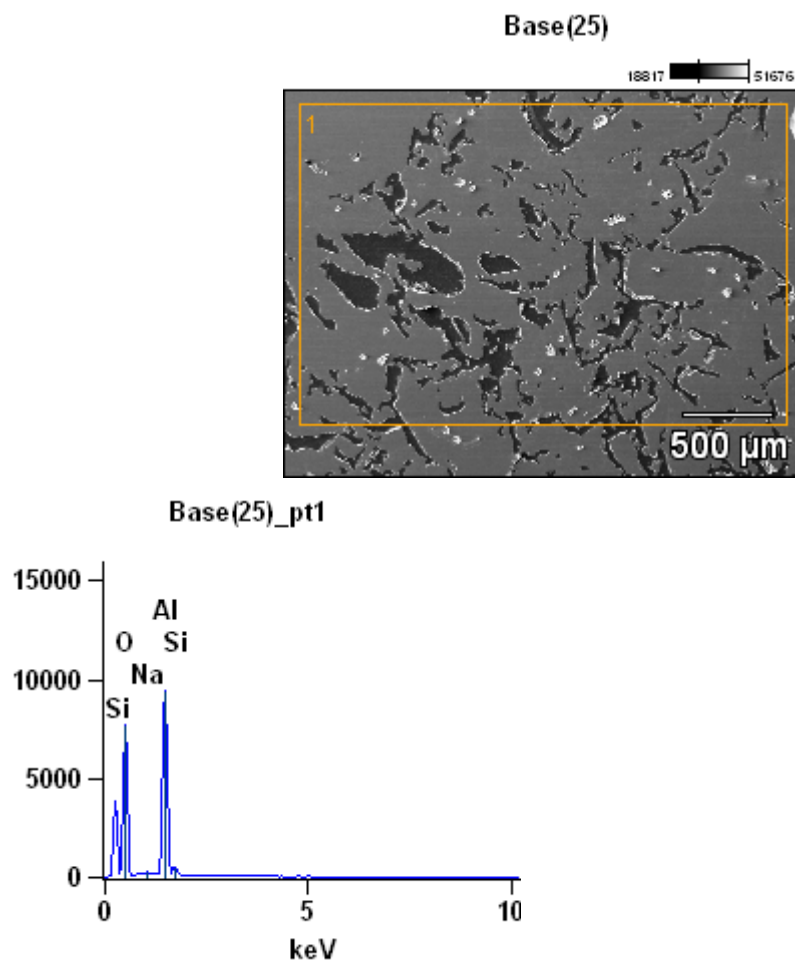




	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>
<b>Base(21)_pt1</b>	0.00	66.62	29.71

Figura 5.59: Imagem e microanálises lineares desde 1,5mm abaixo da interface até 3,0mm de profundidade para o sistema SiAl, após secagem 110°Cx24h.

Como pode ser constatado na análise da figura 5.59, não foi detectada a presença de concentração significativa de sódio além de 3,0mm de profundidade para o sistema argamassa / tijolo silicoaluminoso, após secagem a 110°Cx24h.



	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>
<b><i>Base(21)_pt1</i></b>	0.00	0.63	91.49

Figura 5.60: Imagem e microanálises da área desde a interface até 3,5mm de profundidade para o sistema aluminoso, após secagem 110°Cx24h.

Pode-se observar pela Figura 5.60 que quanto maior a área de pesquisa menor a concentração de sódio, pois há diluição deste em relação aos demais elementos predominantes no sistema estudado.

Para se predizer sobre a difusão deste íon nos sistemas estudados, tornou-se necessário escolher microrregiões e caminhos preferenciais para determinar sua presença nas microrregiões.

De uma maneira as figuras geral observou-se que para CPs queimados a 1400°Cx5h ocorreram determinações de sódio à profundidades maiores que para os CP's secos a 110°Cx24h.

## 6 - CONCLUSÕES

As matérias-primas de base das argamassas refratárias estudadas neste trabalho – alumina eletrofundida branca, chamote rosa e argila rosa – foram caracterizadas e apresentam análise química e mineralógica distintas, mas análises granulométricas, ASB e PA semelhantes, por diversos métodos de caracterização estudados. A argila rosa tem ASE cerca de 5 vezes maior do que as outras matérias-primas utilizadas.

Revelou-se através da porosimetria de mercúrio o fator determinante para elucidar o porquê do comportamento reológico tão diferente, notado já nos primeiros dias de estocagem: a porosidade aparente das matérias-primas chamote e alumina são semelhantes, entretanto é notória a diferença na morfologia dos poros e na distribuição dos diâmetros dos poros, sendo estes maiores e em menor número para a alumina, o que permite uma molhabilidade mais rápida durante o processo de produção das argamassas úmidas.

O chamote rosa possui uma maior quantidade de poros de tamanhos cerca de dez vezes menor que os da alumina eletrofundida branca (AEB), o que dificulta a sua molhabilidade durante o processo de mistura, sendo a água absorvida mais lentamente e em maior proporção durante a estocagem nas argamassas silicoaluminosas que possuem chamote rosa como matéria-prima base.

Para a mesma classe de alumina, as argamassas de menor índice de penetração ou menor consistência de fabricação demonstraram ser mais susceptíveis à perda de trabalhabilidade que as argamassas de maior índice de penetração.

O efeito do tempo de estocagem sobre as propriedades reológicas foi mais significativo para as argamassas silicoaluminosas que para as aluminosas.

O tempo de retenção de água não apresentou variações significativas para as classes de argamassas estudadas.

A força ligante não se demonstrou afetada pela estocagem, nem pela adição dos aditivos propostos; entretanto, observa-se uma tendência de aumento desta após a queima em relação a após secagem.

O aditivo CMC se mostrou eficaz para manter a trabalhabilidade das argamassas, certamente porque aumenta a viscosidade do sistema, o que dificulta a absorção da água pelo sistema de partículas que compõe a argamassa.

A influência do aditivo modificador de viscosidade da água, como CMC, demonstrou ser mais efetivo que o aditivo modificador de cargas superficiais, NaOH, para uma maior estabilidade reológica durante longos períodos de estocagem.

O paradigma do meio refratarista que argamassas endurecem porque perdem água foi desmitificado, pois a umidade se manteve constante durante todos os 12 meses de estocagem, inclusive para a argamassa silicoaluminosa de penetração 280mm que endureceu após os 2 primeiros meses de estocagem.

Os aspectos macroestruturais revelaram que são arrancados grãos de ambos os lados dos corpos de prova e estes permanecem em outros pontos com argamassa aderida, o que indica que a força de ligação não foi afetada pelo tempo de estocagem.

Para argamassas queimadas a 1400°C por 5h, constatou-se por MEV-EDS que a difusão do sódio, da argamassa para o tijolo, foi mais profunda, atingindo níveis em torno de 4,5mm de profundidade em relação à interface, tanto para argamassas silicoaluminosas quanto para as aluminosas.

Para argamassas secas a 110°C por 24h, constatou-se, pela mesma técnica, que a profundidade de penetração não ultrapassou 3,0mm de profundidade, evidenciando que a elevação da temperatura a 1400°C teve maior influência na difusão que o tempo de exposição de 24h de secagem das argamassas.

## 7 – CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Através do acompanhamento ao longo de 12 meses da variação do parâmetro umidade e penetração quebra-se do paradigma do meio refratarista, onde se acredita que as argamassas endurecem por perderem água através de suas embalagens. Muitas vezes fabricantes embalam suas argamassas dentro de sacos plásticos voltados com o lado de selagem para baixo a fim de garantir maior estanqueidade das mesmas.

As argamassas perdem trabalhabilidade com a estocagem, mas não perdem resistência e podem ser aplicadas (desde que se adéque a sua trabalhabilidade à necessidade), como pode ser constatado pelos resultados de força ligante e tempo de retenção após 12 meses de estocagem.

Apesar de não ser expressivo o aumento dos resultados de valores de força ligante após a queima, em relação após secagem, a penetração dos constituintes da argamassa atingem maior profundidade de difusão após a queima, conforme verificado com auxílio do MEV em pesquisas do íon sódio em diversos níveis de profundidade da interface argamassa/tijolo.

O estudo da interface argamassa tijolo refratário de sua respectiva classe demonstrou que as argamassas interagem não só com a interface dos tijolos, mas podem se difundir e penetrar até cerca de 3mm após secagem a 110°Cx24h abaixo da superfície chegando profundidades superiores a 4mm após queima a 1400°Cx5h.

