

# Efeito das Características da Microssilica no Processamento e Propriedades Finais de Concretos Refratários Auto-Escoantes de Ultra-Baixo Teor de Cimento

**A.R. Studart, V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues  
e S.L. Vendrasco**

*Alcoa Alumínio S.A., Div. de Produtos Químicos, Salto - SP*

*Universidade Federal de São Carlos, DEMa, Via Washington Luís, km 235, C.P. 676,*

*13565-905 São Carlos - SP; e-mail: pars@iris.ufscar.br.*

*Tel.: (016)274-8250, Fax: (016)272-7404*

**Resumo:** Os concretos auto-escoantes de ultra-baixo teor de cimento são caracterizados pela presença de um alto teor de partículas finas, usualmente microssilica, que elevam sua fluidez e resistência mecânica a baixas temperaturas. As microssilicas disponíveis no mercado diferem principalmente quanto ao seu teor de impurezas. Acredita-se que os teores de álcalis solúveis e carbono livre presentes nesta matéria-prima influenciam fortemente o processamento dos concretos auto-escoantes. Neste trabalho, preparou-se concretos de alta alumina com distribuição de tamanho de partículas "gap-sized" para a avaliação da sua fluidez, trabalhabilidade e resistência mecânica em função do tipo de microssilica utilizada. Observou-se que o teor de impurezas afeta a defloculação, o tempo de pega dos concretos, assim como a resistência mecânica após cura e a quente. Considerações sobre as características físicas e químicas relevantes na seleção de microssilicas para produção de concretos auto-escoantes são apresentadas e discutidas.

**Palavras-Chave:** *concretos, refratários, microssilica*

## Introdução

A distribuição de tamanho de partículas de um concreto determina as suas características de aplicação. No caso de concretos auto-escoantes, para que se desenvolva a alta fluidez desejada, as interferências físicas entre os agregados durante a aplicação deve ser mínima. Isto torna-se possível reduzindo propositalmente o fator de empacotamento da fração grosseira e garantindo que os vazios entre os agregados sejam ocupados por uma grande quantidade da fração fina. Aluminas supermóidas, óxidos de cromo finos e microssilicas são matérias-primas cuja distribuição de tamanho de partículas viabiliza sua utilização para tal aplicação. Tais produtos substituem os altos teores de cimento dos concretos convencionais e, além de propiciar alta fluidez aos concretos, elevam o seu empacotamento e, conseqüentemente, sua resistência mecânica. No entanto, o custo relativamente alto das aluminas super-

finas, a toxicidade do óxido de cromo e o formato tipicamente esférico da microssilica têm garantido a vasta utilização desta última matéria-prima em concretos auto-escoantes de baixo e ultra-baixo teor de cimento.

Poucos trabalhos, no entanto, têm investigado as características relevantes a serem consideradas durante a aquisição da microssilica. Tais parâmetros podem indicar os efeitos desta matéria-prima no processamento e nas propriedades finais do concreto, facilitando a seleção desta para cada tipo de aplicação.

## Materiais e Métodos

Foram avaliados três tipos de microssilicas: Elkem 971-D (importada) e duas matérias-primas nacionais que serão aqui denominados NAC1 e NAC2.

A curva de distribuição de tamanho de partículas "gap-sized" utilizada baseou-se no modelo de empacotamento de Andreasen, com coeficiente q igual a 0,21 para a fração

grosseira e 0,37 para a fração fina. Estes coeficientes juntamente com um "gap" posicionado entre estas frações possibilitam o alcance da auto-escoabilidade sem que haja segregação no concreto. As microssílicas estudadas pouco diferem com relação à sua distribuição granulométrica, morfologia e área superficial, de forma que o ajuste dos concretos com relação à curva alvo foi bastante similar, como mostra a Fig. 1.

A formulação utilizada para a composição da curva granulométrica dos concretos é apresentada na Tabela 1.

As microssílicas avaliadas se diferenciam principalmente quanto às suas características químicas, como mostra a Tabela 2.

A técnica de difração de raios-X detectou ainda que as microssílicas nacionais contêm, além de sílica amorfa, também silício metálico e quartzo oriundos das matérias-primas empregadas na sua fabricação.

