

Universidade da Beira Interior

Departamento de Engenharia Electromecânica

Processo de Desenvolvimento dum Betão Refractário sem Cimento

Magda Isabel Lucas Parente Antunes

Dissertação para a obtenção de Grau de Mestre em

Engenharia e Gestão Industrial

Covilhã, 2010

UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Departamento de Engenharia Electromecânica

Processo de Desenvolvimento dum Betão Refractário sem Cimento

Magda Isabel Lucas Parente Antunes

**Dissertação para a obtenção de Grau de Mestre em
Engenharia e Gestão Industrial**

Orientadores: Professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

Professor Doutor João Carlos de Oliveira Matias

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível graças a colaboração de diversas pessoas e entidades que das mais diversas formas contribuíram para a sua realização. Desta forma gostaria de expressar os meus mais sinceros agradecimentos, em particular:

- À Universidade da Beira Interior pelas instalações laboratoriais disponíveis e ajuda preciosa da bolsista de investigação científica Eng. Deesy Pinto pela sua disponibilidade em explicar processo de fabrico e metodologias de ensaio.
- Aos meus orientadores Professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva e Professor Doutor João Carlos de Oliveira Matias pela sua excelente orientação científica, transmissão de conhecimentos e pelo incentivo e apoio contínuo na realização deste trabalho.
- À minha família que são o pilar fundamental na minha vida.
- Aos meus amigos e colegas pelo motivação e apoio demonstrado no decorrer da realização do trabalho.

Dedicatória

Dedico esta dissertação a MIM.

Resumo

O presente trabalho consiste numa revisão teórica sobre o tema Processo de Desenvolvimento dum Betão Refractário sem Cimento. Para uma abordagem adequada deste tema, optou-se por subdividi-lo em quatro capítulos, nomeadamente:

- A evolução histórica do material cerâmico
- Inovação tecnológica
- Materiais
- Análise dos mecanismos de hidratação.

O capítulo intitulado “A evolução histórica do material cerâmico” apresenta inicialmente um enquadramento histórico do material cerâmico, desde os primórdios até actualidade. De seguida, são definidos e classificados os materiais cerâmicos. Este primeiro capítulo termina com uma breve análise da sua aplicação.

O capítulo denominado “Inovação tecnológica” expõe as abordagens pela inovação.

O capítulo intitulado “Materiais” consiste numa introdução ao material de estudo, sua composição, características e comportamentos reológicos.

Por último, o capítulo denominado “Análise de mecanismos de hidratação” apresenta os principais factores que influenciam a formação dos compostos presentes nos mecanismos.

O trabalho culmina com as conclusões gerais, que consistem numa reflexão sobre o trabalho realizado e possíveis trabalhos futuros.

Palavras-chave: Material cerâmico, Refractários, Hidratação e Inovação.

Abstract

This work is a theoretical review about the subject of Development Process of a Refractory Hardened without Cement. To address adequately this issue, we chose to subdivide it into four chapters, namely:

- The historical development of the ceramic material.
- Technological Innovation.
- Materials
- Analysis of the mechanisms of hydration.

The chapter entitled the historical development of the ceramic material begins by presenting a historical background of the ceramic material, from the earliest times until today. Then are defined and classified the ceramics. This first chapter ends with a brief review of their application.

The chapter Technological Innovation presents the approaches for innovation.

The chapter entitled Materials is an introduction to the study material, its composition, characteristics and rheological behavior.

Finally, the chapter Analysis of the mechanisms of hydration presents the main factors influencing the formation of the compounds present in the mechanisms.

The work culminates with the overall findings, which consist in a reflection on the work and possible future work.

Key-words: Ceramic material, Refractory, Hydration and Innovation.

Índice

Glossário.....	vi
Lista de tabelas	vii
Lista de figuras	viii
Capítulo 1 - A evolução histórica do material	1
Motivação.....	2
Objectivo	3
Enquadramento Histórico	3
Classificação dos materiais cerâmicos.....	6
Ligantes	15
Cimento Portland.....	19
Cimento aluminoso.....	20
Referências	23
Capítulo 2	25
Introdução.....	26
Métodos de previsão.....	28
Inovação Tecnológica.....	29
Conceitos de Inovação	29
Referências:	33
Capítulo 3 - Materiais Refractários	34
Materiais Refractários	35
Caracterização do material	35
Materiais cerâmicos refractários.....	38
Betões Refractários.....	40
Comportamento Reológico.....	44
Referências	50
Capítulo 4 - Mecanismos de Hidratação.....	53
Mecanismo de Hidratação	54
Referências	61
Conclusões Gerais	62

Nomenclatura

C (CaO)- Óxido de Cálcio.

S (SiO₂) – Silica.

A (Al₂O₃)- Alumina.

F (Fe₂O₃)- Óxido de Ferro.

C₃S (3(CaO)SiO₂)- Silicato tricálcico.

C₂S (2(CaO)SiO₂)- Silicato dicálcico.

C₃A (3(CaO)Al₂O₃)- Aluminato tricálcico.

C₄AF (4(CaO)Al₂O₃Fe₂O₃)- Aluminoferrato tetracálcio.

MgO – Óxido de magnésio.

ZrO₂ – Zircónia.

TiO₂- Dióxido de titânio.

Na₂O-Óxido de sódio.

K₂O- Óxido de potássio.

PE- Polietileno.

PP- Policloreto de vinila ou cloreto de polivinila.

PVC- Polipropileno.

PET- Polietileno tereftalato.

SSA_{int} - Área da superfície específica.

N- Número de partículas num dado volume.

D_m^2 - Número médio de intervalo das partículas.

d - Densidade dos pós.

MPT- Maximum Paste thickness.

VSA_g - Área superficial volumétrica de grossos.

V_{sg} - Concentração volumétrica de grossos.

P_{ofg} - Porosidade da distribuição.

V_a - Valor máximo do volume aparente.

IF- Índice de fluidez.

D_{Esp} - Valor do diâmetro de espalhamento.

D_i - Diâmetro da base do cone.

SRA- Shrinkage reducing admixture.

SCA- Shrinkage reducing admixture.

LCC- Betões de baixo cimento.

ULCC- Betões de ultra baixo cimento.

NCC- Betões refractários sem cimento.

a/c – Razão água cimento.

$PE_{máx}$ - Eficiência de empacotamento máximo.

PE_L - Empacotamento de grossos.

PE_m - Empacotamento de médios.

PE_S - Empacotamento de finos.

CPFT – Percentagem cumulativa menor que D.

D- Diâmetro da partícula.

D_L - Diâmetro da partícula de maior tamanho.

q- Módulo ou coeficiente da distribuição granulométrico.

D_s - Diâmetro da partícula de menor tamanho.

$CaCO_3$ - Carbonato de Cálcio.

Glossário

Energia de Activação – É a energia mínima necessária para que se inicie uma dada reacção. Se não possuírem esta energia, as moléculas permaneceram intactas e não haverá nenhuma alteração nenhuma alteração como resultado da colisão.

Princípio Le Chatelier- O Princípio de Le Chatelier diz que se um sistema em equilíbrio for perturbado externamente, o sistema ajusta-se de forma a minimizar a acção dessa perturbação.

Densidade (ou massa volúmica) – de um objecto define-se como o quociente entre a massa e o volume. ($1\text{g/cm}^3 = 1\text{g/mol} = 1.000\text{Kg/m}^3 = 1\text{g/l} = 0.001\text{g/ml}$).

Solubilidade – É o número de gramas de soluto num litro de solução saturada (g/l) também pode ser definida como solubilidade molar em que as unidades são (mol /l)

Solução saturação – Uma solução é caracterizada pela sua capacidade de dissolver o soluto e diz solução saturada quando tem a capacidade máxima de soluto dissolvido na solução.

Energia de Gibbs- $G=H$ (entalpia em J) $+T(^{\circ}\text{K})\cdot S$ (entropia).

Entalpia- Propriedade termodinâmica que quantifica o fluxo de calor para dentro ou para fora de um sistema num processo a pressão constante.

Entropia - Medida do grau de desordem de um sistema.

Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição química de algumas argilas.	8
Tabela 2 - Composições químicas de algumas loiças brancas.	9
Tabela 3 - Composição típica do cimento Portland.	20
Tabela 4 - Composição típica do cimento aluminoso.	21
Tabela 5 - Mistura de compostos de materiais cerâmicos.	38
Tabela 6 - Classificação dos betões de acordo com a percentagem de CaO.	43

Lista de figuras

Figura 1- Exemplos de cerâmica campaniforme.	4
Figura 2- Exemplo de cerâmica Ibérica.	5
Figura 3- Classificação do material cerâmico segundo APICER	6
Figura 4- Sistema ternário com as matérias-primas cerâmicas comuns as loiças brancas.10	
Figura 5 - Sistema ternário CaO –Al ₂ O ₃ - SiO ₂ .	11
Figura 6- Classificação de argilas para uso cerâmico, consultores de geologia aplicada e engenharia do ambiente (VISA).	12
Figura 7- Representação do consumo actual de materiais em engenharia em peso.13	
Figura 8- Exemplos de aplicação de material cerâmico noutras áreas.	14
Figura 9- Representação do processo de fabrico do cimento.	17
Figura 10 - Exemplos de aplicação do cimento Portland.	22
Figura 11- Exemplos de aplicação do cimento de aluminato de cálcio.	22
Figura 12- Metodologia da Ciência da Previsão.	27
Figura 13- Métodos de previsão.	28
Figura 14- Explicação do Conceito de Inovação.	30
Figura 15 – Representação dos conceitos de inovação de acordo com o impacto social.	

Figura 16- Representação do procedimento experimental do índice de fluidez (ASTM 230).	37
Figura 17- Esquematização da obtenção de betão.	41
Figura 18- Exposição de diferentes arranjos de empacotamento de partículas de vários tamanhos, Modelo de Furnas.	46
Figura 19- Representação gráfica dos modelos matemáticos de Furnas, Andreasen e Alfred.	48
Figura 20 – Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$.	55
Figura 21- Diagrama de energias para a reacção de hidratação dos cimentos de aluminato de cálcio.	57
Figura 22- Representação das reacções mais comuns neste tipo de betões.	58
Figura 23- Diagrama de energias para reacção de Hidratação apresenta as diferentes barreiras de Energia de Activação.	59

Capítulo 1

A evolução histórica do material cerâmico

Capítulo 1

Motivação

Na composição de um material refractário é usual a presença dos constituintes: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 e CaO como elementos principais.

A presença do CaO é determinante como ligante à temperatura ambiente, promovendo os mecanismos de presa originando a consolidação. Mas, devido às fases vitreas que se formam a temperaturas elevadas, o teor de CaO tem vindo gradualmente a ser reduzido. Desde os refractários tradicionais com 15 % CaO , comuns até à década de 80, passou-se para os LCC ($\cong 5\% CaO$) e ULCC ($\cong 1\% CaO$) no início do século XXI e a tendência é ainda uma redução maior até ao zero cement castable. Mas, qual a influência da presença do CaO ?

Prejudica o comportamento termo – mecânico do refractário?

Se houver uma alternativa para promover os mecanismos de consolidação a sua presença na composição é dispensável a temperaturas elevadas?

Objectivo

Com este trabalho pretendeu-se responder às questões anteriores, caracterizando a influência da presença de cimento aluminoso na composição de um material cerâmico refractário.

Por outro lado, sendo este novo produto, pretendeu-se de forma objectiva avaliar o seu carácter inovador e as suas implicações no impacto ambiental apresentando as suas vantagens e limitações.

Enquadramento Histórico

Os materiais cerâmicos surgem da necessidade que o ser humano teve em armazenar e transportar os produtos que a natureza lhe dava, para tal utilizavam recipientes de barro que eram moldados e posteriormente secos ao sol ou cozidos em fornos rudimentares [1].

Os primeiros fragmentos de cerâmica datam ainda da Idade da Pedra, à cerca de 10.000 anos. No entanto, foi na Ásia (Irão, Palestina e sul da Turquia) que houve um maior desenvolvimento da cerâmica, tendo em conta a necessidade de armazenar os alimentos recolhidos da agricultura, pois certos produtos como o trigo e cevada cresciam espontaneamente [2].

Em Portugal a introdução dos materiais cerâmicos devem-se às influências externas tanto a Europeia como a Mediterrânea, para o desenvolvimento desta arte muito contribuíram os “invasores” e os mercadores.

Originou o aparecimento das cerâmicas campaniforme e ibérica, que com a chegada dos Romanos e dos Árabes contribuíram para desenvolvimento da olaria [2].