Estudo do mecanismo de endurecimento das argamassas refratárias úmidas ligadas a silicato de sódio, como absorção capilar, durante a estocagem através de determinações e avaliação de suas propriedades reológicas durante o período de estocagem de 12 meses permitindo conhecer formas de combate ao endurecimento precoce das mesmas.

## 8 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

As principais informações advindas deste trabalho são:

O processo de estocagem de argamassas refratárias úmidas ligadas a bissilicato de sódio pode ser aprimorado com a adição sistemática de agentes modificadores da viscosidade do sistema o que propiciará uma maior estabilidade reológica durante a estocagem independente se a argamassa for da classe silicoaluminosa ou aluminosa.

Foram encontrados vestígios de sódio em profundidades superiores a 4mm dentro dos tijolos refratários a partir da interface argamassa/tijolo o que pode interferir a longo prazo nas propriedades dos tijolos em uso.

Fica esclarecido que o mecanismo de endurecimento das argamassas em estocagem, predominantemente das silicoaluminosas, depende da penetração inicial de fabricação das argamassas, sendo mais acentuado para sistemas com menor penetração de fabricação. Para garantir maior tempo de estocagem as argamassas devem ser produzidas no limite superior de penetração, em torno de 400mm, mas o tipo de aplicação requerida deve ser avaliado para evitar argamassa “mole”, de menor consistência, em locais onde se deseja argamassa com maior consistência.

Apesar de não ter sido evidenciada nenhuma correlação entre as propriedades reológicas das argamassas, penetração e tempo de retenção, fica claro que ambas foram afetadas pela adição de agente modificador da viscosidade da água e pela quantidade da água de fabricação.

Estudo da influência de aditivos modificadores de viscosidade, como CMC, e de cargas superficiais, como NaOH, na reologia das argamassas refratárias úmidas ligadas à bissilicato de sódio, logo após a produção e durante a estocagem permitindo desenvolvimento de formulações de maior estabilidade reológica por maiores períodos de estocagem.

## 9 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar as variações reológicas e de propriedades mecânicas para outros sistemas ligantes, tais como resinas fenólicas e epoxídicas.

Estudar a interferência das espessuras das juntas nos resultados de força ligante, a fim de propor juntas de ligação maiores que 3mm para ensaios de caracterização de força ligante, evitando as medições errôneas da força máxima de ligação como momento fletor.

Estudar a influência da difusão de sódio, advinda das argamassas refratárias ligadas a bissilicato de sódio, na microestrutura dos tijolos refratários.

Estudar o efeito da substituição das argilas refratárias comuns por argilas aniônicas, LDH na reologia e propriedades mecânicas das argamassas.

Estudar a viabilidade da dosagem de reciclados refratários de mesma classe nas argamassas refratárias úmidas e secas e sua influência em suas propriedades mecânicas e reológicas.

Avaliar por infravermelho as possíveis alterações orgânicas nas argamassas durante a estocagem.

## 10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro **NBR 6220** - Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida - Mar./2011- 5p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro **NBR 6945** - Determinação do teor de umidade de matérias-primas e refratários não moldados.- Jan./2005- 3p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro **NBR 6946** - Determinação Granulométrica por Peneiramento de Matérias-Primas Refratárias e Refratários Não-Conformados - Jan./2001- 4p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - **NBR 8384** – Materiais Refratários Não Conformados – Determinação da força ligante em argamassas – Jan./2001- 5p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - **NBR 8592** – Materiais Refratários densos granulados – Determinação da densidade de massa aparente, da absorção e da porosidade aparente – Método de ensaio - Fev./2011- 6p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro **NBR 8826** – Materiais Refratários Terminologia – Abr./1997- 26p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - **NBR 8827** – Materiais Refratários Não Conformados - Determinação do tempo de retenção de argamassas - Set./1997- 2p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro **NBR 10237** – Materiais Refratários - Classificação - Jan/2001 – 7p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro **NBR 10358** - Materiais Refratários para uso geral- Características gerais e especificações - Out./1993- 4p.



ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - **NBR 11508** - Materiais Refratários Não Conformados – Determinação da Consistência de argamassas - Mar./1991- 3p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - **NBR 12173** – Materiais Refratários granulados finos – Determinação da massa específica aparente solta – Abr./2002- 3p.

ADAM, N. K., **Physics and chemistry of surfaces**, Oxford University Press, London, Third edition, 1941.

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1976. 698 p.

BRANDÃO, P. R. G. **Notas de aula Determinação de tamanho de partícula por espalhamento de luz**. Curso interno Magnesita Refratários SA, Contagem - MG, 2008.

BRANDÃO, P. R. G. **Notas de aula da disciplina “Métodos de Instrumentação e Análise”** - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, editora LTC, 5ª ed. 589p. 2002.

CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4 ed. New York: John Wiley, 1997.

CARVALHO JÚNIOR, A. N. **Avaliação da Aderência dos Revestimentos Argamassados: Uma Contribuição à Identificação do Sistema de Aderência Mecânico**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil. 222p, 2005.

CESARANO, J.; AKSAY, I. A. **Stability of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions with poly (methacrylic acid) polyelectrolyte**. J. Am. Ceram. Soc., v. 71, n. 4, p. 250-55, 1988.

CHAGAS, A. P., **Argilas as essências da terra**, editora Moderna, 1ª edição. ISBN 85-16-01504-1, 1996.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S., **Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas - Uma Revisão**. Quím. Nova, Vol.30, No. 5, pp 1282-1294, 2007. ISSN 0100-4042. doi: 10.1590/S0100-40422007000500042.

CORREIA, W. L. P. **Contribuição à gênese e caracterização tecnológica das argilas da região de Uberaba, Minas Gerais**, Tese de Doutorado Instituto de Geociências da USP, São Paulo 2006. 143p.

DUARTE, ALAMAR K. **Encapsulamento Cerâmico de Resíduos de Materiais Refratários**, Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil. 222p, 2005.

DUARTE, A. K.; TORRES, A. A.; TRAVASSOS, R.; BITTENCOURT, P. R. H. M. **The Brazilian refractory industry: A Market Review**. Ceramic News, v. 6, n. 3, p.87-89, 1999.

HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R., **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. 3. ed. rev. e ampl. Nova York: Marcel Dekker, 1997. 650 p.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum, Nova York, 1ª edição, 1982

MANSUR, A. A. P. **Mecanismos Físico-Químicos de Aderência na Interface Argamassa Modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento**. Tese de Doutorado, 2007. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 222p, março-2005.

MOYOKI, E. **Trend in refractory raw materials in Japan**. *Journal of the Technical Association of Refractories*, Japan, v.30, n.4, p. 234-242, 2010.

MULAR, A. L., ROBERTS, R.B. **A Simplified Method to Determine Isoelectric Points of Oxides**. Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy. P. 438-439,1966.

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 195 p.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.

REMMEY, G.B. **Firing Ceramics**. Advanced series in ceramics (vol2). Salem, MA, USA. Copyright by Word Scientific Publishing Co. *ISBN 9810216793 (pbk)*, 1994. 225p.

PRE EUROSAT - **The European Refractories Industry Faces New Challenges**. SW, 50th Anniversary SECV, Madrid, 27 à 29/10/2010.

SANTOS, P. S., **Tecnologia de Argilas (vol.2)**, 2<sup>a</sup> ed. Edgard Blucher Ed. Universidade de São Paulo, 1975. 802p.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4. ed. Grã-Bretanha: Butterworth Heinemann, 1992. 306 p.

SOARES, V. F., **Dispersão de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários**, Dissertação de mestrado Programa de Pós-graduação do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009, 107p.

STUDART, A.; AMSTAD, E.; GAUCKLER, L. **Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions**. Langmuir, v. 23, n. 3, p. 1081-1090, 2007.

TAIKABUTSU OVERSEAS, journal vol. 31, nº 2, junho de 2011.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia de Materiais**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2003. 567 p.

## 11 – DEMAIS REFERÊNCIAS PERTINENTES AO ASSUNTO

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro **NBR 9287**; Argamassa de assentamento para alvenaria de bloco de concreto – Determinação da retenção de água, mai/ 1986-5p.

CAMPOS, L. F. A. et al . **Características de plasticidade de argilas para uso em cerâmica vermelha ou estrutural. Cerâmica**, São Paulo, v. 45, n. 295, Maio 1999.