Os concretos foram preparados com 5,0%-peso de água e tiveram sua fluidez determinada utilizando-se um cone com 100 mm de diâmetro. O espalhamento percentual da massa após elevação deste cone foi tomado como o índice de fluidez do concreto. A trabalhabilidade das massas foi avaliada através do acompanhamento deste índice com o tempo. A resistência mecânica dos concretos curados por 24 h e secos a 110 °C foi determinada em ensaios de flexão a três pontos. A sua resistência mecânica a quente foi obtida da mesma forma após sinterização por 12 h a diferentes temperaturas.

## Resultados e Discussões

A fluidez inicial e a trabalhabilidade dos concretos são apresentados na Fig. 2 em função do tipo de microssílica e do cimento utilizados.

Acredita-se que a fluidez inicial e a trabalhabilidade inferiores dos concretos contendo as microssílicas nacionais estão relacionadas com efeitos de floculação e accele-

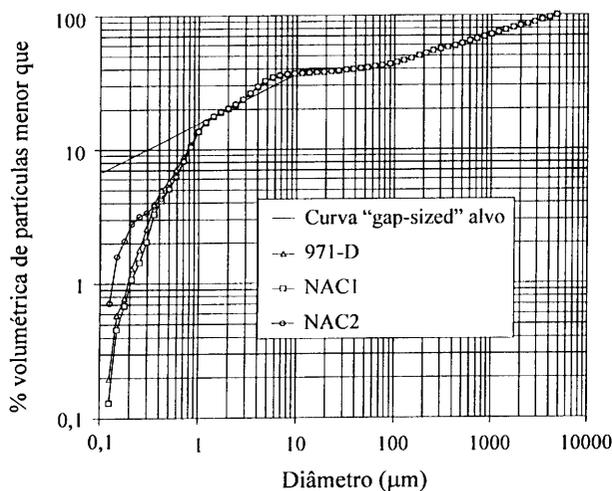


Figura 1. Distribuição granulométrica dos concretos.

ração da pega do cimento. Estes efeitos deletérios das microssílicas impuras também foram observados por Myhre *et al.*<sup>1</sup> e Bayoux *et al.*<sup>2</sup>

Os elevados teores de álcalis solúveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) presentes nas microssílicas nacionais aumentam a força iônica do meio aquoso e, possivelmente, a tendência à floculação das partículas estabilizadas eletrostaticamente. A floculação reduz a quantidade de água disponível para separar as partículas e, com isso, a fluidez inicial das massas. A trabalhabilidade dos concretos também é reduzida, uma vez que a concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  hidratados se eleva, aumentando a taxa de precipitação dos hidratos.

Tabela 1. Formulação dos concretos.

Matérias-primas	% - peso	
	4/10	18.5
	8/20	3.1
Alumina	10/36	8.2
eletrofundida	20/40	4.1
marron	8/F	12.5
	40/F	7.5
	60/F	7.7
Alumina	A-1000SG	15.3
calcinada	A-3000FL	17.7
Cimento	CA 25R ou CA 270	1.5 ou 1.1 <sup>(*)</sup>
	Microssílica	3.9
	Darvan 811D	0.03
Aditivos	Tripolifosfato de sódio	0.03
	Ácido cítrico	0.07
	Bicarbon. de sódio	0.004

(\*) Teor variável para que a mesma porcentagem total de CaO do concreto fosse mantida.

Tabela 2. Análise química das microssílicas (teor solúvel entre parênteses).

%	Elkem 971-D	NAC1	NAC2
$\text{Na}_2\text{O}$	0,280 (0,03)	0,315 (0,14)	0,321 (0,15)
$\text{K}_2\text{O}$	0,430 (0,06)	0,930 (0,56)	1,114 (0,62)
CaO	0.150	0.225	0.207
C livre	0.99	-	3.18
pH	5.5	8.5	8.6

O teor de carbono livre contido na microsilica é outro parâmetro que influencia a fluidez inicial dos concretos. Acredita-se que este elemento reduza a molhabilidade da massa, dificultando o recobrimento das partículas pela água e elevando, conseqüentemente, o teor de água necessário para se alcançar níveis de fluidez superiores.

Caso a floculação realmente tenha ocorrido, a distribuição granulométrica do concreto durante a mistura se desviou daquela apresentada na Fig. 1, estreitando a sua faixa de tamanhos de partícula. Este efeito juntamente com a retenção de água dentro dos flocos deve ter determinado o comportamento dilatante observado nas massas contendo as microsilicas nacionais.