As imagens da figura 1- a,b,c e d ilustram a cerâmica campaniforme, enquanto as imagens da figura 2- a e b representam a cerâmica ibérica.



a



b



c



d

Figura 1: Exemplos de cerâmica campaniforme Portuguesa do século III A.C.: a- Imagem de fragmentos expostos no museu Histórico Municipal de Baena, Espanha [16]; b - Imagens de vasos expostos no museu nacional de Arqueologia, Lisboa [17]; c- Imagem de vaso exposto no museu de Zaragoza, Espanha [18]; d- Imagem de prato exposto no museu nacional de Arqueologia, Lisboa [19].



a



b

Figura 2 - Exemplos de cerâmica ibérica século IV-VI A.C.: a -Imagem de urna funerária ibérica, exposta no museu arqueológico de Lorca [20]; b - Imagem de vaso decorativo ibérica, exposta no museu arqueológico de Lorca [20].

O grande desenvolvimento e a definitiva industrialização verificou-se no século XVII e XVIII com a fundação da Fabrica do Rato nas Caldas das Rainha. Depois no século XIX o aparecimento da porcelana (Vista Alegre) e da Fiança fina, verificando-se um aumento progressivo de fábricas até ao século XIX e século XX tendo diminuindo nas décadas seguintes como consequência do aparecimento de produtos ingleses mais baratos e melhor qualidade saídos da Revolução Industrial [4].

Classificação dos materiais cerâmicos

O uso dos materiais cerâmicos é muito diversificado: desde dos utensílios de cozinha, à linha branca sanitária, passando pelas cerâmicas técnicas abrasivas. Assim, a classificação do material cerâmico é vasta e diversa o que implica dividi-la em subsectores de acordo com a sua função, matérias-primas, propriedades e áreas de utilização [3], podendo classificar-se de acordo com a figura seguinte:



Figura 3: Classificação do material cerâmico segundo APICER [2].

Cerâmica Vermelha – Utiliza basicamente argila comum que apresenta uma cor vermelha. A massa é obtida para apresentar propriedades como boa plasticidade, boa capacidade de absorver água e elevada trabalhabilidade. Este tipo de cerâmica utiliza-se tanto em produtos utilitários como exemplo vasos, talhas como na construção civil no fabrico de produtos como por exemplo as telhas ou os tijolos [2].

Cerâmica ou material de revestimento – Este tipo de cerâmica é obtida pela mistura de argilas e outras matérias-primas inorgânicas, podendo classificar como plásticas e

não plásticas. Sendo as matérias-primas plásticas constituídas por as argilas e caulino cerâmicas não- plásticas temos os filitos, talcos e carbonatos. Este tipo de cerâmica usa-se em azulejo e mosaicos de revestimentos [2].

Cerâmicas branca – A sua constituição são argilas e feldspatos com ausência de óxidos de ferro, utiliza-se em loiças sanitária.

Materiais refractários – O grupo de refractários têm como finalidade suportar elevadas temperaturas nas condições específicas de um processo e de operação dos equipamentos industriais, que envolveram esforços mecânicos, ataque químicos, variações bruscas de temperatura.

Abrasivos – A sua composição é constituída por alumina e carboneto de silício que são dois abrasivos mais usados neste tipo de material. Usa-se em material em resinas orgânicas ou borrachas.

Vidro – O vidro material que mediante a sua aplicação pode ser constituídos por diversos componentes inorgânicos tendo como base a sílica (SiO_2) [15].

Cerâmica de alta tecnologia – Este tipo de cerâmica distingue-se dos outros materiais dado o seu elevado grau de pureza da matéria-prima como são exemplos a zircónia, alumina e a magnesia, entre outros. Tem-se desenvolvido esta classe de cerâmica para aplicações muito diversas, por exemplo quer ao nível dos actos médicos quer a nível da indústria automobilística [4].

Genericamente, os materiais cerâmicos são produzidos a partir da argila que existe em toda a crosta terrestre quer a céu aberto que em minas ou em jazidas. Porém as argilas quando extraídas da natureza contêm impurezas orgânicas sendo por isso sujeitas a processos mecânicos e químicos para remoção ou adição de elementos da sua composição de acordo com a sua aplicação. [3, 4,6]

As cerâmicas tradicionais são constituídas por três componentes básicos: argila, sílica e feldspato. A argila consiste em alumínio - silicatos hidratados (Al_2O_3) com pequenas impurezas que são outros óxidos como os: MgO, TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO, Na_2O e K_2O .

Tabela 1 – Composição química de algumas argilas. [15]

Tipo de argilas	Percentagem em peso dos principais óxidos									Perda por queima
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	
Caulino	37,4	45,5	1,68	1,30	0,004	0,03	0,011	0,005	13,9	
Argilas branca do Tennessee (EUA)	30,9	54,0	0,74	1,50	0,14	0,20	0,45	0,72	...	11,4
Argilas branca do Kentucky (EUA)	32,0	51,7	0,90	1,52	0,21	0,19	0,38	0,89	...	12,3

Nos cerâmicos tradicionais, a argila fornece propriedades plásticas antes do endurecimento provocado pela cozedura. A sílica tem um elevado ponto de fusão enquanto o feldspato tem um ponto de fusão baixo, que quando a mistura é cozida, dá origem a um vidro que se liga entre si os componentes refractários.

Tabela 2 - Composições químicas de algumas loiças brancas [15].

Tipo de material	caulino	Argila branca	Feldspato	Quartzo	Outro
Porcelana dura	40	10	25	25	
Loiça isoladora eléctrica	27	14	26	33	
Loiça sanitária vidrada	30	20	34	18	
Isolador eléctrico	23	25	34	18	
Telha vidrada	26	30	32	12	
Loiça branca semivitrada	23	30	25	21	
Loiça de osso	25	15	22	38 cinzas de ossos
Loiça de hotelaria	31	10	22	35	2 CaCO ₃
Porcelana dentária	5	...	95		

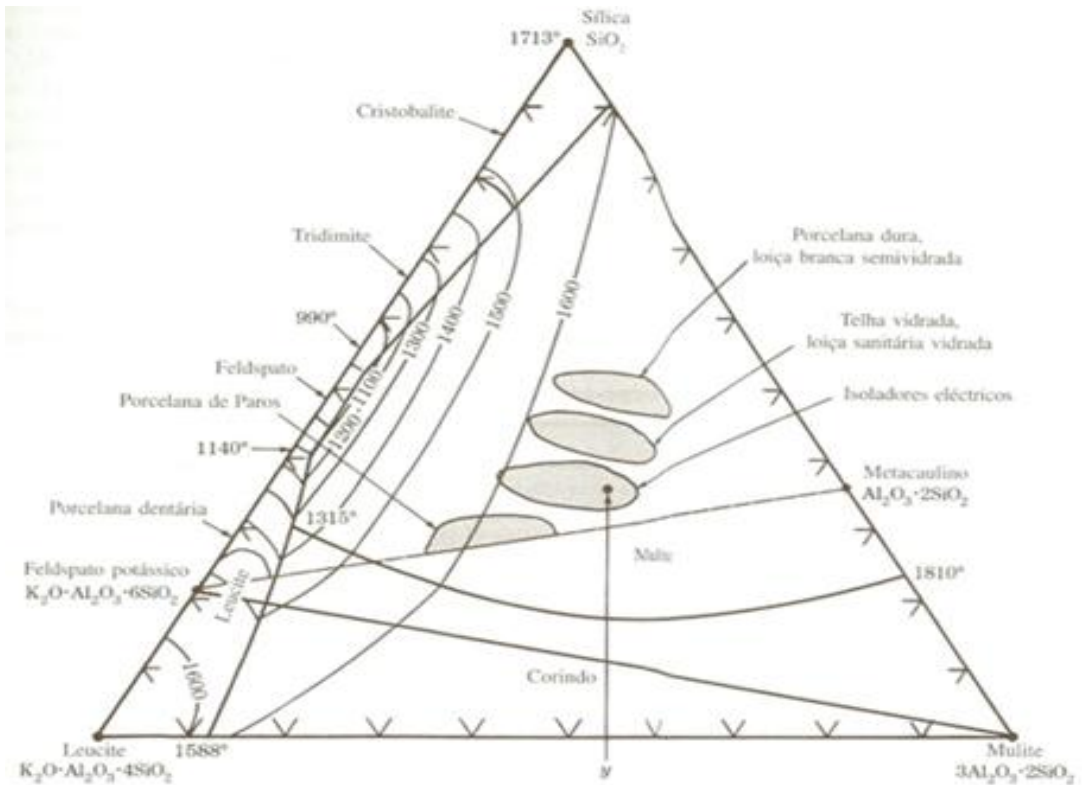


Figura 4 - Sistema ternário com as matérias-primas de materiais cerâmicos comuns as loiças brancas [15].

As modificações ocorrem durante a cozedura na estrutura dos corpos cerâmicos, constituídos pelos três elementos que para além da obtenção de loiças brancas na figura 4 também permite obter outros produtos como a porcelana dentária que é rica em potássio [15].

Outro esquema ternário que pode ser usado é $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, onde podemos ver que se vai formar produtos a diferentes temperaturas mediante a concentração que estivermos a analisar:

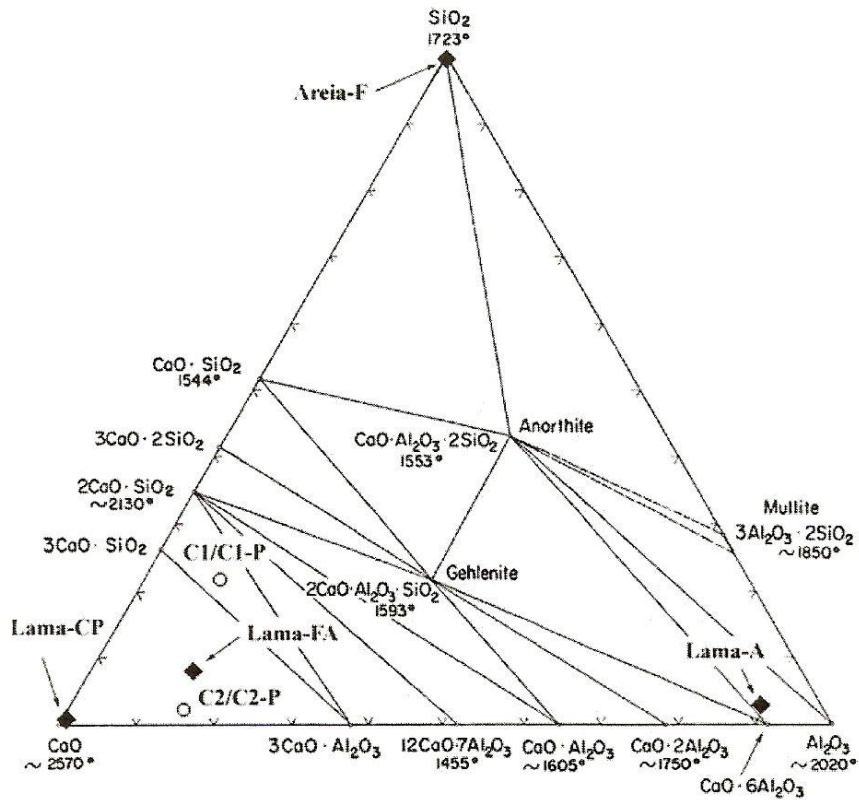


Figura 5- sistema ternário CaO –Al₂O₃- SiO₂ [8].

Esquema que foi retirado de trabalho [8] mas que é possível observar por um lado a temperaturas que ronda os 1600-2000°C vamos obter produtos cuja concentração de alumina é elevada. Se subirmos para valores de 2000 a 2200°C aumentam consequentemente concentração de óxido de cálcio (CaO). Os produtos ricos em sílica (SiO₂) vão-se formar a temperaturas entre 1500 a 1700°C [8].

A figura 6 representa a classificação das argilas utilizadas na cerâmica com base na cor da queima a que são sujeitas. As indústrias que utilizam as diversas argilas são: a da cerâmica branca, vermelha ou estrutural e os refractários.