CHAPMAN, D. L., **A contribution to the theory of electrocapillarity**, Philos. Mag. 25, p. 475-481, 1913.

CHIARA F. F.; **Concrete Rheology: Knowledge and Challenges?** - 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering 11-13 September 2006, Quebec City, Canadá.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; **Argilas especiais, o que são, caracterização e propriedades**, Quím. Nova, v.30 (1) p. 146-152, 2007.

CULLITY, B.D.S.R Stock, **Elements of X-ray Diffraction**. 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall, New Jersey, 2001, 664p.

DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO F., HUNTER R. J., KOOPAL L. K.,

GOLDSTEIN, J.I. et alii. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, 2<sup>nd</sup> Ed. Plenum Press, New York, 1992, 820p.

GOMES, C. F., **Argilas – O que são e para que servem**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. Phys., Paris, vol. 9(4), p. 457-467, 1910.

GOUY, G., **Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte**. J. Phys., Paris, vol. 9(4), p. 457-467, 1910.

HARBISON WALKER, **Modern Refractory Practice**, 5<sup>th</sup> ed. Pittsburgh, Pennsylvania.

IZABELLA, A.P., **Estudo do Processo de Secagem das Argilas Uberaba**. Relatório Interno da Magnesita S/A, REL-CPqD-2010-0311 - Ref.: Proj. n° IP-4165. set/2010. 1p.

JEKINS, R. , **X-Ray Fluorescence Spectrometry John Wiley & Sons, Inc.** New York, 1988, 175p.

JEKINS, R. ,**X-Ray Fluorecense Spectrometry Jonh Wiley & Sons, Inc.** New York, 1988, 175p.

JEOL, **Guide to Scanning Microscope Observation**, em <http://www.jeol.com>, acessado em 2007.

KINGERY, W.D. **Introduction to Ceramics**, 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 656p.

KLEIN, C. **Manual of Mineral Science**, 22.ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 656p.

KOSMULSKI, M., 2011 **The pH-dependent surface charging and points of zero charge V. Update**. Journal of Colloid and Interface Science, 353, 1–15.

LIMA, R.F.S., 1999 **The influence of chemical composition on the electrokinetic properties and floatability of chromite**. Tese de Doutorado. Universidade de Tohoku, Japão.

LOWEL, S. et al. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density**. 4. ed. Springer, 2004. 347 p.

LYKLEMA J., **Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 309, Issue 2, p. 245-252, 2007.

L.J.Q.MAIA; T.A.MARTINS; A.L.D.GESICKI E A.R.SALVETTI., **Caracterização Térmica de Argilas da Cidade de Costa Rica no Estado de Mato Grosso do Sul**, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS, Depto. de Física – CCET

Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 31 de maio a 4 junho 2000, São Pedro-SP.

MANSUR, H. S. **Notas de aula da disciplina “Caracterização de Superfícies e Interfaces”** - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; CALADO, V. **Estatística Aplicada e Probabilidades para Engenheiros**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 463 p.

POOPE L.J., PASKEVICH, V.F. HATHAWAY J.C. AND BLACKWOOD D.S., **A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction**, em <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041>, acessado em fevereiro 2010.

RAWLE, A. **The Basics Principles of Particle Size Analysis**, Malvern Instruments Ltd. Worcs UK, 2002, 8p.

REFRACTORIES HANDBOOK, **The Technical Association of Refractories – Japan**.

SANTILLI, C.V. et alii. **Análise de textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases**, Associação Brasileira de Cerâmica, Revista Cerâmica nº. 39, 1993, p.11-16.

ROBINSON, M.D., PASK, J.A., FUERSTENAU, D.W., 1964 **Surface charge of alumina and magnesia in aqueous media**. Journal of American Ceramic Society, 47, 516.

SANTOS, P.SOUZA, **The use of clay particle morphology studies to characterize industrial clay deposits: examples from Brazil**. Clay Minerals 28, 1993, 539p.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4. ed. Grã-Bretanha: Butterworth Heinemann, 1992. 306 p.

SU-ZHEN, L., REN-KOU, X. **Electrical double layer interaction between oppositely charged particle as related to surface charge density and ionic strength**, *Colloids*

TAIKABUTSU OVERSEAS, journal vol. 27, nº 2, junho de 2007.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: E. Blucher: USP, 1973. 318p.

## 12 – ANEXOS

### 12.1 ANEXO I - Dados históricos da MRSA para bissilicato de sódio.

Dados históricos e especificações internas da MRSA para bissilicato de sódio

<b>Parâmetros</b>	<b>Teste</b>	<b>Reteste</b>	<b>Típicos PORTIL</b>	<b>Especificações PORTIL</b>
PF	11,42	9,57	<b>11,13</b>	<b>Máx. 12,10</b>
SiO <sub>2</sub>	53,31	55,60	<b>55,88</b>	<b>50,00/60,00</b>
Na <sub>2</sub> O	27,49	28,39	<b>25,50</b>	<b>22,00/28,00</b>
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	1,94	1,95	<b>2,19</b>	<b>2,00/2,50</b>
Umidade	7,52	6,16	<b>2,79</b>	<b>Máx. 10,0</b>
>1,00 mm	0,0	===	<b>0,1</b>	===
1,00/600	0,0	===	<b>0,2</b>	===
600/212	0,4	===	<b>0,7</b>	===
212/150	3,7	===	<b>5,2</b>	===
150/75	43,7	===	<b>54,6</b>	===
75/45	30,0	===	<b>31,6</b>	===
-45 um	21,4	===	<b>7,4</b>	===

Fonte: Sistema de Apontamento de Produção SAP da MRSA consultado em nov/2011



**12.2 ANEXO II - Dados históricos FRX referentes às amostras de tijolos utilizados neste estudo.**

<b>Análise Química Tijolo KOR 90 da MRSA</b>										
<b>Data</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>CaO (%)</b>	<b>MgO (%)</b>	<b>Na<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>	<b>ZrO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>
31/12/2008	9,26	0,03	90,14	0,07	0,18	0,20	0,01	0,01		
13/03/2009	8,67	0,03	90,75	0,06	0,22	0,20				0,06
07/12/2009	9,69	0,03	89,79	0,04	0,04	0,36				0,05
10/06/2010	8,26	0,14	91,03	0,06	0,09	0,31		0,01	0,01	0,09
11/03/2011	8,85	0,04	90,36	0,05	0,13	0,40	0,01	0,02	0,02	0,11
10/10/2011	9,07	0,03	90,37	0,04	0,06	0,29		0,02	0,02	0,09
05/12/2011	9,58	0,03	89,76	0,07	0,10	0,36		0,02	0,01	0,06
16/02/2012	10,59	0,02	88,77	0,07	0,09	0,34	0,01	0,02	0,01	0,07
<b>Média</b>	<b>9,25</b>	<b>0,04</b>	<b>90,12</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>	<b>0,31</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,08</b>

Fonte: Sistema SAP da MRSA consultado em 22/05/2012

<b>Análise Química Tijolo ALUKOR 50 da MRSA</b>										
<b>Data</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>CaO (%)</b>	<b>MgO (%)</b>	<b>Na<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>	<b>ZrO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>
03/02/2009	43,69	2,65	51,53	0,04	0,15	0,10	0,08	0,09	0,07	1,55
03/05/2010	41,44	2,72	53,42	0,03	0,12	0,14	0,15	0,11	0,09	1,73
19/07/2010	43,01	2,63	51,82	0,05	0,20	0,08	0,17	0,17	0,09	1,73
22/11/2010	41,77	2,61	53,25	0,05	0,19	0,13	0,09	0,11	0,10	1,66
05/01/2011	42,72	2,42	52,66	0,06	0,13	0,13	0,11	0,11	0,07	1,55
28/03/2011	43,56	2,59	51,52	0,03	0,16	0,08	0,10	0,11	0,10	1,68
02/05/2011	43,54	2,63	50,82	0,05	0,84	0,10	0,08	0,11	0,11	1,68
14/09/2011	41,65	2,67	53,08	0,08	0,24	0,10	0,19	0,11	0,09	1,74
25/11/2011	45,33	2,72	49,54	0,03	0,19	0,08	0,14	0,12	0,082	1,7013
07/02/2012	38,35	2,70	56,41	0,05	0,32	0,13	0,13	0,10	0,1073	1,67
<b>Média</b>	<b>42,51</b>	<b>2,63</b>	<b>52,41</b>	<b>0,05</b>	<b>0,25</b>	<b>0,11</b>	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>	<b>0,09</b>	<b>1,67</b>