A aceleração da pega do cimento, além de reduzir a fluidez inicial, diminui drasticamente a trabalhabilidade das massas. Este efeito foi observado tanto para o cimento CA 25R como para o CA 270. A diferença entre estes dois ligantes é que o primeiro contém várias fases de aluminato de cálcio de distintas reatividades, e o segundo é constituído predominantemente por uma fase de baixa velocidade de hidratação. Desta forma, nos concretos com CA 25R a precipitação dos hidratos ocorre continuamente desde a mistura da massa, prejudicando a sua fluidez inicial. Nas massas contendo CA 270 toda a etapa de hidratação ocorre tardiamente, porém em curto espaço de tempo, possibilitando valores superiores de fluidez inicial em comprometimento, no entanto, da trabalhabilidade do concreto.

A pega acelerada observada nos concretos contendo as microsilicas nacionais está relacionada com seu elevado teor de álcalis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^+$ ). Segundo Currell *et al.*<sup>3</sup>, a reação de hidratação dos cimentos de aluminato de cálcio ocorre da seguinte maneira:

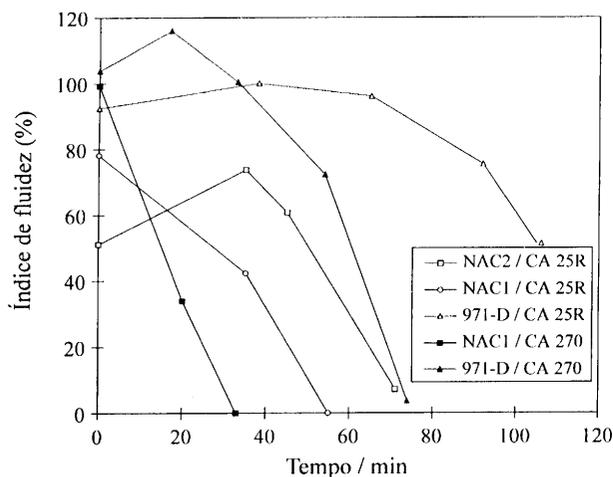
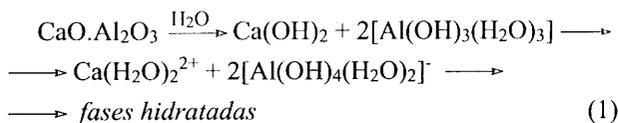


Figura 2. Fluidez e trabalhabilidade dos concretos.

Desta forma, quaisquer impurezas que elevem a concentração de íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  hidratados estarão contribuindo, segundo o princípio de Le Chatelier, para a formação de hidratos e, conseqüentemente, para a pega precoce do cimento. O maior teor de cálcio das microsilicas nacionais favorece a reação 1. Mas além deste elemento, de acordo com White *et al.*<sup>4</sup>, os íons de  $\text{Na}^+$  advindos da microsilica reagem com a alumina da massa para formar aluminato de sódio em solução, elevando a concentração de íons  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  hidratados e acelerando a pega do cimento. Acredita-se que os íons de  $\text{K}^+$  atuem da mesma forma que os íons de  $\text{Na}^+$ , reduzindo ainda mais a trabalhabilidade dos concretos com microsilicas impuras.

Temperaturas superiores também favorecem a precipitação dos hidratos. Os concretos com as microsilicas nacionais, devido à sua característica dilatante, aqueceram-se durante a mistura, o que, certamente, ajudou a reduzir o seu tempo de pega.

Considerando os valores semelhantes de porosidade após cura dos concretos ( $\approx 13\%$ ), supõe-se que a pega mais acelerada das massas com as microsilicas nacionais determinou a sua maior resistência mecânica a frio, como mostra a Fig. 3. Este resultado concorda com a hipótese de Bayoux *et al.*<sup>2</sup>, segundo a qual a resistência mecânica dos concretos é diretamente proporcional à quantidade de hidratos precipitados nos primeiros quinze minutos após a mistura.

Apesar da superior resistência mecânica após cura dos concretos contendo microsilicas nacionais, o elevado teor de álcalis ainda contido nestes corpos comprometeu as suas propriedades mecânicas acima de  $1300^\circ\text{C}$ , como mostra a Fig. 4.