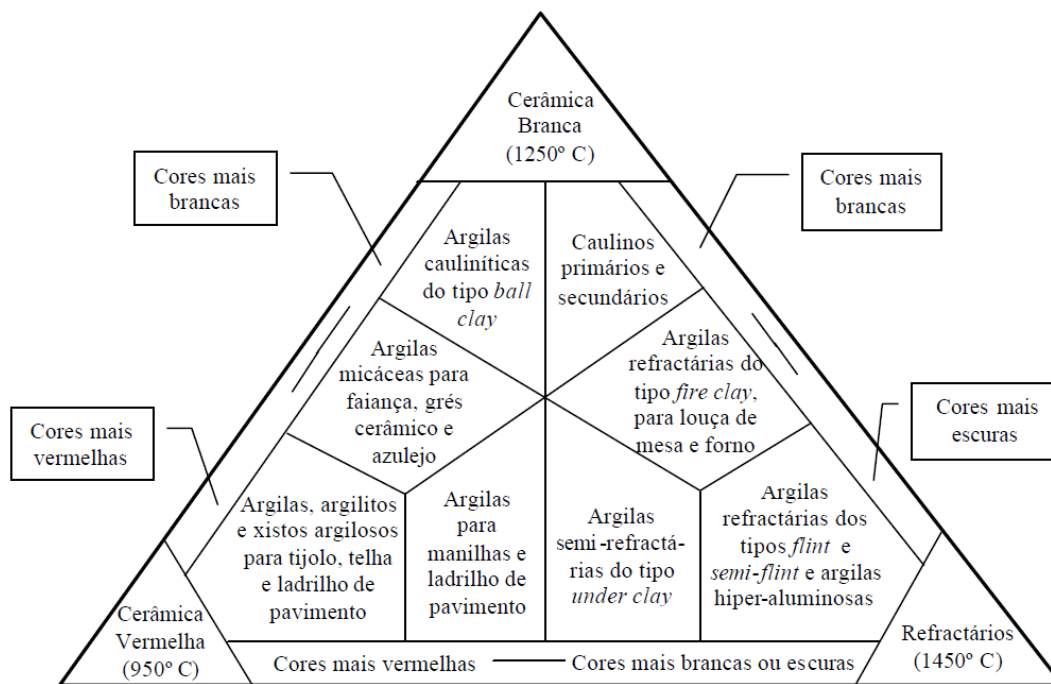


Figura 6- Classificação de argilas para uso cerâmico, consultores de geologia aplicada e engenharia do ambiente (VISA) [15].

Os materiais cerâmicos na sociedade actual assumem uma posição de relevo nos mais diversos sectores tais como, a construção civil, Industria e Medicina.

O material cerâmico é fundamental para a indústria da construção civil, abrange várias áreas como os edifícios comerciais, residências, auto-estradas, pontes e sistemas de água e esgoto. Produtos como as telhas, tijolo e cimento são a base da construção civil. O tijolo é usado na construção devido a suas características como a resistência, a durabilidade, estética, cor, textura e também por ser o único produto que não arde, derrete, apodrece ou enferruja. O tijolo é consoante mediante a sua utilização possuindo assim diferentes cores, texturas, tamanhos e formas. O mesmo se passa como a telha e o cimento estes materiais vieram substituir a madeira.

Fazendo uma análise em termos globais do consumo de matérias de engenharia que assumem valores astronómicos de 10 biliões de toneladas por ano que se traduz 1.5 toneladas por pessoa anualmente. Analisando a figura 7 podemos ver que o material que representa um 84% do consumo total é o material cerâmico seguido pelos produtos naturais, metais e polímeros que no conjunto representam um 16% do total dos materiais de engenharia consumidos.

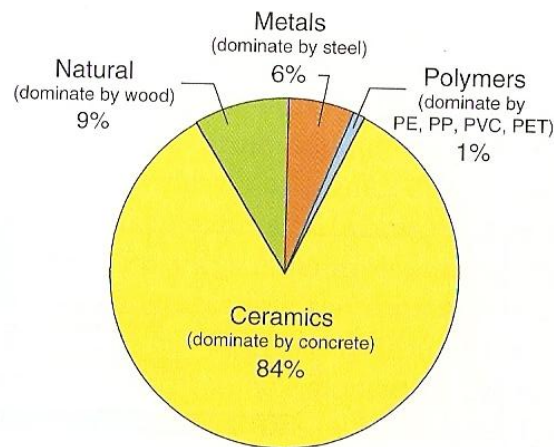


Figura 7 – Representação do consumo actual de materiais de engenharia em peso [21].

Nos materiais cerâmicos enquadram-se os betões, o asfalto, o vidro e o tijolo. Como elemento do grupo dos materiais naturais temos a madeira no grupo dos metais temos o petróleo, o carvão, aço, prata, ouro entre outros. Por último temos o grupo dos polímeros. [21]

Noutro tipo de indústria o desenvolvimento do material cerâmico tem sido de um grande importância, tendo como exemplo a indústria electrónica a cerâmica é utilizada como isolamento, semicondutores, super - condutores, componentes electrónicos e circuitos.

Na medicina o material cerâmico é designado como bio - cerâmico que tem como função reparar e substituir ossos de partes do corpo humano até em próteses dentárias.

Os próprios metais e as suas ligas são utilizados no fabrico de automóveis, aviões e edifícios mas a produção de metal não seria possível sem o uso de um material cerâmico chamado refractário. Este material torna possível a construção de altos-fornos siderúrgicos, centrais nucleares e cimenteiras que são o coração da indústria moderna.

Os refractários podem resistir a condições voláteis às altas temperaturas e gases corrosivos, que se encontram por exemplo no processamento de metais e nos sistemas petroquímicos.

Estes materiais envolvem esforços mecânicos em processos e operações industriais, suportam ataques químicos e variações bruscas de temperatura [2].



Figura 8– Exemplo de aplicações de material cerâmico noutras áreas: a- Implantes odontológicos; b - Implantes estruturais do sistema locomotor [25].

Ligantes

Cimento Portland versus cimento aluminoso

Hoje em dia, a engenharia vem delineando conquistas cada vez mais surpreendentes. Através do emprego de vários recursos e o apuramento das técnicas, as possibilidades de se trabalhar com formas e dimensões promovem construções arquitectónicas cada vez mais ousadas. Contudo para que isso fosse possível, foi primordialmente que o homem inventasse algo que pudesse romper as barreiras impostas pelas rudimentares construções de barro e pedra. Foi justamente pela necessidade de construções mais arrojadas que o cimento evoluir para um dos mais importantes recursos da história da engenharia. O cimento é um pó fino portador de propriedades de aglomeração [7]. A esta aglomeração deve-se às propriedades de afinidade dos pós com a água que se designam por ligantes.

Os ligantes ou aglomerantes são corpos que têm a capacidade de aderir a outros, sendo empregues na construção para ligar ou aglomerar os materiais, geralmente de origem pétreos, recobri-los com reboco ou para formar pastas mais ou menos plásticas, chamadas argamassas e betões, que permitem ser moldadas convenientemente, adquirindo, depois de endurecidas, o estado sólido.

Existem três tipos de ligantes: aéreos ou não hidráulicos são ligantes que endurecem apenas ao ar, originando argamassas não resistentes à água.

Ligantes hidráulicos são os que endurecem adquirindo forma pétreo tanto ao ar como na água.

Ligantes hidrocarbonados são ligantes líquidos, mais ou menos viscosos que endurecem por evaporação dos seus solventes.

Os ligantes aéreos e hidráulicos são corpos sólidos, finamente pulverizados que ao reagir com a água aglomeram e endurecem num tempo mais ou menos curto, formando corpos cristalinos capazes de aglomerar diversos corpos pétreos, metálicos ou orgânicos. São por isso hidrófilos.

Os ligantes hidrocarbonados só precisam de ser aquecidos a uma certa temperatura para serem facilmente estendidos, consolidando-se por aumento progressivo da sua viscosidade [5].

A fabricação de cimentos envolve um enorme consumo de minerais naturais (pedra calcária e argila) [8]. A produção de cimentos envolve diversas etapas entre as quais; pedreira, a moagem a cru, moagem de carvão, cozedura e moagem de cimento [9].

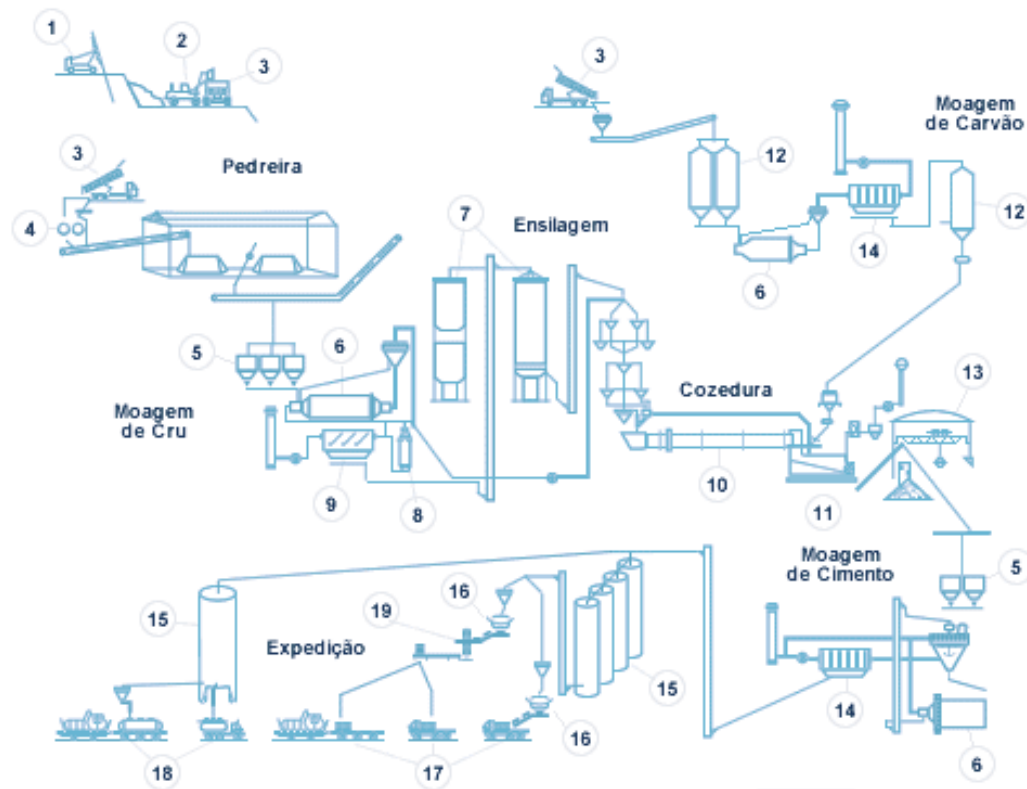


Figura 9 - Representação do processo de fabrico do cimento, Cimpor [9].

Pedreira- Local onde ocorre a extracção das matérias-primas (calcários, margas, etc) e realiza-se uma primeira fase de pré-homogeneização.

Moagem de cru - As matérias-primas com eventual adição de correctivos (cinzas, areias e calcários de alto teor) são simultaneamente secas e moídas até obtenção de um pó muito fino que é homogeneizado.

Moagem de Carvão - São vários os combustíveis utilizados na indústria cimenteira, mas os mais comuns são o carvão e o coque de petróleo. Qualquer destes combustíveis necessita de uma moagem preliminar, de modo a permitir a sua injeccção e ignição no interior do forno, assegurando e optimizando o perfil térmico.

Cozedura - Um tratamento térmico adequado transforma a farinha num produto intermédio – o clínquer – no qual já é possível encontrar os constituintes mineralógicos do cimento. A Farinha, saída dos silos de homogeneização, entra no permutador de calor e entra em conta corrente com os gases quentes provenientes do forno iniciando-se o processo de descarbonatação. De seguida, no forno cilíndrico rotativo, onde a temperatura atinge valores superiores a 1500°C, ocorre a cozedura (clínquerização) da farinha, dando origem ao clínquer. Este é então arrefecido bruscamente para estabilização da sua estrutura e recuperação parcial da energia térmica. Tendo em conta o seu modo de formação, o clínquer é, portanto, uma rocha ígnea artificial e o principal constituinte do cimento.

Moagem do Cimento - A moagem muito fina do clínquer com um regulador de presa (o gesso) e outros eventuais aditivos (calcário, cinzas volantes, etc) vai dar origem aos diversos tipos de cimento.

O clínquer devidamente moído e misturado com pequenas quantidades de agentes reguladores (aditivos) de propriedades hidráulicas, atribui as diferentes designações de cimentos [8,10].

Cimento Portland

Segundo a normalização Europeia (EN 197-1): [13]

Define o cimento como é um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água forma uma pasta que ganha presa e endurece por reacções e processos de hidratação e que, depois de endurecida, conserva a sua capacidade resistente e estabilidade mesmo debaixo de água.

Um cimento que esteja de acordo com a norma europeia é designado CEM e se for devidamente misturado por água e agregados, é possível obter-se betão ou argamassa:

- Que conserva trabalhabilidade adequada durante um período de tempo suficiente.
- A determinada idades atinge níveis de resistência especificados.
- Apresenta estabilidade volumétrica a longo prazo

Bauer (1994) [12] define o cimento Portland como o produto obtido pela pulverização do clínquer, produto resultante de uma mistura heterogénea de vários minerais produzidos em reacções de altas temperaturas.

Kihara e Centurione (2005) [12] definem o clínquer de Portland principal constituinte do cimento de Portland como um material sintetizado, resultante da calcinação a aproximadamente 1450°C de uma mistura de calcário e argila e eventuais correctivos químicos.

Constituição do cimento de Portland descrito em manual “Materiais de construção - guia de utilização” está descrita na tabela seguinte.

Tabela 3: Composição típica do cimento Portland [14].