Fonte: Sistema SAP da MRSA consultado em 22/05/2012

## 12.3 ANEXO III - Resultados de Porosimetria de Mercúrio para Chamote Rosa

PORESIZER 9320 V2.04

PAGE 1

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA4 /159

OPERATOR: Evanderson

LP 14:39:32 08/26/11

SAMPLE ID: Am-228814 AC-5220 Comp.Chamote Rosa

HP 15:14:16 08/26/11

SUBMITTER: Adriana/Roberio

REP 00:00:00 00/00/00

PENETROMETER NUMBER: 703-03-148	ADVANCING CONTACT ANGLE: 130.0 deg
PENETROMETER CONSTANT: 21.63 $\mu\text{L}/\text{pF}$	RECEDING CONTACT ANGLE: 130.0 deg
PENETROMETER WEIGHT: 76.9600 g	MERCURY SURFACE TENSION: 485.0 dyn/cm
STEM VOLUME: 1.1310 mL	MERCURY DENSITY: 13.5462 g/mL
MAXIMUM HEAD PRESSURE: 4.4500 psi	SAMPLE WEIGHT: 19.4400 g
PENETROMETER VOLUME: 15.9609 mL	SAMPLE+PEN+Hg WEIGHT: 210.4500 g

## LOW PRESSURE:

MERCURY FILLING PRESSURE: 1.3325 psia

LAST LOW PRESSURE POINT: 25.0164 psia

## HIGH PRESSURE:

RUN TYPE: AUTOMATIC

RUN METHOD: EQUILIBRATED

EQUILIBRATION TIME: 10 seconds

## INTRUSION DATA SUMMARY

TOTAL INTRUSION VOLUME =	0.0214 mL/g
TOTAL PORE AREA =	0.115 sq-m/g
MEDIAN PORE DIAMETER (VOLUME) =	12.7841 $\mu\text{m}$
MEDIAN PORE DIAMETER (AREA) =	0.0129 $\mu\text{m}$
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A) =	0.7460 $\mu\text{m}$
BULK DENSITY =	2.5777 g/mL
APPARENT (SKELETAL) DENSITY =	2.7279 g/mL
POROSITY =	5.51 %
STEM VOLUME USED =	37 %

PORESIZER 9320 V2.04

PAGE 2

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA4 /159  
 OPERATOR: Evanderson  
 SAMPLE ID: Am-228814 AC-5220 Comp.Chamote Rosa  
 SUBMITTER: Adriana/Roberio

LP 14:39:32 08/26/11  
 HP 15:14:16 08/26/11  
 REP 00:00:00 00/00/00

PRESSURE psia	PORE DIAMETER $\mu\text{m}$	MEAN DIAMETER $\mu\text{m}$	CUMULATIVE VOLUME mL/g	INCREMENTAL VOLUME mL/g	DIFFEREN. VOL. $dV/dD$ mL/g- $\mu\text{m}$
1.33	135.7322	135.7322	0.0000	0.0000	1.851E-05
3.20	54.5109	94.1216	0.0022	0.0022	5.353E-05
5.14	35.2022	45.8566	0.0046	0.0024	1.602E-04
7.18	25.1747	30.1884	0.0065	0.0019	2.276E-04
9.11	19.8442	22.5094	0.0079	0.0014	2.891E-04
11.02	16.4143	18.1292	0.0090	0.0011	3.747E-04
13.05	13.8642	15.1392	0.0102	0.0011	4.494E-04
15.06	12.0114	12.9378	0.0110	0.0008	4.733E-04
17.04	10.6169	11.3142	0.0117	0.0007	5.312E-04
19.04	9.4977	10.0573	0.0124	0.0006	6.095E-04
20.11	8.9918	9.2447	0.0127	0.0003	6.521E-04
21.14	8.5568	8.7743	0.0130	0.0003	6.918E-04
22.04	8.2077	8.3822	0.0133	0.0002	7.008E-04
23.07	7.8403	8.0240	0.0135	0.0003	6.468E-04
24.01	7.5314	7.6859	0.0138	0.0002	5.628E-04
25.02	7.2298	7.3806	0.0140	0.0003	4.515E-04
30.54	5.9225	6.5762	0.0141	0.0001	8.320E-05
51.66	3.5012	4.7118	0.0147	0.0006	4.595E-04
71.44	2.5318	3.0165	0.0154	0.0007	1.132E-03
100.19	1.8053	2.1685	0.0165	0.0011	1.727E-03
201.19	0.8990	1.3521	0.0186	0.0021	2.855E-03
302.63	0.5976	0.7483	0.0194	0.0008	2.617E-03
409.26	0.4419	0.5198	0.0199	0.0004	2.870E-03
519.08	0.3484	0.3952	0.0202	0.0003	2.926E-03
613.90	0.2946	0.3215	0.0203	0.0002	2.980E-03
718.72	0.2516	0.2731	0.0205	0.0001	3.110E-03
1012.54	0.1786	0.2151	0.0207	0.0002	3.704E-03
1997.17	0.0906	0.1346	0.0211	0.0004	3.749E-03
2991.50	0.0605	0.0755	0.0212	0.0001	1.168E-03
3994.31	0.0453	0.0529	0.0212	0.0000	2.881E-04
4996.01	0.0362	0.0407	0.0212	0.0000	0.000E+00
6990.18	0.0259	0.0310	0.0212	0.0000	0.000E+00
10002.35	0.0181	0.0220	0.0212	0.0000	1.893E-03
11993.85	0.0151	0.0166	0.0212	0.0000	7.520E-03
14983.02	0.0121	0.0136	0.0212	0.0000	3.047E-02
16988.36	0.0106	0.0114	0.0213	0.0001	4.456E-02
19985.69	0.0090	0.0098	0.0214	0.0001	2.113E-02
24967.21	0.0072	0.0081	0.0214	0.0000	0.000E+00
29954.55	0.0060	0.0066	0.0214	0.0000	0.000E+00
24907.03	0.0073	0.0066	0.0214	0.0000	0.000E+00
19939.34	0.0091	0.0082	0.0214	0.0000	0.000E+00
16954.16	0.0107	0.0099	0.0214	0.0000	0.000E+00
14959.81	0.0121	0.0114	0.0214	0.0000	0.000E+00
11961.96	0.0151	0.0136	0.0214	0.0000	0.000E+00
9970.29	0.0181	0.0166	0.0214	0.0000	0.000E+00

PORESIZER 9320 V2.04

PAGE 3

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA4 /159

OPERATOR: Evanderson

SAMPLE ID: Am-228814 AC-5220 Comp.Chamote Rosa

SUBMITTER: Adriana/Roberio

LP 14:39:32 08/26/11

HP 15:14:16 08/26/11

REP 00:00:00 00/00/00

PRESSURE psia	PORE DIAMETER µm	MEAN DIAMETER µm	CUMULATIVE VOLUME mL/g	INCREMENTAL VOLUME mL/g	DIFFEREN. VOL. dV/dD mL/g-µm
6964.27	0.0260	0.0221	0.0214	0.0000	0.000E+00
4966.26	0.0364	0.0312	0.0214	0.0000	0.000E+00
3967.26	0.0456	0.0410	0.0214	0.0000	0.000E+00
2976.08	0.0608	0.0532	0.0214	0.0000	0.000E+00
1976.58	0.0915	0.0761	0.0214	0.0000	0.000E+00
999.07	0.1810	0.1363	0.0214	0.0000	0.000E+00
689.37	0.2623	0.2217	0.0214	0.0000	0.000E+00
584.41	0.3095	0.2859	0.0214	0.0000	0.000E+00
473.24	0.3806	0.3450	0.0214	0.0000	0.000E+00
376.08	0.4809	0.4307	0.0214	0.0000	0.000E+00
295.41	0.6122	0.5466	0.0214	0.0000	0.000E+00
193.92	0.9327	0.7725	0.0214	0.0000	0.000E+00
91.93	1.9673	1.4500	0.0214	0.0000	0.000E+00
66.44	2.7222	2.3448	0.0214	0.0000	0.000E+00
47.78	3.7855	3.2539	0.0214	0.0000	0.000E+00
28.45	6.3564	5.0710	0.0214	0.0000	0.000E+00
19.46	9.2924	7.8244	0.0214	0.0000	0.000E+00
12.98	13.9338	11.6131	0.0214	0.0000	0.000E+00