Os concretos contendo a microsilica mais pura apresentaram comportamento semelhante aos obtidos por Myhre *et al.*<sup>1</sup> O aumento do módulo de ruptura a  $1400^\circ\text{C}$  para a composição contendo a microsilica 971-D, pode ser atribuído à formação de grãos aciculares de mulita na matriz que fortificam a ligação entre os agregados (confirmados por difração de raios-X). A resistência mecânica volta a cair a  $1500^\circ\text{C}$  devido à formação de maiores quantidades de fases líquidas no concreto. Myhre e seus colaboradores<sup>1</sup> avaliaram concretos de alta alumina com 8%-peso de microsilica contendo agregados de alumina eletrofundida branca. A maior quantidade de microsilica disponível para a formação de mulita e, principalmente, a utilização de agregados de alta pureza garantiram valores de módulo de ruptura a quente para estes concretos de 3 a 5 vezes superiores aos aqui obtidos.

Acredita-se que os álcalis, o silício metálico de baixo ponto de fusão e os óxidos de ferro e titânio (provenientes dos agregados) presentes nos concretos com microsilica NAC1 formaram uma quantidade de fase líquida a  $1400^\circ\text{C}$  suficiente para se anular o efeito fortalecedor da mulita produzida a esta temperatura. Vê-se, portanto, que a re-

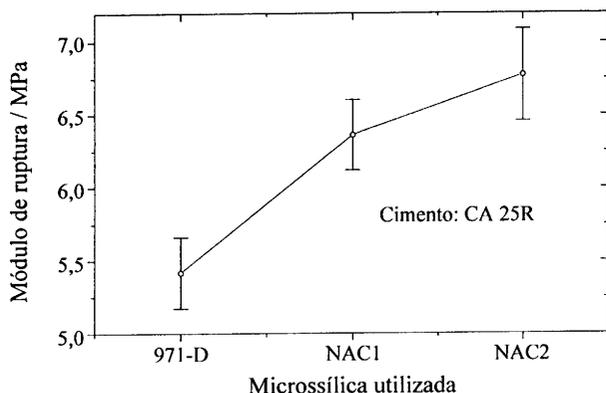


Figura 3. Resistência mecânica a frio dos concretos.

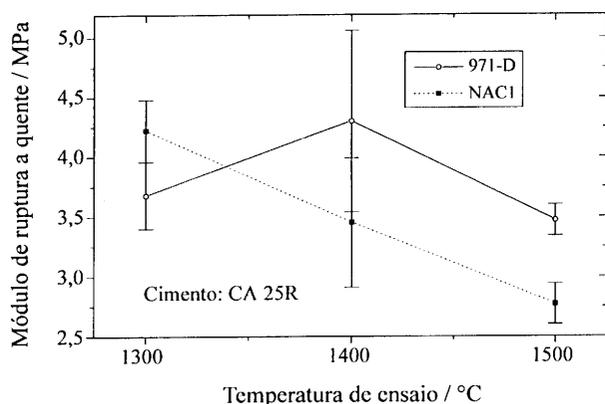


Figura 4. Resistência mecânica a quente dos concretos.

sistência mecânica dos concretos contendo a microsilica impura se reduz monotonicamente acima de 1300 °C, à medida que mais fase líquida é formada. Um dos concretos avaliados por Myhre *et al.*<sup>1</sup> era constituído por 8%-peso de uma microsilica mais impura que a NAC1 ( $\cong 2,7\%$  de álcalis). No entanto, por utilizar alumina eletrofundida de alta pureza o efeito benéfico da mulita a 1400 °C pôde ser observado, com valores de módulo de ruptura a esta temperatura 4 vezes superiores aos aqui encontrados. Desta forma, não há como formular concretos auto-escoantes de baixo custo e boas propriedades mecânicas a quente sem se exigir um nível mínimo de pureza nas suas matérias-primas.

## Considerações Relevantes

Considerando-se que as microsilicas disponíveis no mercado apresentam características físicas semelhantes, os parâmetros mais relevantes para a seleção desta matéria-prima são de caráter químico.

Observou-se que o teor de álcalis presente na microsilica é um dos parâmetros mais importantes a ser considerado na sua escolha. Microsilicas impuras podem ser fácil e rapidamente identificadas despejando-as em água. Um

som de efervescência devido, provavelmente, à reação dos álcalis solúveis com a água é bem perceptível quando a matéria-prima é impura.