Denominação	Fórmula química	Percentagem (%)	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3(\text{CaO})\text{SiO}_2$	20-60	C_3S
Silicato dicálcico	$2(\text{CaO})\text{SiO}_2$	10-55	C_2S
Aluminato tricálcico	$3(\text{CaO})\text{Al}_2\text{O}_3$	0-15	C_3A
Aluminoferrato tetracálcio	$4(\text{CaO})\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	0-15	C_4AF

O cimento Portland é um ligante hidráulico que é usualmente usado na confecção de betão e argamassas. Apresenta determinadas características, entre elas [5,14]:

- Desenvolvimento rápido das resistências mecânicas;
- Elevadas resistências mecânicas;
- Reage mal a ataques de sulfatos;
- A temperaturas negativas o endurecimento pára.

Cimento aluminoso

O cimento aluminoso surge da necessidade de um melhoramento do cimento tradicional, cimento Portland, para aplicações industriais que envolvem temperaturas elevadas.

O cimento aluminoso é obtido por uma cozedura a uma temperatura superior a 1500°C pela fusão da mistura de calcário e bauxite, devendo o produto conter cerca de

30% de alumina. Este tipo de cimento é também designado por cimento fundido pois a elevação da temperatura na cozedura vai até à fusão dos materiais. [5]

Constituição do cimento Aluminoso segundo descrito na sebenta da disciplina de materiais da Universidade do Porto [3];

Tabela 4: Composição típica do cimento aluminoso

Denominação	Formula química	Percentagem (%)	Abreviatura
Alumina	(Al ₂ O ₃)	42-46	A
Óxido de cálcio	(CaO)	39-44	C
Silica	(SiO ₂)	6-8	S
Óxido de Ferro	(Fe ₂ O ₃)	1-2	F

O cimento aluminoso apresenta características diferentes do cimento Portland entre elas, destacam-se [5]:

- Elevada resistência à água marítima e outras águas agressivas.
- Endurecimento muito rápido.
- Reacção Exotérmica elevada.

O desenvolvimento industrial, como a exigência de materiais que suportassem principalmente temperaturas elevadas, alterações rápidas da temperatura de serviço trouxe uma maior aplicabilidade deste tipo de material tendo sido melhorado consoante a sua aplicação.



a



b

Figuras 10 – exemplos de aplicações do cimento Portland [22].



a



b

Figuras 11 – exemplos de aplicação do cimento de aluminato de cálcio [23,24].

Numa observação mais cuidada das imagens podemos alongar as aplicações de cimento, no caso da figura 10- b não só as fachadas do prédio como também a sua utilização nos tijolos como nas placas que constituem.

Na figura 11 a e b – podemos ver aplicação de revestimentos refractários na indústrias. As indústrias que recorrem mais este tipo de aplicação são a vidreira, incineração e nas chaminés industriais.

Referências

- 1- Tondela, J. P. (s.d.). *Sistemas Cerâmicos* . Tese de doutoramento, ISEL ; pp. 22-36; Portugal.
- 2- Retirado de www.apicer.com em Março de 2010.
- 3- Porto, F. d. (1978). *Sebenta de matérias de construção*. F.E.U.P: Porto.
- 4- Piteira, M. (2003/2004). *Cerâmicos com elevada resistência ao desgaste e suas aplicações*. Cerâmicos técnicos.
- 5- Martins, J. & Paiva, P. (2006). *Materiais de construção I*. Série de materiais .
- 6- Retirado de http://www.oxfordmineracao.com.br/pt/int/tipos_argila.php em Março de 2010.
- 7- Fumo, D., & Segadães, A. (s.d.). *Hydration studies of CA, CA2 and C12A7 and their mixtures from powders*.
- 8- Raupp-Pereira, F., Segadães, A., & Labrincha, J. (s.d.). *Desenvolvimento de ligantes Hidráulicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais* .
- 9- Retirado de www.cimpor.pt em Março de 2010
- 10- Curti, R.(2006). *Concreto*. Tese de doutoramento, Recife. Brasil.
- 11- Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa (1999/2000). *Documentos de apoio nº4,5 e 6. Ligantes Aéreos, Hidráulicos e Hidrocarbonados*.
- 12- Tavares, L. R. C. (2008). *Avaliação da retracção autógena em concretos de alto desempenho com diferentes adições*. Tese de doutoramento, Belo Horizonte.
- 13- Coutinho,J.S. (2002). *Ciência dos materiais – cimentos 1ª Parte*.

- 14- Meira, J.M.L. (2001) *Argilas: O que são, suas propriedades e classificações*; Comunicações técnicas; VISA – Consultores de geologia aplicada e engenharia do ambiente.
- 15- Smith, F.W., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais* (3ªEd.;pp 613-650). McGraw-Hill.
- 16- Retirada de http://www.culturaonline.pt/EspacoEducativo/TrabalhosEscolaresCulturais/Pages/M_Arqueologi. Junho 2010.
- 17- Retirada de http://cmapspublic.ihmc.us/rid=1239998117236_1816128626_27437/ANDALUC%C3%8DA_a_Decoracao_campaniforme.aspx. Junho 2010
- 18- Retirada de <http://ceramicaarqueologica.blogspot.com>. Junho 2010
- 19- Retirada de <http://ceramicaarqueologica.blogspot.com>. Junho 2010
- 20- Retirada de http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ceramica_iberica_lorca2.jpg. Junho 2010.
- 21- Ashby, M. F. (2009). *Materials and the Environment: Eco- Informed Material Choice*.U.K: Elsevier.
- 22- Retirada de <http://www.abcp.org.br/conteudo/?p=204> em Junho de 2010.
- 23- Retirada de http://imperconsultoria.blogspot.com/2010_01_01_archive.html em Junho de 2010.
- 24- Retirada de <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/maio/dia-dos-vidreiros.php> em Junho de 2010.
- 25- Retirada de <http://info-deiwis.blogspot.com/2008/07/rewalk-uma-nova-esperana.html> em Junho de 2010.

Capítulo 2

Inovação Tecnológica

2-Capitulo

Introdução

No presente trabalho têm como motivo analisar a redução actual da percentagem de óxido de cálcio (CaO) nos materiais refractários com certeza de melhorar a qualidade de um produto já existente.

É da condição humana a necessidade de prever o futuro seja por razões práticas quer por razões míticas. Estas duas razões estão intimamente relacionadas com instinto de sobrevivência, enquadrando-se com a temática do presente trabalho o material cerâmico, levou a que o ser humano tivesse a necessidade de preservar os alimentos provenientes da agricultura único meio de sustento. Os primeiros fragmentos datam de 10.000 anos daí a necessidade de criar recipientes para preservar os alimentos o que designamos de **motivação**.

A motivação não é mais do que a necessidade de mudança subjacente ao quotidiano do Homem em busca de melhor qualidade de vida afectando de forma positiva a sua vida sócio - económica.

A mudança incrementa a ciência tornando-se num propósito que justifique a sua existência de previsões. As ciências exactas são capazes de prever de forma precisa uma mudança como por exemplo prever o dia, a hora e o minuto em que ocorre o eclipse solar baseados em conhecimentos de leis e das causas – efeitos deste fenómenos naturais. Entre muitos compreendidos em determinadas áreas do conhecimento destaco dois: Newton e Darwin em que este explica como acontece as transformações mas não as prevê [1].

Charles Darwin -Ciência consiste em agrupar factos para que leis gerais ou conclusões possam ser tiradas delas.

Podemos dizer que previsão não é mais do que uma recolha de informação para antever o futuro assente no presente. Contudo importante ressaltar que de facto não se comprova cientificamente. Daí surge a enunciação de Ciência de Previsão:

É a utilização de meios disponíveis de modo a desenvolver de forma conjectural futuras opções fazendo com que seja a melhor opção. A figura 12 resume sucintamente os passos desta ciência.

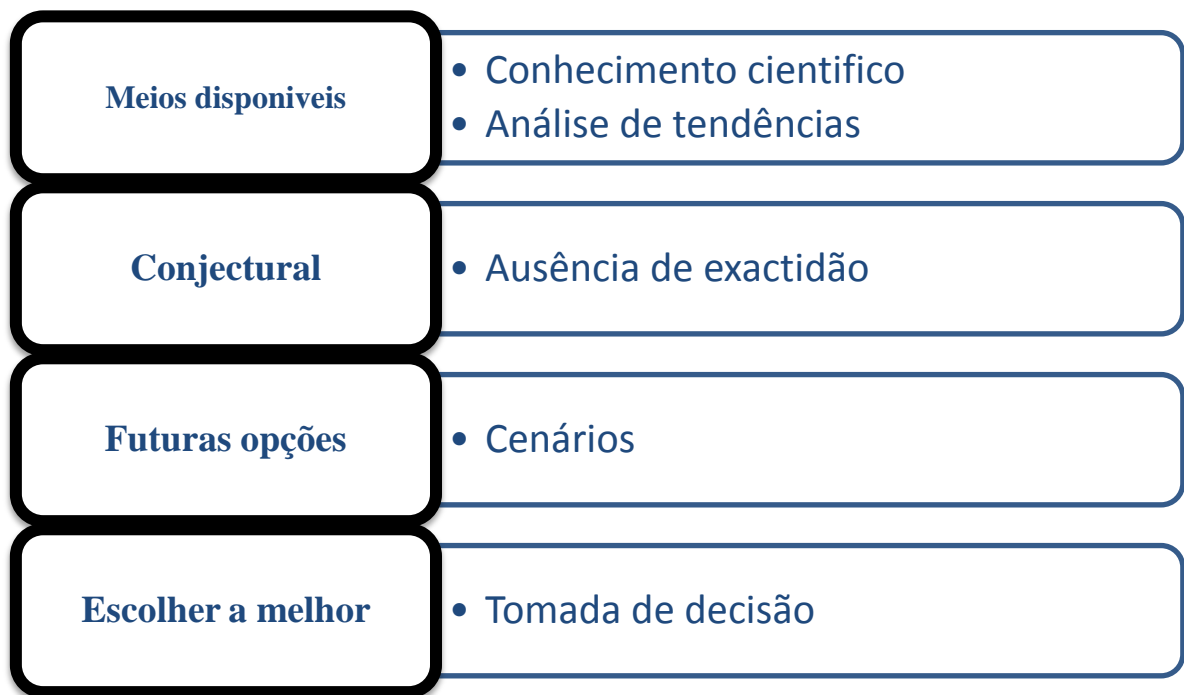


Figura 12 - Metodologia da Ciência da Previsão [1].

Foi durante a 2ª Guerra Mundial que as técnicas de previsão amadureceram, com os serviços secretos, que originaram uma nova génese que é designada por previsão tecnológica. Desde então têm surgido muitos e diversos exemplos de previsão

tecnológica nas mais diversas áreas do conhecimento dando como exemplo o esforço dos EUA de colocar o homem na lua antes da União Soviética após esta ter tido sucesso na colocação de satélites em órbita. Já nos anos 70 surgem a preocupação por parte do Homem com o ambiente e com a humanidade baseadas numa metodologia em que as acções do presente reflectem no futuro. Desde os anos 60 até á data tem emergido fundações que se dedicam à análise e aperfeiçoamento do Estudo do Futuro como exemplo a World Future Society criada em 1966.

Métodos de previsão

Existem quatro métodos de previsão que de uma forma sucinta passo explicar:

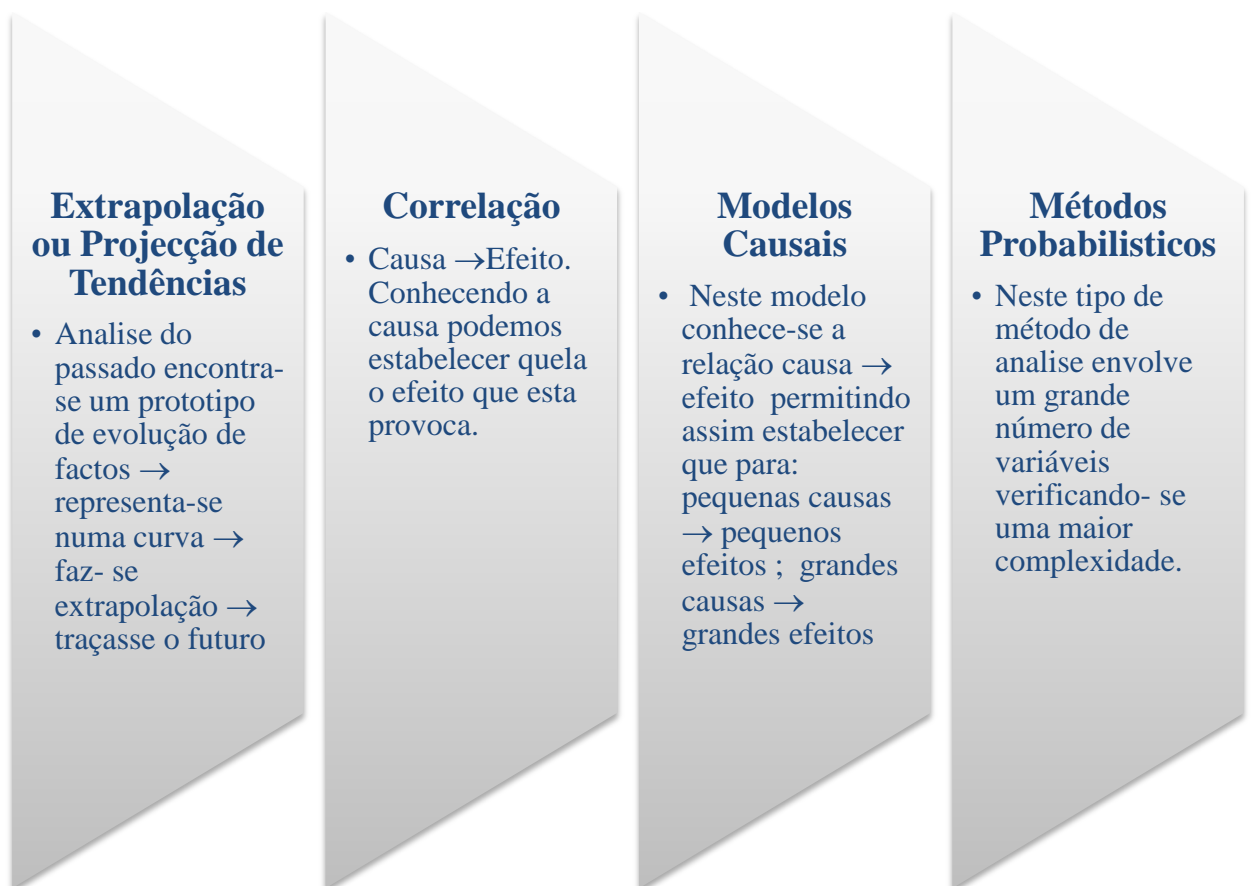


Figura 13 – Métodos de Previsão [1].