## 12.4 ANEXO IV - Resultados de Porosimetria de Mercúrio para AEB.

PORESIZER 9320 V2.04

PAGE 1

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA4 /160

OPERATOR: Evanderson

LP 14:39:32 08/26/11

SAMPLE ID: Am-228815 AC-5220 Alumina Eletrofundida

HP 16:27:24 08/26/11

SUBMITTER: Adriana/Roberio

REP 00:00:00 00/00/00

PENETROMETER NUMBER: 703-03-149	ADVANCING CONTACT ANGLE: 130.0 deg
PENETROMETER CONSTANT: 21.63 $\mu\text{L}/\text{pF}$	RECEDING CONTACT ANGLE: 130.0 deg
PENETROMETER WEIGHT: 77.0600 g	MERCURY SURFACE TENSION: 485.0 dyn/cm
STEM VOLUME: 1.1310 mL	MERCURY DENSITY: 13.5462 g/mL
MAXIMUM HEAD PRESSURE: 4.4500 psi	SAMPLE WEIGHT: 23.1200 g
PENETROMETER VOLUME: 16.1184 mL	SAMPLE+PEN+Hg WEIGHT: 230.3000 g

### LOW PRESSURE:

MERCURY FILLING PRESSURE: 1.3325 psia

LAST LOW PRESSURE POINT: 25.0164 psia

### HIGH PRESSURE:

RUN TYPE: AUTOMATIC

RUN METHOD: EQUILIBRATED

EQUILIBRATION TIME: 10 seconds

### INTRUSION DATA SUMMARY

TOTAL INTRUSION VOLUME =	0.0246 mL/g
TOTAL PORE AREA =	0.014 sq-m/g
MEDIAN PORE DIAMETER (VOLUME) =	44.1668 $\mu\text{m}$
MEDIAN PORE DIAMETER (AREA) =	0.3070 $\mu\text{m}$
AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A) =	7.2862 $\mu\text{m}$
BULK DENSITY =	3.5500 g/mL
APPARENT (SKELETAL) DENSITY =	3.8900 g/mL
POROSITY =	8.74 %
STEM VOLUME USED =	50 %

PORESIZER 9320 V2.04

PAGE 2

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA4 /160

OPERATOR: Evanderson

LP 14:39:32 08/26/11

SAMPLE ID: Am-228815 AC-5220 Alumina Eletrofundida

HP 16:27:24 08/26/11

SUBMITTER: Adriana/Roberio

REP 00:00:00 00/00/00

PRESSURE psia	PORE DIAMETER µm	MEAN DIAMETER µm	CUMULATIVE VOLUME mL/g	INCREMENTAL VOLUME mL/g	DIFFEREN. VOL dV/dD mL/g-µm
1.33	135.7322	135.7322	0.0000	0.0000	7.427E-05
3.20	56.5109	96.1216	0.0090	0.0090	1.964E-04
5.14	35.2022	45.8566	0.0155	0.0064	3.257E-04
7.18	25.1747	30.1884	0.0185	0.0030	2.745E-04
9.11	19.8442	22.5094	0.0200	0.0015	2.757E-04
11.02	16.4143	18.1292	0.0209	0.0010	2.483E-04
13.05	13.8642	15.1392	0.0216	0.0007	2.511E-04
15.06	12.0114	12.9378	0.0221	0.0005	2.445E-04
17.04	10.6169	11.3142	0.0224	0.0003	2.385E-04
19.04	9.4977	10.0573	0.0227	0.0003	2.344E-04
20.11	8.9918	9.2447	0.0228	0.0001	2.323E-04
21.14	8.5568	8.7743	0.0229	0.0001	2.294E-04
22.04	8.2077	8.3822	0.0230	0.0001	2.202E-04
23.07	7.8403	8.0240	0.0231	0.0001	1.974E-04
24.01	7.5314	7.6859	0.0231	0.0001	1.704E-04
25.02	7.2298	7.3806	0.0232	0.0001	1.386E-04
32.00	5.6516	6.4407	0.0232	0.0001	2.735E-05
53.83	3.3601	4.5059	0.0233	0.0001	1.196E-04
73.14	2.4727	2.9164	0.0235	0.0002	2.524E-04
106.29	1.7016	2.0872	0.0238	0.0002	3.458E-04
203.93	0.8869	1.2943	0.0241	0.0003	3.738E-04
306.75	0.5896	0.7383	0.0242	0.0001	5.308E-04
411.41	0.4396	0.5146	0.0243	0.0001	6.172E-04
520.07	0.3478	0.3937	0.0244	0.0001	6.627E-04
621.73	0.2909	0.3193	0.0244	0.0000	7.595E-04
720.40	0.2511	0.2710	0.0244	0.0000	7.531E-04
1012.89	0.1786	0.2148	0.0245	0.0001	9.171E-04
2003.55	0.0903	0.1344	0.0246	0.0001	1.469E-03
2996.55	0.0604	0.0753	0.0246	0.0000	3.383E-04
3992.39	0.0453	0.0528	0.0246	0.0000	0.000E+00
5003.06	0.0362	0.0407	0.0246	0.0000	0.000E+00
6986.90	0.0259	0.0310	0.0246	0.0000	0.000E+00
9999.73	0.0181	0.0220	0.0246	0.0000	0.000E+00
12000.42	0.0151	0.0166	0.0246	0.0000	0.000E+00
14987.61	0.0121	0.0136	0.0246	0.0000	0.000E+00
16988.62	0.0106	0.0114	0.0246	0.0000	0.000E+00
19980.97	0.0091	0.0098	0.0246	0.0000	0.000E+00
24959.66	0.0072	0.0081	0.0246	0.0000	0.000E+00
29954.52	0.0060	0.0066	0.0246	0.0000	0.000E+00
24906.32	0.0073	0.0066	0.0240	-0.0007	1.700E-01
19939.29	0.0091	0.0082	0.0240	0.0000	0.000E+00
16954.77	0.0107	0.0099	0.0240	0.0000	0.000E+00
14956.26	0.0121	0.0114	0.0240	0.0000	0.000E+00
11961.74	0.0151	0.0136	0.0240	0.0000	0.000E+00
9962.72	0.0182	0.0166	0.0240	0.0000	0.000E+00

PORESIZER 9320 V2.04

PAGE 3

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA /160

OPERATOR: Evanderson

LP 14:39:32 08/26/11

SAMPLE ID: Am-228815 AC-5220 Alumina Eletrofundida

HP 16:27:24 08/26/11

SUBMITTER: Adriana/Roberio

REF 00:00:00 00/00/00

PRESSURE psia	PORE DIAMETER fm	MEAN DIAMETER fm	CUMULATIVE VOLUME mL/g	INCREMENTAL VOLUME mL/g	DIFFEREN. VOL dV/dD mL/g-fm
6972.37	0.0259	0.0220	0.0240	0.0000	0.000E+00
4975.19	0.0364	0.0311	0.0240	0.0000	0.000E+00
3978.68	0.0455	0.0409	0.0240	0.0000	0.000E+00
2971.67	0.0609	0.0532	0.0240	0.0000	0.000E+00
1971.00	0.0918	0.0763	0.0240	0.0000	0.000E+00
991.66	0.1824	0.1371	0.0240	0.0000	0.000E+00
684.49	0.2642	0.2233	0.0240	0.0000	0.000E+00
586.49	0.3084	0.2863	0.0240	0.0000	0.000E+00
476.49	0.3796	0.3440	0.0240	0.0000	0.000E+00
375.63	0.4812	0.4304	0.0240	0.0000	0.000E+00
290.49	0.6226	0.5519	0.0240	0.0000	0.000E+00
187.50	0.9646	0.7936	0.0240	0.0000	0.000E+00
89.67	2.0170	1.4908	0.0240	0.0000	0.000E+00
63.34	2.8553	2.4361	0.0240	0.0000	0.000E+00
42.85	4.2209	3.5381	0.0240	0.0000	0.000E+00
26.03	6.9475	5.5842	0.0240	0.0000	0.000E+00
18.72	9.6633	8.3054	0.0240	0.0000	0.000E+00
12.92	14.0013	11.8323	0.0240	0.0000	0.000E+00