Um indicativo mais preciso do teor de álcalis é o pH da microsilica, uma vez que estes elementos têm caráter fortemente básico na presença de água. Microsilicas mais puras apresentam pH em torno de 5. Valores de pH mais elevados são indicativos de uma matéria-prima mais impura.

O teor de carbono também dificulta o processamento dos concretos e, por isso, deve ser considerado.

Apesar das dificuldades de processamento impostas por microsilicas impuras, acredita-se que o efeito dos álcalis solúveis nesta etapa pode ser sensivelmente reduzido através dos seguintes procedimentos:

Utilização de defloculantes isentos de sódio com o intuito de se reduzir a quantidade deste elemento em solução. Com isso, a tendência à floculação das partículas seria reduzida devido à diminuição da força iônica do meio; e a trabalhabilidade das massas não seria tão deteriorada pelo excesso de íons  $\text{Na}^+$  solúveis.

Uso de um defloculante polimérico catiônico, já que as partículas de alumina e microsilica devem apresentar um balanço de cargas negativo na faixa de pH dos concretos (10 a 12). Com isso, haveria adesão de alta afinidade entre as moléculas do defloculante e as partículas, e estas manteriam cargas opostas necessárias para a defloculação.

Utilização de uma molécula polimérica não iônica capaz de deflocular as partículas por efeito unicamente estérico. Para isto, a molécula deve apresentar extremidades opostas de caráter liofílico e liofóbico. Esta alternativa é interessante porque este tipo de defloculação não é influenciada pela força iônica do meio, reduzindo o efeito deletério das impurezas das microsilicas nacionais sobre a defloculação.

Adição de maiores quantidades de retardadores de pega, de modo que o efeito acelerador dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^+$  das microsilicas impuras seja reduzido.

No entanto, é importante salientar que embora estas alternativas possam facilitar o processamento dos concretos com microsilicas nacionais, nenhuma delas reduz a quantidade de álcalis fornecidos por estas matérias-primas. Desta forma, a utilização de microsilicas impuras confere inevitavelmente propriedades mecânicas a quente inferiores aos concretos em que são empregadas.

## Conclusões

Os parâmetros importantes a serem considerados na seleção das microsilicas são o seu teor de álcalis solúveis, carbono livre e o seu pH.

Acredita-se que os álcalis solúveis elevam a força iônica da solução e, com isso, a probabilidade de floculação da fração fina do concreto. Estas impurezas também aceleram a pega do cimento devido à elevação, através dos

mecanismos citados, da concentração dos reagentes necessários para a precipitação dos hidratos. Estes efeitos simultâneos afetam a fluidez inicial e a trabalhabilidade dos concretos.

O cimento CA 270 confere auto-escoabilidade aos concretos com as microssílicas nacionais, em comprometimento, no entanto, da sua trabalhabilidade.

Alguns procedimentos comentados neste trabalho podem amenizar os efeitos indesejados das impurezas das microssílicas nacionais. No entanto, a resistência mecânica a quente dos concretos é inevitavelmente comprometida quando estas matérias-primas são utilizadas. Por isto, microssílicas impuras seriam mais indicadas na fabricação de concretos de refratariedade inferior (60-80%  $Al_2O_3$ , por exemplo).

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Fapesp, CNPq e Alcoa Alumínio S.A. pelo apoio recebido no desenvolvimento

deste trabalho e ao Adilson Bellobraydic pelo auxílio na preparação dos concretos.

### **Referências**

1. Myhre, B.; Hundere, A. Effect of different finest fractions ( $SiO_2$  and/or  $Al_2O_3$ ) in alumina based ultra low cement castables. *Am. Cer. Soc. Meeting* 12 p., 1996.
2. Bayoux, J.P. In *Theory and practice of fume silica - aluminous cement interactions* Part 1. Lafarge Fondu International Publications, 21 p., 1990.
3. Currell, B.R.; Grzeskowiak, R.; Midgley, H.G.; Parsonage, J.R. The acceleration and retardation of set high alumina cement by additives. *Cem. Concr. Res.* **1987**, *17*, 3, p. 420-432.
4. White, P.; Fletcher, N.C.; Reeves, T.D. *Use of fume silica and other ultrafine particles in low cement castables*. UNITECR'91 Conference, p. 259-263, 1991.