Inovação Tecnológica

Os últimos são marcados por profundas transformações na configuração do sistema produtivo, as mudanças nas condições de competitividade ao nível europeu e mundial. Num contexto de globalização foram acompanhadas de grandes transformações dos processos produtivos, alterações na organização industrial, desenvolvimento de novas actividades e produto. Estas mudanças geram dinâmica social que se designam por *inovações tecnológicas*. [2]

Conceitos de Inovação

Os conceitos de inovação são muito diversos e envolvem perspectivas mais ou menos complexas sobre a actividade das organizações.

Segundo Schumpeter [3] em 1939, foi um economista que tomou a dianteira de analisar a inovação como elemento importante para a economia. Proferiu a invenção é uma ideia ou um modelo para o produto, processo ou sistema, novo ou aperfeiçoado, que pode estar patenteado ou não, mas que não está ainda introduzido no mercado.

Manuel Heitor [4] – A inovação, na emergente sociedade do conhecimento, é uma actividade social e económica que abrange, além das tecnologias específicas, atitudes e comportamentos orientados para uma mudança com valor acrescentado.

Após uma breve abordagem sobre os vários pontos de vista sobre o conceito de inovação.

Referir que o conceito de inovação pode ser analisado segundo a sua origem etimológica do termo e uma interpretação física [1].

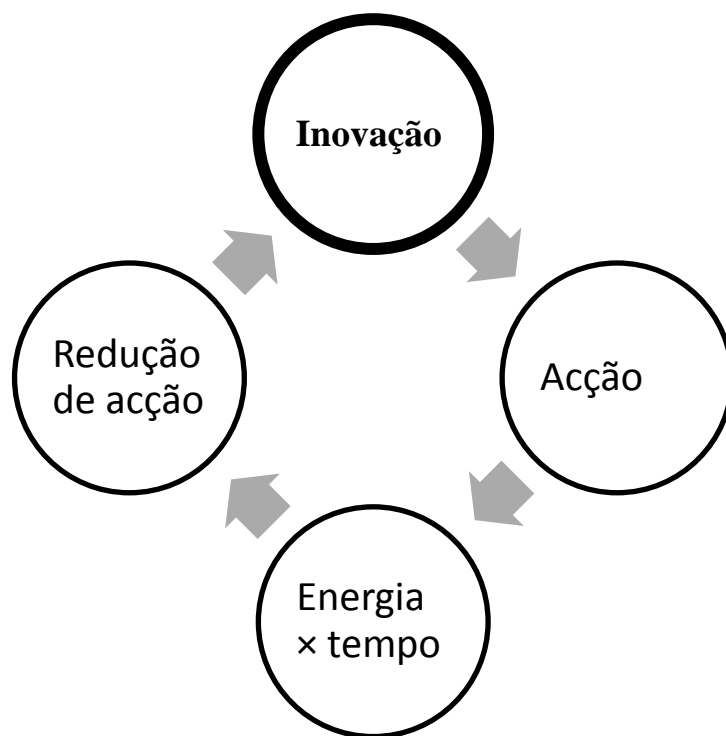


Figura 14 - Explicação do conceito de inovação

Na interpretação da figura pode – se dizer que uma inovação implica uma acção esta traduz em energia vezes o tempo que têm como finalidade a redução da acção que se traduz no Princípio universal do **Mínimo de Acção**.

A introdução de uma inovação no mercado tem como principal objectivo a maximização de um ganho quantitativo, possuindo vantagens competitivas, redução de custos e acrescentando valor ao mercado o que traduz em menos energia despendida.

A aplicação do conceito de inovação não é só na área tecnológica mas também abrange várias áreas como: a funcional, a produção, a distribuição e ainda a área organizacional.

Com o passar do tempo o conceito inovação foi progredindo e sendo necessária uma classificação de acordo com o impacto sócio – económico. Assim surge uma perspectiva macroeconómica e uma microeconómica: A perspectiva macroeconómica

divide-se em inovações simples, inovações novo produto e inovações base; A perspectiva microeconómica divide-se em inovações produto, inovações de processo e inovações organizacionais. A figura 15 esquematiza de forma simplificada as inovações.

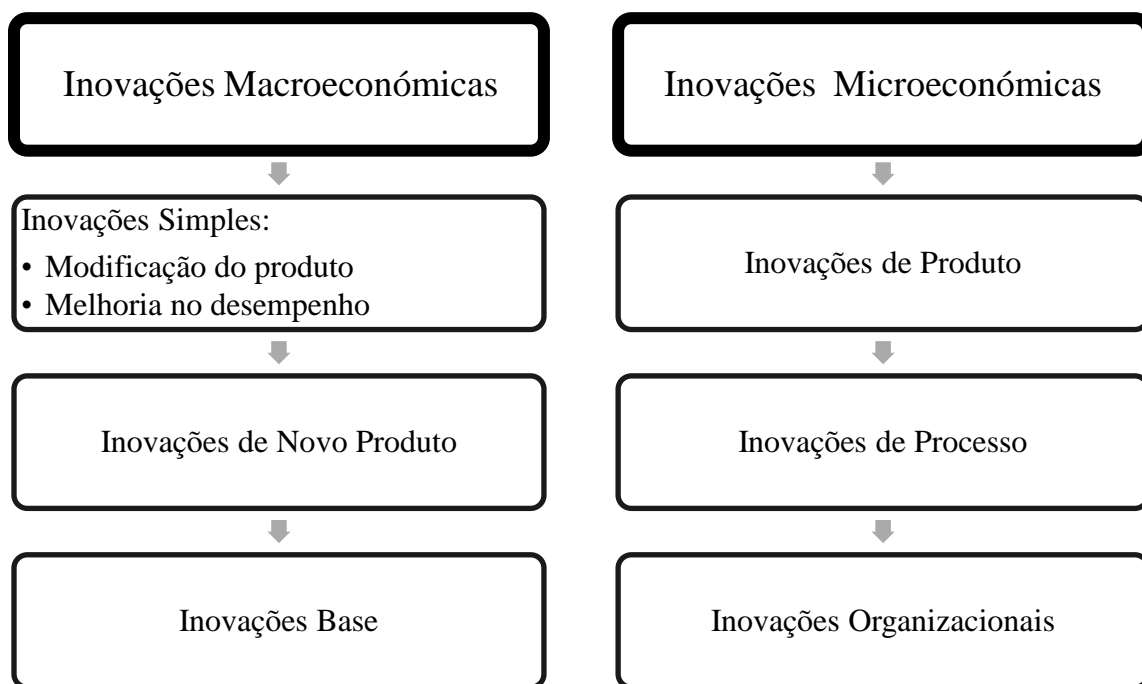


Figura 15 - Representação dos conceitos de inovação de acordo com o impacto social.

As inovações simples vão - se dividir em dois grupos: o grupo da modificação do produto e o grupo da melhoria no desempenho. No grupo da modificação de é uma alteração do “lay- out” ou embalagem do produto surgem por razões de ordem estética, redução de custos e por tendências de mercado. Por outro lado temos as inovações na melhoria de desempenho que se traduz na alteração por exemplo o consumo de combustível de automóvel ou a procura de produtos que sejam menos nocivos para o consumidor por exemplo a Coca- cola light [1].

As inovações do tipo novo produto, surgem de uma forma contínua no mercado, podendo provocar um relativo impacto social ou económico na sociedade, consistem numa forma de usar uma tecnologia já existente.

As inovações base, são inovações que têm imenso impacto económico-social, provocam grandes alterações dos hábitos da sociedade, a criação de novos sectores industriais, criação de novas actividades económicas e profissionais, este tipo de inovações são marcadas pela criação de um produto completamente novo.

As inovações de produto, correspondem à introdução no mercado de produtos, serviços novos ou significativamente melhorados. Estas inovações provocam alterações significativas nas suas especificações técnicas, componentes, materiais, software incorporado, interfaces com os utilizadores ou outras características funcionais.

As inovações de processo, envolvem a implementação ou melhoramentos significativos em processos de fabrico, logística e distribuição.

As inovações organizacionais, abrangem a execução de novos métodos organizacionais na prática do negócio, organização do trabalho e relações externas [1].

No presente trabalho abordagem em termos de inovação enquadra-se numa inovação simples na melhoria no desempenho do produto. Com objectivo de demonstrar que alterando a percentagem CA vamos obter melhorias significativas no desempenho do material refractário.

Referências:

- 1- Devezas, T & Matias, J. (2009/2010); *Apontamentos Teóricos da Cadeira Inovação e Gestão Tecnológica*; Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- 2- Matias, J. (2002). *Construção de Cenários Futuros Para as Fontes de Energia Primária* (pp 9-135). Tese de doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.
- 3- Ramos C. J. (2005). *Conceito de Acção para medida da Inovação* (pp 6-50) Tese de doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã , Portugal.
- 4- Shavinina, V., L.; Heitor, V., M. (2003). *The International Handbook on Innovation*, Elsevier Science, UK.

Capítulo 3

Materiais

Materiais Refractários

Caracterização do material

Um betão refractário auto – escoante (self- flowing refractory castable – SFRC) é um compósito constituído por diversas classes de matéria – prima que se podem dividir em matriz e agregado, sendo a matriz a principal responsável pela propriedades da mistura.

Área superficial

Pode-se calcular a área superficial através da equação:

$$SSA_{int} = \frac{N \times \pi \times D_m^2}{d} \quad (1)$$

Onde:

SSA_{int} - Área da superfície específica;

N- Número de partículas num dado volume;

D_m^2 - Número médio de intervalo das partículas;

d - Densidade dos pós.

Distância Máxima entre Agregados

A distância entre partículas grossas agregadas (MPT) de uma determinada matriz é calculada através da equação:

$$MPT = \frac{2}{VSA_g} \times \left[\frac{1}{V_{sg}} - \left(\frac{1}{1-P_{ofg}} \right) \right] \quad (2)$$

Onde:

MPT- Maximun Paste Thickness.

VSA_g - Área superficial volumétrica de grossos;

V_{sg} - Concentração volumétrica de grossos;

P_{ofg} - Porosidade da distribuição;

A porosidade da distribuição (P_{ofg}) é calculada a traves da equação:

$$P_{ofg} = 1 - \frac{1}{V_a} \quad (2.1)$$

Assumido que V_a como o valor máximo do volume aparente.

Índice de fluidez

Para a determinação experimental do índice de fluidez usa-se uma técnica simples como está representada na figura 16.