## 12.5 ANEXO V - Resultados de granulometria de argilas típicas da MRSA por difração laser



### Result: Histogram Report

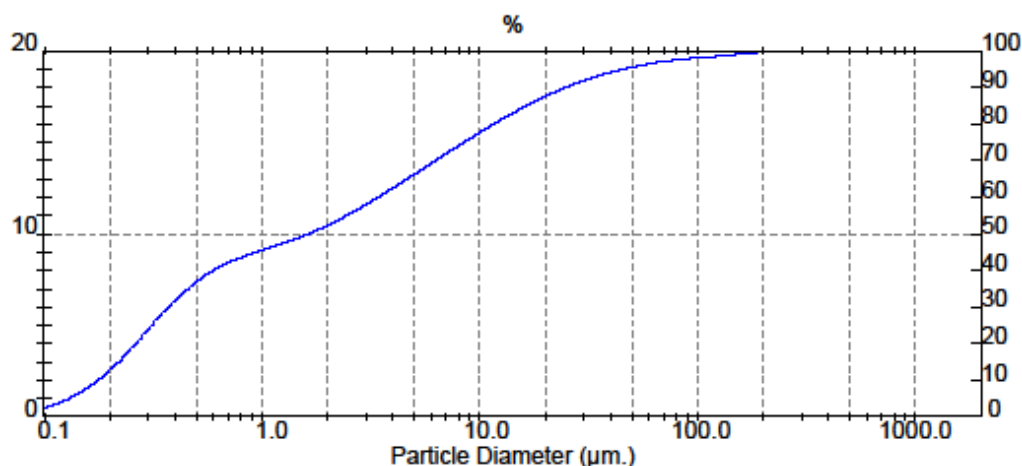
Sample Details		
Sample ID: Argila Porto Formiga	Run Number: 6	Measured: Tue 28 de Feb de 2012 16:24
Sample File: DIVERSOS	Record Number: 820	Analysed: Tue 28 de Feb de 2012 16:24
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Argila Porto de Formiga Usando 15 gotas de pirofosfato de sódio 10% 2 minutos de ultrasom Solicitante: Roberto		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 17.9 %
Presentation: 3OGD	[Particle R.I. - ( 1.5295, 0.0300);	Dispersant R.I. - 1.3300]	Residual: 0.603 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0078 %Vol	Density = 2.550 g / cub. cm	Specific S.A. = 4.8409 sq. m / g
Mean Diameters:	D [v, 0.10] = 0.18 um	D [v, 0.25] = 0.31 um	D [v, 0.50] = 1.64 um
D [v, 0.75] = 8.44 um	D [v, 0.90] = 24.83 um	D [v, 0.98] = 95.85 um	Uniformity = 5.976E+00

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.055	0.08	0.635	40.95	7.31	72.61	84.15	97.67
0.061	0.20	0.700	42.17	8.06	74.23	92.79	97.92
0.067	0.42	0.772	43.19	8.89	75.84	102.3	98.14
0.074	0.72	0.851	44.14	9.80	77.42	112.8	98.34
0.082	1.13	0.938	45.02	10.81	78.96	124.4	98.55
0.090	1.67	1.03	45.86	11.91	80.46	137.2	98.82
0.099	2.34	1.14	46.67	13.14	81.91	151.3	99.06
0.109	3.17	1.26	47.48	14.49	83.32	166.8	99.28
0.121	4.17	1.39	48.35	15.97	84.67	183.9	99.49
0.133	5.36	1.53	49.30	17.62	85.97	202.8	99.66
0.147	6.76	1.69	50.33	19.42	87.20	223.6	99.80
0.162	8.36	1.86	51.45	21.42	88.37	246.6	99.90
0.178	10.20	2.05	52.66	23.62	89.47	271.9	99.96
0.196	12.29	2.26	53.95	26.04	90.49	299.8	99.99
0.217	14.62	2.49	55.32	28.72	91.45	330.6	100.00
0.239	17.19	2.75	56.74	31.66	92.34	364.6	100.00
0.263	19.94	3.03	58.22	34.92	93.15	402.0	100.00
0.290	22.82	3.34	59.73	38.50	93.90	443.3	100.00
0.320	25.71	3.69	61.27	42.45	94.58	488.8	100.00
0.353	28.51	4.07	62.84	46.81	95.19	539.0	100.00
0.389	31.13	4.48	64.44	51.62	95.74	594.3	100.00
0.429	33.54	4.94	66.06	56.92	96.24	655.4	100.00
0.473	35.75	5.45	67.69	62.76	96.67	722.7	100.00
0.522	37.73	6.01	69.32	69.21	97.05	796.9	100.00
0.576	39.47	6.63	70.96	76.32	97.38	878.7	100.00

### Argila Porto Formiga







**Result: Histogram Report**

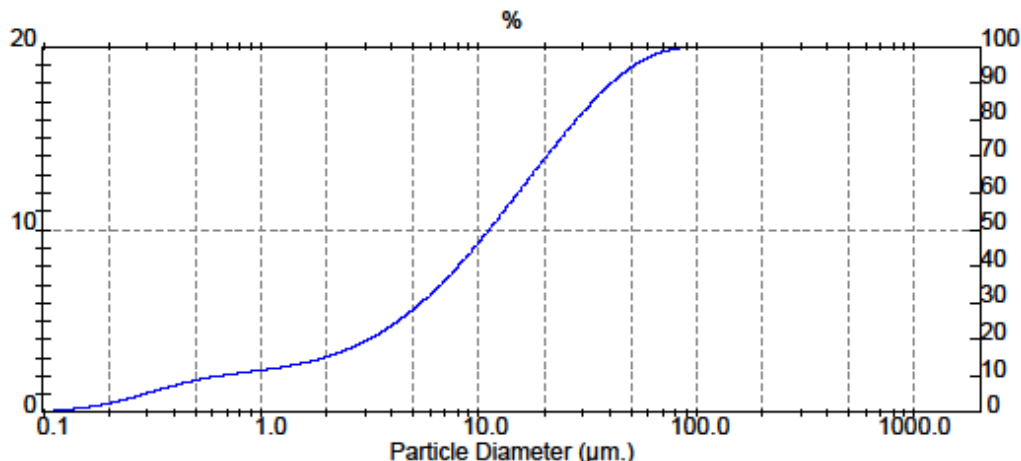
Sample Details		
Sample ID: Argila Pavlone	Run Number: 5	Measured: Tue 28 de Feb de 2012 16:11
Sample File: ARGILA	Record Number: 102	Analysed: Tue 28 de Feb de 2012 16:11
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: Argila Pavlone Usando 15 gotas de pirofosfato de sodio 10% 2 minutos de ultrasom Solicitante: Roberto		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 18.8 %
Presentation: 3OGD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.0300);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.698 %
Analysis Model: Polydisperse	Modifications: None		


Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0151 %Vol	Density = 2.630 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.2855 sq. m / g
Mean Diameters:	D [v, 0.10] = 0.62 um	D [v, 0.25] = 4.24 um	D [v, 0.50] = 11.14 um
D [v,0.75] = 23.92 um	D [v,0.90] = 40.70 um	D [v,0.98] = 65.52 um	Uniformity = 1.093E+00


Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.055	0.01	0.635	10.09	7.31	37.49	84.15	99.60
0.061	0.03	0.700	10.47	8.06	40.21	92.79	99.87
0.067	0.06	0.772	10.81	8.89	43.05	102.3	100.00
0.074	0.11	0.851	11.14	9.80	46.00	112.8	100.00
0.082	0.18	0.938	11.48	10.81	49.04	124.4	100.00
0.090	0.28	1.03	11.82	11.91	52.15	137.2	100.00
0.099	0.40	1.14	12.17	13.14	55.32	151.3	100.00
0.109	0.56	1.26	12.57	14.49	58.53	166.8	100.00
0.121	0.75	1.39	13.01	15.97	61.75	183.9	100.00
0.133	1.00	1.53	13.52	17.62	64.98	202.8	100.00
0.147	1.29	1.69	14.10	19.42	68.21	223.6	100.00
0.162	1.64	1.86	14.77	21.42	71.43	246.6	100.00
0.178	2.05	2.05	15.53	23.62	74.59	271.9	100.00
0.196	2.53	2.26	16.40	26.04	77.66	299.8	100.00
0.217	3.09	2.49	17.39	28.72	80.63	330.6	100.00
0.239	3.71	2.75	18.49	31.66	83.47	364.6	100.00
0.263	4.40	3.03	19.72	34.92	86.16	402.0	100.00
0.290	5.14	3.34	21.09	38.50	88.67	443.3	100.00
0.320	5.89	3.69	22.59	42.45	90.97	488.8	100.00
0.353	6.63	4.07	24.25	46.81	93.02	539.0	100.00
0.389	7.33	4.48	26.06	51.62	94.82	594.3	100.00
0.429	7.98	4.94	28.04	56.92	96.33	655.4	100.00
0.473	8.59	5.45	30.17	62.76	97.55	722.7	100.00
0.522	9.14	6.01	32.46	69.21	98.49	796.9	100.00
0.576	9.64	6.63	34.91	76.32	99.16	878.7	100.00