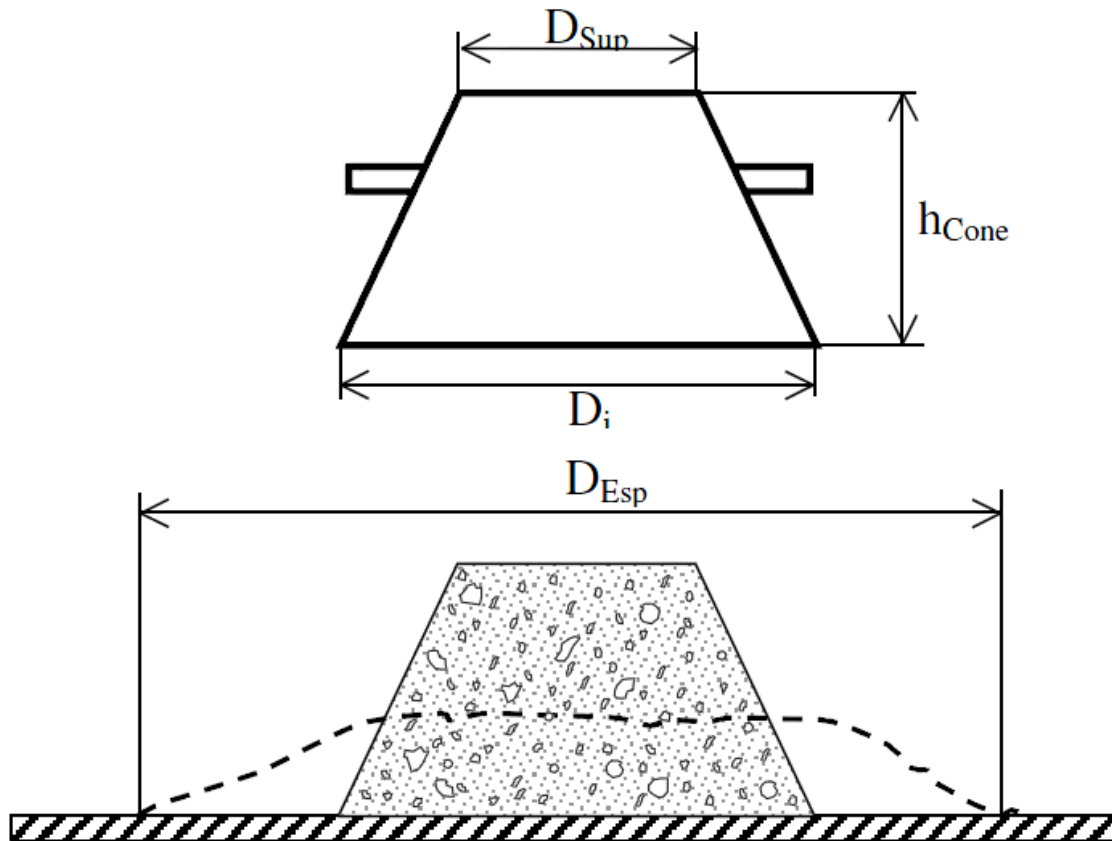


Figura 16 - Representação do procedimento experimental para a determinação do índice de fluidez (ASTM C230).

Esta técnica consiste em encher um cone apoiado numa base em que cone está cheio de massa homogeneizada depois retira-se o cone e deixa-se fluir. Desta forma temos a equação:

$$IF = \frac{D_{Esp} - D_i}{D_i} \times 100 \quad (3)$$

Em que IF é o índice de fluidez, D_{Esp} é o valor do diâmetro de espalhamento e D_i é o diâmetro da base do cone.

Materiais cerâmicos refractários

Muitos compostos cerâmicos puros têm ponto de fusão elevados, tais como o óxido de alumínio e o óxido de magnésio que poderiam ser usados como refractários industriais mas são difíceis de transformar e apresentam custos elevados.

Por essas razões que os refractários maioria são feitos por misturas de compostos cerâmicos refractários. Na tabela representa algumas dessas misturas usadas destes materiais.

Tabela 5 - Mistura de compostos de materiais cerâmicos refractários [21].

	Composição (% pond.)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Outros
Do tipo ácido:				
Refractários de sílica	95-99			
Argila super- refractária	53	42		
Argila refractária	51-54	37-41		
Refractários de alumina	0-50	45-99+		
Do tipo básico:				
Refractários de magnesite	0.5-5		91-98	0.6-4 CaO
Refractários de crómio – magnesite	2-7		50-82	18-24 Cr ₂ O ₃
Refractários de dolomite			38-50	38-58 CaO
Tipos de especiais:				
Refractários de zircónia	32			66 ZrO ₂
Refractários de Carboneto de silício	6	2		91 SiC

Aplicações de alguns refractários:

Tijolos de argila super – refractária: revestimento de fornos de fusão de alumínio, fornos rotativos, altos fornos e panelas para transferência de metais líquidos.

Tijolos de argila refractária: revestimentos de fornos de cimento e de cal, altos – fornos e incineradores.

Tijolos refractários de alumina: fornos de caldeiras, fornos para regeneração de ácidos, fornos de fosfato, paredes dos refinadores de vidro, fornos de negro- de –

carvão, revestimentos de painéis de vazamento contínuo, revestimentos de reatores de gaseificação de carvão e fornos de coque de petróleo.

Tijolos refractários de sílica: revestimentos de reatores químicos, componentes de tanques para vidro fundido, fornos para cerâmica e fornos de coque.

Tijolos refractários de magnesite: revestimentos de fornos para elaboração do aço pelo processo básico a oxigênio.

Tijolos refractários de zircônia: pavimentos de tanques para vidro fundido e bocas de vazamento contínuo [21].

As propriedades mais importantes destes materiais são:

- A resistência mecânica a temperatura ambiente e alta temperatura.
- A densidade aparente ronda os valores 2,1 – 3.3 g/cm.
- A porosidade.
- Permeabilidade.
- Choque Térmico.

Os refractários densos com baixa porosidade apresentam maior resistência à corrosão e a erosão, assim como a penetração por líquidos e gases. Os refractários usados para isolamento térmico têm que ter uma alta porosidade, na maior parte dos casos estes materiais são utilizados por de trás de tijolos ou materiais refractários de maior densidade e refractáriedade.

Podemos dividir estes materiais em ácidos e básicos.

Como refractários ácidos tem como principais componentes a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) que apresenta teores de 55-99%.

Estes refractários apresentam as seguintes características:

- Alta refratariedade
- Elevada resistência mecânica e rigidez
- Temperaturas perto dos seus pontos de fusão.

Estes materiais são usados em fornos que trabalham em condições extremas como por exemplo na indústria vidreira.

Como refractários básicos temos como principais componentes o MgO, CaO e Cr₂O₃.

Estes refractários apresentam as seguintes características:

- Densidades aparentes elevadas;
- Altos pontos de fusão;
- Boa resistência ao ataque químico por óxidos e escórias básicas.

Estes materiais são usados em revestimentos na elaboração de aços [19].

Betões Refractários

Segundo Ferreira 1995 [1] o betão é definido na construção cívica como uma mistura de pasta de cimento, pasta esta constituída por cimento e água, a esta pasta é adicionado areia e brita ou, mistura de um aglutinante com água e um agregado formado de areia e pedra, de sorte que venha a tornar-se massa compacta e que endureça com o tempo [1,2].



Figura 17 – Figuração esquemática da produção de betão.

Segundo Mehta e Monteiro [13], o betão é um material composto, constituído de um meio aglomerante, dentro do qual estão mergulhados os agregados. Esse meio aglomerante é formado por uma mistura de cimento hidráulico e água.

Na construção civil o cimento utilizado para a concepção de betão é o cimento Portland este tipo de betão é designado como convencional. [3] Por outro lado, temos os betões não - convencionais que são aqueles onde se utiliza o cimento aluminoso. Este tipo de betão é aplicado nas indústrias Siderúrgica, Cerâmica e Metalúrgica [5].

O desenvolvimento e a aceitação de sistemas e produtos avançados têm sido a chave para o crescimento dos betões refractários tendo a sua origem numa patente em França em 1971 [4]. Na ultima década tem havido mais desenvolvimento em tecnologia

do betão que em meio século anterior. Esta tecnologia reflecte-se nos materiais, numa diferenciação do betão e em aditivos que melhoram a qualidade do betão [4,5].

Na composição dos betões refractários são constituídos por três grupos de sólidos os ligantes, os agregados e aditivos [4,6].

Pode-se dizer, analogamente, que um betão é um sistema semelhante a um material compósito, constituídos por diferentes fases com o objectivo de o conjunto apresentar propriedades superiores a cada uma das fases individualmente.

Os ligantes usados neste tipo de betão refractário são o cimento aluminoso que apresenta vários graus de pureza consoante o material base usado (tipicamente a alumina). Tanto a matriz como o agregado são materiais que se dividem em finos e em grossos o que vai oferecer características específicas para o betão, sendo o material fino que vá traçar a matriz [5,6].

O aditivo ou agente regulador de propriedades hidráulicas devidamente misturado atribui diferentes características aos cimentos que vão constituir os betões [7]. Os aditivos podem ser classificados em dois grupos, o grupo dos aditivos redutores da retracção (SRA- shrinkage reducing admixture) e o outro grupo os compensadores (SCA- shrinkage reducing admixture) [7,9]. A utilização de aditivos relaciona-se a aplicabilidades dos betões, isto é, quando se utiliza um SRA pretende-se ter um maior tempo de prensa o que permite a facilidade de manuseamento. Enquanto os compensadores (SCA) vão ter um menor tempo de prensa o que dificulta a sua aplicabilidade. [9,10].

A classificação dos betões depende do teor de ligante adicionado, isto é, o composto CaO presente no ligante, sendo assim temos quatro grupos representados na tabela [4,6,8].

Tabela 6 – Classificação dos betões de acordo com a percentagem de CaO.

Tipo de betão	Percentagem de CaO (%)
Betões convencionais	15-20
Betões refractários de baixo cimento (LCC)	5-7
Betões refractários de ultra- baixo cimento (ULCC)	1-3
Betões refractários sem cimento (NCC)	0

Qualquer um dos betões desde o momento da mistura passa por dois estágios distintos: o de betão fresco e o do betão endurecido. O primeiro ainda no seu estado plástico e em condições de ser compactado o segundo corresponde ao betão endurecido que se deve após compactação [14]

Esta classificação depende da percentagem de CaO presente nos betões como também pode ser vista como a razão de água / cimento presente nos betões. A quantidade água adicionada à amassadura cumpre dois papéis principais por um lado aumenta a trabalhabilidade da mistura por outro lado participa nas reacções de hidratação do cimento. A razão água / cimento de cada betão acima mencionado vem diminuindo tal com a percentagem de CaO presente na sua constituição [14].

Neville (1982) [13] refere que a pasta de água e cimento onde ocorrem as reacções que transformam o cimento Portland em agente ligante.

Num betão hidráulico a quantidade de água necessária para hidratar o cimento é considerada em geral 23% da massa do cimento anidro, contém pouca ou nenhuma % de água na sua composição. Esta água chamada água não evaporável é a que hidrata o

cimento, no entanto para que se dê a hidratação total do cimento formando o gel mas para encher os microporos que se vão formando (a água do gel não se consegue movimentar para o interior dos capilares e reagir com o cimento não hidratado). Os poros existentes vão diminuindo à medida que o cimento se vai hidratando [17].

No processo de hidratação as águas podem ser classificadas como [13]:

- Água capilar – é água livre entre os vazios.
- Água adsorvida – é água que esta à superfície do sólido.
- Água interlamelar – água gel.
- Água cristalização – água que estabelece ligações com os produtos.

O termo permeabilidade é por vezes confundido com a porosidade, a permeabilidade é uma propriedade relacionada como o escoamento de um fluido através de um meio poroso. A porosidade é uma propriedade relacionada como o volume de vazios em relação ao volume total. A definição de porosidade é um parâmetro que condiciona a da razão água /cimento (a/c) [15,17].

Comportamento Reológico

Num breve definição do conceito de reologia é uma ciência que estuda o escoamento das matérias e suas deformações [11].

As propriedades reológicas de um betão são directamente influenciadas pela granulometria quando se elege uma técnica de aplicação define-se a distribuição de tamanho de partículas. As diversas propriedades mecânicas influenciadas pela

granulometria são o comportamento de mistura, o consumo de água, a velocidade de secagem e a fluência do material [12].

O empacotamento das partículas pode ser explicado por modelos matemáticos desenvolvidos ao longo dos anos que são baseados em duas abordagens básicas e distintas; uma trata as partículas de forma discreta: - Modelo de Furnas e, outro que considera uma distribuição contínua: - Modelo de Andreasen [15].

O modelo de Furnas diz-nos que o empacotamento inicia-se com uma distribuição de partículas do mesmo tamanho depois adiciona-se um conjunto de esferas inferiores que vão preencher os interstícios da rede inicial em seguida adiciona-se uma terceira classe até preencher os interstícios da rede binária e continua-se adicionar até que os espaços interstícios sejam próximos de zero [15,16].

Equação que demonstra o modelo de Furnas:

$$PE_{m\acute{a}x} = PE_L + (1 - PE_L) \times PE_m + (1 - PE_L) \times (1 - PE_m) \times PE_S \quad (4)$$

Segundo o qual a eficiência de empacotamento máximo $PE_{m\acute{a}x}$ de uma distribuição de três classes de tamanhos, grossos (L), médios(M) e finos (S), que vai depender da eficiência de empacotamento das partículas. Se a eficiência de empacotamento das partículas de cada classe forem iguais podemos reescrever a equação da seguinte forma [20]:

$$PE_{m\acute{a}x} = PE + (1 - PE) \times PE + (1 - PE)^2 \times PE \quad (5)$$

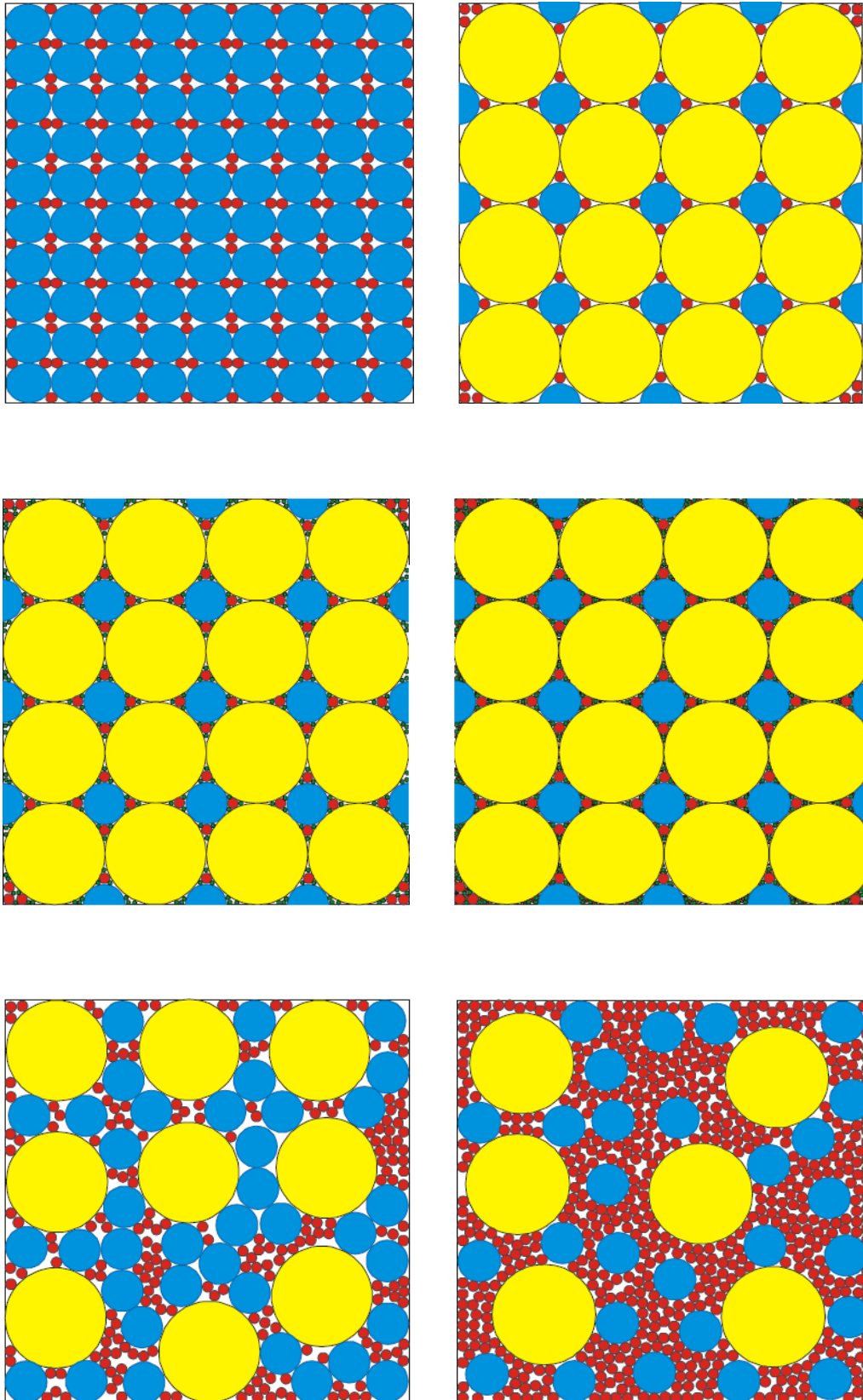


Figura 18- Exposição de diferentes arranjos de empacotamento de partículas de vários tamanhos, Modelo de Furnas [20].

Por outro lado o modelo contínuo de Andreasen pode ser descrito pela equação:

$$CPFT = 100 \times \left(\frac{D}{D_L}\right)^q \quad (6)$$

Onde:

CPFT – Percentagem cumulativa menor que D;

D- Diâmetro da partícula;

D_L- Diâmetro da partícula de maior tamanho;

q- Módulo ou coeficiente da distribuição granulométrico.

Da convergência dos dois modelos surge um modelo “ Alfred” mais recente de Dinger e Funk que é uma reformulação do modelo Anderson que pode ser representado pela equação, onde se considera um tamanho mínimo para a distribuição das partículas e que também pode ser analisado como uma infinidade de sucessivos intervalos discretos.

$$CPFT = 100 \times \left(\frac{D-D_s}{D_L-D_s}\right)^q \quad (7)$$

Onde:

CPFT – Percentagem cumulativa menor que D;

D- Diâmetro da partícula;

D_L- Diâmetro da partícula de maior tamanho;

q- Módulo ou coeficiente da distribuição granulométrico;

D_s- Diâmetro da partícula de menor tamanho.

O estudo em termos de coeficientes de distribuição (q) traduz a existência de dois domínios de forças, as quais manifestam em função das partículas existentes no

betão. Sobre as partículas de maior dimensão predominam forças de massa, enquanto sobre as mais pequenas predominam forças superficiais [15].

A figura 19 descreve os 3 modelos de empacotamento anteriores: Furnas; Andreasen e Alfred. A partir das equações (4), (6) e (7) representam-se a evolução dos modelos matemáticos para diferentes valores de q ($q=0,33$ e $q= 0,50$) . Desta forma pode-se observar gráficamente a diferenças entre os diferentes modelos:

Furnas – modelo discreto

Andreasen – modelo contínuo

Alfred – modelo descritizado (se os intervalos foram suficientemente pequenos, obtemos uma evolução quase contínua);

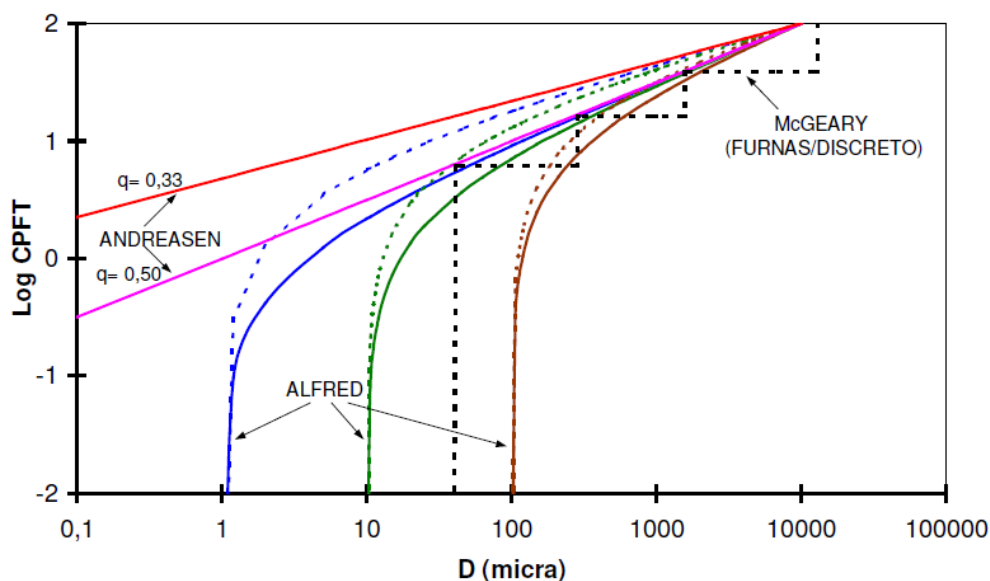


Figura 19 – Representação gráfica dos modelos [20].

Numa análise sumaria para valores de $q= 0,37$ o empacotamento das partículas é máximo e o índice de fluidez mínimo. Para valores em $q= 0,22$ o índice de fluidez é

máximo e a distância máxima entre agregados cresce diminuindo a interferência entre partículas e o grau de empacotamento [20].

Referências

- 1- Retirado de <http://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/1441/3/2/BET%C3%83%20ARMADO.pdf>. em Março de 2010.
- 2- Retirado de http://civil.fe.up.pt/pub/apoio/ano1/CienciaDosMateriais/apontamentos/50eórica_20022003/JSC_017ª030.pdf. em Abril de 2010.
- 3- Retirado de http://civil.fe.up.pt/pub/apoio/ano1/CienciaDosMateriais/apontamentos/50eórica_20022003/JSC_017ª030.pdf; em Abril de 2010.
- 4- Krietz, L.P., Fisher, R.E. & Beetz, J.G.(1990). *Evolution and Status of Refractory Castable Technology Entering the 1990s* (vol.69). Ceramic Bulletin.
- 5- Bulanov, Yu.V., & Chaika, F.N.,*Domestic.(2002) Refractory Production: State of the Art*, Translated from Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika, 6, 10-15.
- 6- Pivinskii, Yu.E & Rozhkov, (2002)E.V. *Ceramic Castables –Final Stage in The Evolution of Low- Cement Refractory Castables*. Translated from Novye Ogneupory, 4, 24-31.
- 7- Raupp-Pereira, F., Segadães, A.M. & Labrincha, J.A. *Desenvolvimento de Ligantes a partir de Resíduos Sólidos Industriais*.
- 8- Banerjee, S. (1998). *Monolithic Refractories: A Comprehensive Handbook*. Singapore: World Scientific.
- 9- Neto, A.A.M., Cincotto, M.A. & Repete, W.L.(2007) *Efeito do aditivo compensador de retração (SCA) no cimento Portland de alta resistência inicial*.
- 10- Curti, R.,(2006) *Concreto*, Recife. Brasil.
- 11- Sebenta Reologia; *Química Orgânica*; Universidade do Porto.
- 12- Pileggi, R.G., Studart, A. R., Inocentinni, M. D. M. & Pandolfelli, V. C.(2002) *Concretos de alto desempenho – Um novo conceito de refractários*. *Cerâmica*, 48 (305).

- 13-** Tavares, L. R. C.,(2008) *Avaliação da retracção autógena em concretos de alto desempenho com diferentes adições*. Tese de Mestrado, Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.
- 14-** Montemor, M.F.G.C., Costa, A.J.S., Neves, J.M.C., Colaço, R.A.C., Cruz H.M.P., Sequeira L.M.R.N., Gil, L.M.C.C., Amaral, P.M.G.A., Fernandes, J.C., Rodrigues, A.C.M., Fredericci, C., Gonçalves, M.C.H.B., Diogo, A.J.B.C., Fernandes, J.C.S.S., Simões, A.M.P. & Margarido, F.M.R.C. (2006.) *Materiais de Construção - Guia de utilização*; Arquitectura e Vida: engenharia e vida.
- 15-** Pileggi, R.G., Pandolfelli, V.C. & Rodrigues, J.A.(1998). Obtenção de Concretos Refractários Auto-Escoantes com Ultra –Baixo Teor de Cimento Através do controle da Distribuição Granulométrica da Fracção Final. *Cerâmica Industrial*.
- 16-** Silva, A.P., Segadães, A.M. & Devezas T.C., *Relação entre Distribuição Granulométrica, Morfologia e Empacotamento de Partículas num Sistema Real: Alta Alumina*.
- 17-** Coutinho, J.S., *Material de Apoio da Cadeira de Materiais*. Universidade do Porto
Retirado de <http://paginas.fe.up.pt/~jcouti/> em Abril de 2010.
- 18-** Studart, A.R., Pandolfelli, V. C., Rodrigues,J.A. & Vendrasco, S.L. (1998) Efeito das Características da Microssílica no Processamento e propriedades Finais de Concretos Refractários Auto – Escoantes de Ultra – Baixo Teor de Cimento. *Cerâmica Industrial*.
- 19-** Smith, F.W., *Principios de Ciência e Engenharia dos Materiais*,(3ª Ed.; pp613-650),McGraw-Hill.
- 20-**Silva,P.M.A., (2006). *Modelação Estatística da Composição Granulométrica de Um Betão Refractário de Alumina Auto – Escoante Sem Cimento*, Tese de doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

21- Smith, F.W., *Principios de Ciência e Engenharia dos Materiais* (3ªEd.:pp 613-650).
McGraw-Hill.

Capítulo 4

Mecanismos de Hidratação

Mecanismo de Hidratação

O cimento de aluminato cálcio surgiu como uma necessidade de substituir o cimento Portland em situações em que estava exposto a águas do mar que contém altos teores de sulfatos SO_4^{-2} , isto ocorreu na segunda metade do século XIX. Mas, foi partir de 1919 que empresa francesa Lafarge começou a comercializar esse produto como um cimento resistente a corrosão e a suportar os ataques dos sulfatos. Em 1950 surgiram os cimentos de aluminato de cálcio com um nível elevado de pureza delineados para serem utilizados na indústria de refractários. O cimento de aluminato de cálcio estão cada vez em menor quantidade nos betões refractários mas eles são ainda responsáveis pela hidráulica da fixação ou consolidação dos concretos.