**Argila Pavlone**



## 12.6 ANEXO VI - Certificado de calibração prensa KRATOS da MRSA.





### CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

Certificado de Calibração: R43907/11      Data da Calibração: 01/07/2011

A Kratos Equipamentos Industriais Ltda., fabricante das máquinas de ensaios Kratos e dos Dinamômetros Kratos, estabelecida em Cotia - SP, na rua Etiópia, 294, telefone (XXX 11 4148-9080), certifica que executou nesta data a calibração conforme especificações abaixo:

**I - Interessado: MAGNESITA REFRAATÓRIOS S.A.**  
 Endereço: PRAÇA LOUIS ENSCH, 240 - CIDADE INDUSTRIAL  
 Cidade: CONTAGEM - UF: MG

**II - Equipamento Calibrado**

Máquina Mod.: EVT 30 MP    N.º Série: 6569
Fabricante: KRATOS
Capac. Nominal da Máquina: 30000 kgf    Ident. da máquina: PRHHP-4070023
Indicador Mod.: IKCL2-USB    N.º Série: 0604077
Fabricante: KRATOS
Identificação do indicador:
Célula de Carga modelo: CCI    N.º Série: 3BD6722
Fabricante: KRATOS
Capac. Nominal Célula de Carga: 30000 kgf
Observação:

**III - Local da Calibração**  
Setor: GCQ

**IV - Resultados da Calibração**


Escala: 1(100%) - Não foi efetuado ajuste.  
 Tipo de esforço: Compressão      Célula de Carga em uso: 1  
 Capacidade da escala: 30000 kgf      Valor de uma divisão: 15 kgf

Fi kgf	M. M. (VC) kgf (N)	q %	b %	a %	U kgf (N)	U %	k
0	0	0	0	0	0	0	0
6000	5951,0 (58359)	0,82	0,07	0,25	22 (21E+01)	0,37	2,00
12000	11925,9 (116953)	0,62	0,11	0,13	24 (24E+01)	0,20	2,01
18000	17901,3 (175552)	0,55	0,06	0,08	24 (23E+01)	0,13	2,00
24000	23873,2 (234116)	0,53	0,07	0,06	27 (26E+01)	0,11	2,02
30000	29870,5 (292930)	0,43	0,05	0,05	27 (26E+01)	0,090	2,02
fo(%)	1a. Série = -0,05    2a. Série = -0,05    3a. Série = 0						

Tipo de Indicação: Direta (no indicador de força do instrumento calibrado)      Ganho: 3580  
 Classe da faixa nominal da escala = 1 (Classe a partir do limite inferior da faixa nominal desta escala (6000kgf)).  
 Padrão utilizado: A      Temperatura média durante a calibração: 25,1°C (U ± 0,3°C)

KRATOS EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS LTDA  
 RUA ETIÓPIA, 294 - BAIRRO RIO COTIA  
 CEP: 06715-775 - COTIA - SP - BRASIL  
 FONE NR: (55) (XXX) (11) 4148 9080

Home Page: www.kratos.com.br  
 E-mail: kratos@kratos.com.br

página 1/3  


DOC. N. 5.4-4  
 REV. N. 15

**KRATOS**  
EQUIPAMENTOS

Laboratório de calibração acreditado pelo Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025, sob o número 0398.  
Certificado de Calibração: R43907/11

Escala: 2(50%) - Não foi efetuado ajuste.  
Tipo de esforço: Compressão Célula de Carga em uso: 1  
Capacidade da escala: 15000,0 kgf Valor de uma divisão: 7,5 kgf

Fi kgf	M. M. (VC) kgf (N)	q %	b %	a %	U kgf (N)	U %	k
0	0	0	0	0	0	0	0
3000,0	2990,4 (29326)	0,32	0,40	0,25	16 (15E+01)	0,53	2,07
6000,0	5983,4 (58677)	0,28	0,25	0,13	17 (16E+01)	0,28	2,13
9000,0	8974,3 (88008)	0,29	0,21	0,08	19 (19E+01)	0,21	2,23
12000,0	11963,7 (117324)	0,30	0,13	0,06	19 (18E+01)	0,16	2,09
15000,0	14962,6 (146733)	0,25	0,09	0,05	18 (17E+01)	0,12	2,05
fo(%)	1a. Série = -0,1		2a. Série = -0,05		3a. Série = 0		

Tipo de Indicação: Direta (no indicador de força do instrumento calibrado) Ganho: 3593  
Classe da faixa nominal da escala = 1 (Classe a partir do limite inferior da faixa nominal desta escala (3000,0kgf)).  
Padrão utilizado: A Temperatura média durante a calibração: 25,1°C (U ± 0,3°C)

Escala: 3(20%) - Não foi efetuado ajuste.  
Tipo de esforço: Compressão Célula de Carga em uso: 1  
Capacidade da escala: 6000 kgf Valor de uma divisão: 3 kgf

Fi kgf	M. M. (VC) kgf (N)	q %	b %	a %	U kgf (N)	U %	k
0	0	0	0	0	0	0	0
1200	1201,55 (11783,2)	-0,13	0,12	0,25	5,9 (58)	0,49	2,00
2400	2397,57 (23512,1)	0,10	0,09	0,13	6,0 (59)	0,25	2,00
3600	3593,03 (35235,6)	0,19	0,04	0,08	6,0 (59)	0,17	2,00
4800	4846,55 (47528,4)	-0,96	0,03	0,06	6,1 (59)	0,13	2,00
6000	5985,21 (58694,9)	0,25	0,03	0,05	6,2 (61)	0,10	2,00
fo(%)	1a. Série = -0,05		2a. Série = -0,1		3a. Série = -0,05		

Tipo de Indicação: Direta (no indicador de força do instrumento calibrado) Ganho: 3588  
Classe da faixa nominal da escala = 1 (Classe a partir do limite inferior da faixa nominal desta escala (1200kgf)).  
Padrão utilizado: B Temperatura média durante a calibração: 25,4°C (U ± 0,3°C)

Escala: 4(10%) - Não foi efetuado ajuste.  
Tipo de esforço: Compressão Célula de Carga em uso: 1  
Capacidade da escala: 3000,0 kgf Valor de uma divisão: 1,5 kgf

Fi kgf	M. M. (VC) kgf (N)	q %	b %	a %	U kgf (N)	U %	k
0	0	0	0	0	0	0	0
600,0	604,90 (5932,0)	-0,81	0,23	0,25	2,6 (26)	0,43	2,01
1200,0	1208,64 (11852,7)	-0,71	0,15	0,13	2,8 (27)	0,23	2,03
1800,0	1798,21 (17634,4)	0,10	0,06	0,08	2,6 (26)	0,14	2,00
2400,0	2395,97 (23496,4)	0,17	0,05	0,06	2,8 (27)	0,12	2,01
3000,0	2994,28 (29363,9)	0,19	0,05	0,05	2,8 (28)	0,093	2,01
fo(%)	1a. Série = -0,1		2a. Série = -0,1		3a. Série = 0,05		

Tipo de Indicação: Direta (no indicador de força do instrumento calibrado) Ganho: 3570  
Classe da faixa nominal da escala = 1 (Classe a partir do limite inferior da faixa nominal desta escala (600,0kgf)).  
Padrão utilizado: B Temperatura média durante a calibração: 25,4°C (U ± 0,3°C)



Laboratório de calibração acreditado pelo Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025, sob o número 0398.

Certificado de Calibração: R43907/11

**Notas:**

- a)  $F_i$  = Força lida no indicador da máquina;  $q$  = Erro relativo de indicação;  $b$  = Erro relativo de repetitividade;  $a$  = Resolução relativa;  $f_0$  = Erro relativo de zero;  $U$  = Incerteza Expandida;  $k$  = Fator de abrangência;  $VC$  = Valor Convencional;  $M.M.$  = Média das medições.
- b) Na linha  $f_0$  (erro relativo de zero) o 1o. valor da linha corresponde a 1a. série de medições, o 2o. valor da linha corresponde a 2a. série de medições e o 3o. valor da linha corresponde a 3a. série de medições.
- c) A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência  $k = XX$ , o qual para uma distribuição  $t$  com  $veff = YY$  graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.
- d) Os resultados contidos neste certificado de calibração referem-se somente ao equipamento descrito no item II, página 1.
- e) Este certificado de calibração só deve ser reproduzido por completo.
- f) Para as máquinas que não possuem indicadores com display a calibração é efetuada a partir do display do software, sendo assim o software está calibrado.
- g) Conforme o SI (Sistema Internacional de Medidas)  $1 \text{ kgf} = 9,80665 \text{ N}$ .
- h) Método utilizado na calibração - PK 5.4-1 baseado na Norma NBR NM-ISO 7500-1/2004.
- i) Local da calibração com ar condicionado.
- j) Foi utilizado o termômetro PLK006-3 calibrado na RBC conforme certificado LV05632/2010R1 com data de vencimento em 10/03/2013, para medir a temperatura durante a calibração de cada escala.
- k) A classe do padrão é baseada na norma da ABNT NBR 6674/1999.

**V - Padrões utilizados na Calibração**

**A - Célula de Carga - Identif. PLK024-1**  
 Marca: Kratos  
 Cert. Calibr.: 97647-101  
 Entid. Exped.: IPT  
 Capacid. Máx.: 100000 kgf  
 Data Últ. Calib: 09/10/09  
 Data Próx. Calib: 09/12/11  
 N°. Cél.: KEI9084  
 N°. Ind.: 3330903  
 Classe: I a partir de 25kN

**B - Célula de Carga - Identif. PLK003A-6A**  
 Marca: Kratos  
 Cert. Calibr.: 110376-101  
 Entid. Exped.: IPT  
 Capacid. Máx.: 10000 kgf  
 Data Últ. Calib: 14/06/11  
 Data Próx. Calib: 14/08/13  
 N°. Cél.: KEI10017  
 N°. Ind.: 3331111  
 Classe: I a partir de 5kN

**VI - Calibração executada por: Odair Senne**

  
 Eng°. Roberto J.S. Tannus / SIGNATÁRIO

## 12.7 ANEXO VII - Resultados históricos de PA para AEB e Chamote Rosa.

Resultados históricos de Porosidade Aparente para Alumina Eletrofundida Branca. Fonte SAP da MRSA			
Lim. Sup.	Lim. Inf.	Val.médio	Data
8,00000	5,50000	5,700000	04/01/2011
8,00000	5,50000	5,600000	19/01/2011
8,00000	5,50000	5,600000	19/01/2011
8,00000	5,50000	6,800000	10/02/2011
8,00000	5,50000	6,800000	12/04/2011
8,00000	5,50000	6,200000	18/04/2011
8,00000	5,50000	6,100000	11/05/2011
8,00000	5,50000	5,700000	18/05/2011
8,00000	5,50000	5,650000	23/05/2011
8,00000	5,50000	6,000000	03/06/2011
8,00000	5,50000	6,000000	17/06/2011
8,00000	5,50000	6,000000	20/06/2011
8,00000	5,50000	5,700000	29/06/2011
8,00000	5,50000	5,700000	19/07/2011
8,00000	0,00000	5,600000	12/08/2011
8,00000	0,00000	5,700000	30/08/2011
8,00000	0,00000	5,900000	26/09/2011
8,00000	0,00000	5,600000	04/10/2011
8,00000	0,00000	6,400000	11/10/2011
8,00000	0,00000	5,600000	21/10/2011
8,00000	0,00000	6,300000	26/10/2011
8,00000	0,00000	6,400000	03/11/2011
8,00000	0,00000	6,000000	25/11/2011
8,00000	0,00000	5,600000	29/11/2011
8,00000	5,50000	6,300000	16/03/2010
8,00000	5,50000	7,500000	22/01/2010
8,00000	5,50000	6,500000	13/05/2010
8,00000	5,50000	6,500000	07/07/2010
8,00000	5,50000	7,000000	06/10/2010
8,00000	5,50000	6,700000	21/01/2011
8,00000	5,50000	5,800000	11/02/2011
8,00000	5,50000	5,800000	14/04/2011
8,00000	5,50000	7,300000	19/04/2011
8,00000	5,50000	5,800000	12/05/2011
8,00000	5,50000	4,900000	16/05/2011
8,00000	5,50000	6,700000	19/05/2011
8,00000	5,50000	5,800000	25/05/2011
8,00000	5,50000	5,700000	26/05/2011
8,00000	5,50000	6,100000	03/06/2011
8,00000	5,50000	6,300000	17/06/2011
8,00000	5,50000	6,300000	20/06/2011
8,00000	5,50000	5,700000	30/06/2011
8,00000	5,50000	6,200000	19/07/2011
8,00000	0,00000	6,200000	15/08/2011
8,00000	0,00000	6,000000	01/09/2011
8,00000	0,00000	7,800000	28/09/2011
8,00000	0,00000	5,800000	05/10/2011
8,00000	0,00000	6,700000	03/11/2011
<b>PA média</b>		<b>6,25261</b>	



Resultados históricos de Porosidade Aparente para Chamote Rosa. Fonte SAP da MRSA			
Valor limite sup.	Lim.inf. tolerância	Val.médio	Data de início
6,00000	3,50000	5,500000	30/12/2008
6,00000	3,50000	5,000000	30/12/2008
6,00000	3,50000	5,300000	30/12/2008
6,00000	3,50000	4,900000	09/01/2009
6,00000	3,50000	5,600000	13/01/2009
6,00000	3,50000	5,600000	15/01/2009
6,00000	3,50000	5,300000	19/01/2009
6,00000	3,50000	5,300000	22/01/2009
6,00000	3,50000	5,900000	16/01/2009
6,00000	3,50000	5,300000	22/01/2009
6,00000	3,50000	5,100000	29/01/2009
6,00000	3,50000	5,500000	30/01/2009
6,00000	3,50000	4,700000	31/01/2009
6,00000	3,50000	5,500000	30/01/2009
6,00000	3,50000	5,200000	05/02/2009
6,00000	3,50000	5,300000	05/02/2009
6,00000	3,50000	5,200000	06/02/2009
6,00000	3,50000	5,500000	11/02/2009
6,00000	3,50000	5,200000	12/02/2009
6,00000	3,50000	5,900000	20/02/2009
6,00000	3,50000	6,000000	04/03/2009
6,00000	3,50000	6,300000	05/03/2009
6,00000	3,50000	5,900000	10/03/2009
6,00000	3,50000	5,900000	05/03/2009
6,00000	3,50000	5,400000	16/03/2009
6,00000	3,50000	4,900000	03/07/2009
6,00000	3,50000	5,100000	24/08/2009
6,00000	3,50000	5,600000	04/09/2009
6,00000	3,50000	4,900000	09/10/2009
6,00000	3,50000	5,500000	05/11/2009
6,00000	3,50000	4,600000	24/03/2010
6,00000	3,50000	5,800000	12/04/2010
6,00000	3,50000	5,800000	06/05/2010
6,00000	3,50000	5,900000	02/06/2010
6,00000	3,50000	5,500000	09/07/2010
6,00000	3,50000	5,800000	05/08/2010
6,00000	3,50000	5,800000	03/09/2010
<b>PA média</b>		<b>5,445946</b>	

Fonte: SAP da MRSA consultado em 22/03/2012

**12.8 ANEXO VIII - Dados típicos de FRX e DRX das principais MPs das utilizadas**

<b>ANÁLISE QUÍMICA FRX Base Calcinada</b>			
	<b>ARGILA ESMERALDAS</b>	<b>AEB</b>	<b>CHAMOTE ROSA</b>
PF	11,42	0,35	0,06
SiO <sub>2</sub>	61,75	0,04	43,81
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,02	2,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,67	99,31	50,65
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14	0,03	2,00
MnO	0,02	0,01	0,01
CaO	0,07	0,04	0,08
MgO	0,51	0,00	0,16
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,53	0,08
K <sub>2</sub> O	2,05	0,00	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,01	0,14
ZrO <sub>2</sub>	0,04	0,01	0,14
UMIDADE	1,53	0,18	0,05
<b>DRX</b>			
	Caulinita	Corindon	Cristobalita
	Quartzo	Alumina Beta	Mulita
	Rutilo		Corindon
	Moscovita		Quartzo
	Gibsita		Rutilo

Fonte: SAP - Sistema de Aprazamento de Produção da MRSA, consultado em 22/03/2012.