Este tipo de cimento pode ser produzido através da fusão de uma mistura de Al_2O_3 e $CaCO_3$, ou através de um processo de calcinação da mistura a elevadas temperaturas (1315- 1425°C) sendo este processo mais fiável pois obtemos uma composição mais uniforme. No inicio da fusão onde as temperaturas são baixas o composto CA têm mais condições para sua formação, à medida que o processo evolui as temperaturas sobem o que se traduz numa diminuição da formação do composto.

No processo a quantidade e o tipo de fase cristalina de aluminato de cálcio formado irá depender da razão CAO e Al_2O_3 na mistura e da temperatura alcançada depois do processo de arrefecimento do material obtido. O arrefecimento interfere com o tipo de fase cristalina formada uma vez que depende do gradiente de temperatura dentro do bloco fundido a cristalização ocorre em maior ou em menor grau de acordo com as setas do diagrama de fases.

Podemos observar isso através do diagrama de fase binário de Al_2O_3 e CaO .

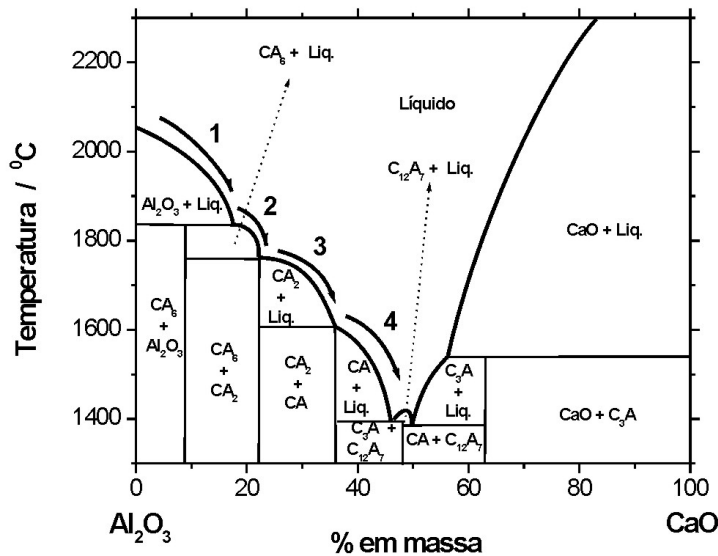


Figura 20- Diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ [3]

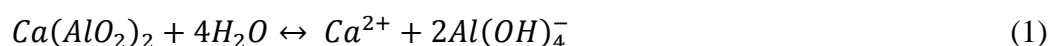
Estes tipos de cimentos são conhecidos por conterem várias fases apesar de só três serem as principais fases entre elas, CA, CA_2 e C_{12}A_7 assim simplificadas em que o C – CaO; A - Al_2O_3 ; H - H_2O . O comportamento destes compostos no processo de hidratação são interdependentes e não são totalmente compreendidos [1, 2].

A fase mais reactiva é a fase de C_{12}A_7 hidrata-se mais rapidamente e precisa de uma temperatura de fusão relativamente baixa esta fase é utilizada como controlador do tempo de presa. Por outro lado temos a fase CA que tem uma temperatura de fusão alta (1600°C) e hidrata - se muito lentamente no entanto têm um rápido endurecimento após o início do processo de presa. Por fim CA_2 é a que requer mais tempo para hidratar esta fase pode ajudar a acelerar o processo de presa da fase CA. Estas fases são de maior relevo no entanto tem outras fases que compreendem a hidratação [3].

No entanto existem outras fases que podem ser compreendidas entre as fases anteriores sendo elas: C_3A , CA_6 e a presença da fase A (α - Al_2O_3).

A fase C_3A surge primeiro que a fase $C_{12}A_7$ sendo até mais reactiva entretanto existe em quantidades muito pequenas. A fase CA_6 está presente em sistemas formados mas não se hidrata. Por fim a fase A (α - Al_2O_3) é feito após a fabricação resultado da adição de alumina isto ocorre com objectivo de aumentar a refractariedade do sistema.

O processo de hidratação do cimento inicia-se quando a água entra em contacto com as partículas sendo descrita pela equação:



As equações (1) e (2) explicam a dissolução da fase anidra proporcionando um aumento da concentração dos iões Ca^{2+} e $Al(OH)_4^-$ em solução. Este processo continua até que se atinge o equilíbrio e a dissolução é interrompida. O equilíbrio não é estável, pois a solução está saturada em relação aos produtos de hidratação, ou seja, é favorecida a saturação deste hidratos que envolve uma reacção lenta que é designada por período de indução, o equilíbrio meta - estável até que vença a E_a (energia de activação – energia mínima necessária para que se inicie uma dada reacção) [3,5].

A nucleação é descrita como um processo dinâmico que envolve os iões Ca^{2+} , $Al(OH)_4^-$ e as moléculas de água (H_2O) que estão em constante movimento, o que provoca o choque entre os elementos com uma frequência que aumenta com a temperatura e com as concentrações das destas espécies. As ligações entre estes iões vão permanecer juntas durante um determinado período permitindo assim um aumento do

seu tamanho crítico. Atingindo o tamanho verifica-se que se forma um núcleo estável inicia-se assim os primeiros núcleos de cristais estáveis.

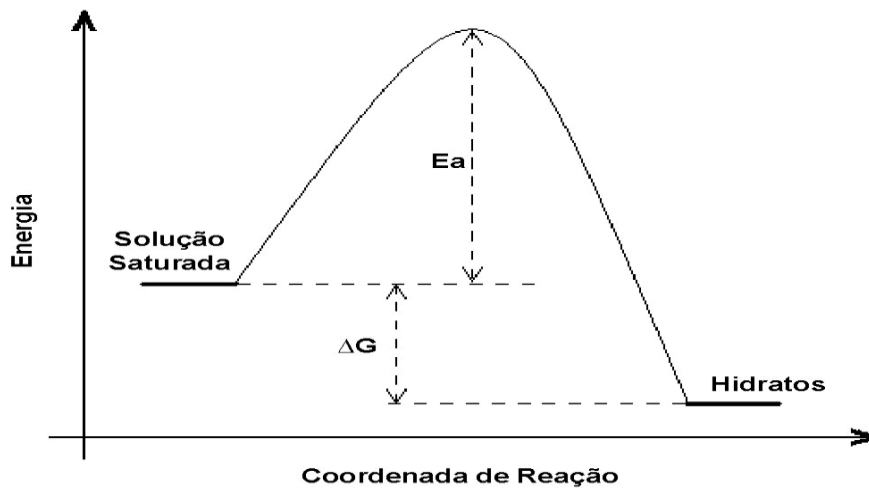


Figura 21 – diagrama de energias para reacção de hidratação dos cimentos de aluminato de cálcio [3].

Após se iniciar a formação dos primeiros núcleos de cristais a velocidade de precipitação começa a diminuir pois o procedimento de crescimento de núcleos parte daqueles já formados, isto é, a energia de activação foi superada na reacção e a energia de Gibbs representa a energia livre durante a reacção.

Este mecanismo pode ser explicado pelo Princípio Le Chatelier.

O Princípio de Le Chatelier diz que se um sistema em equilíbrio for perturbado externamente, o sistema ajusta-se de forma a minimizar a acção dessa perturbação. [5].

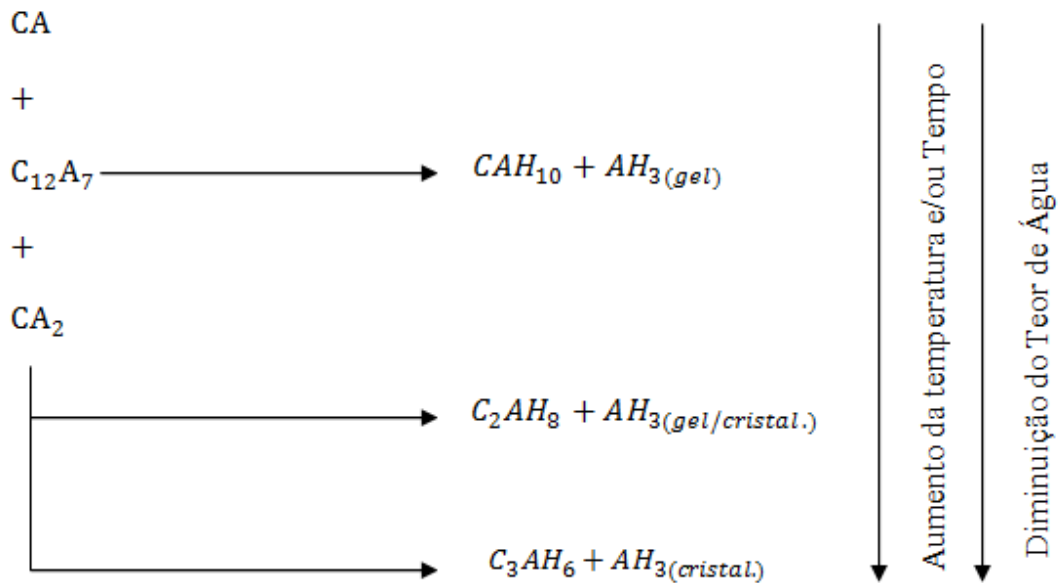


Figura 22 - Representação das reacções mais comuns neste tipo de betões. [4]

O esquema acima representado refere de forma simplificada as fases da hidratação do betão refractário em que numa primeira fase é adição de água com o pó originando a fase gel depois começa o inicio das ligações que vão estabelecer a cristalização do material.

O hidrato CAH_{10} forma-se no inicio da precipitação as temperaturas 5-10°C é o menos denso. O hidrato C_2AH_8 as temperaturas são na ordem de 22-35°C e apresenta uma densidade intermédia. Já o C_3AH_6 precisa de temperaturas mais elevadas mas por outro lado não precisa de água sendo o hidrato menos solúvel.

Apresentado por ordem crescente de solubilidade:



Por outro a ordem crescente de densidade pode estar associada à estabilidade dos compostos. Entre as fase de aluminato de cálcio hidratado o C_3AH_6 é mais estável e o CAH_{10} o menos estável. No hidrato AH a estabilidade aumenta quando passa de um estado amorfo para cristalino.

Os compostos CAH_{10} e AH_3 na forma de gel são favorecidos pelo tempo e pelo aumento da temperatura passando gradualmente para fases cristalinas de C_3AH_6 e AH_3 .

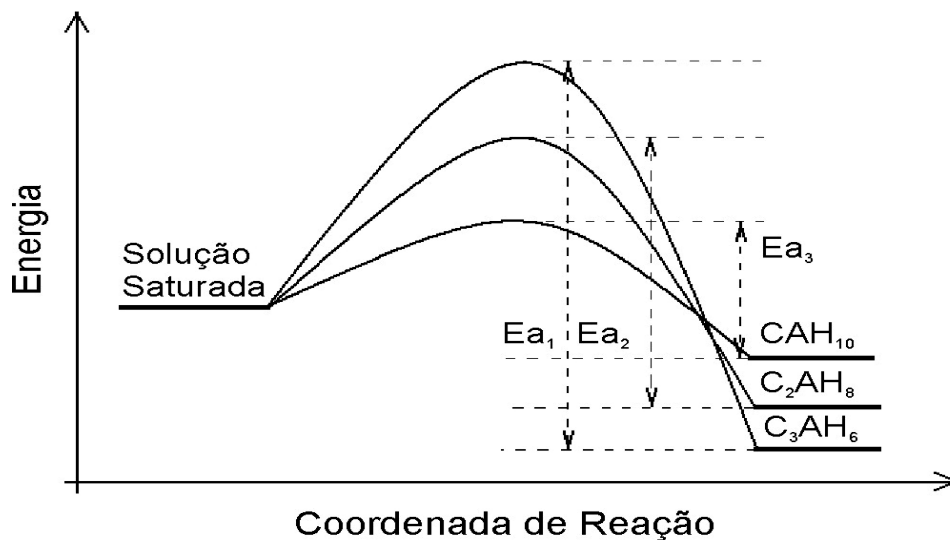


Figura 22 – Diagrama de energias para reacção de hidratação apresenta as diferentes barreiras de energia de activação [4].

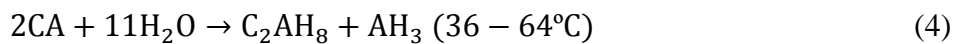
Da figura observa-se que a energia de activação é maior para o composto C_3AH_6 (Ea_1) pois é um composto que apesar de estável forma-se a temperaturas elevadas e precisa de tempos maiores. Enquanto que composto CAH_{10} a energia de activação é menor (Ea_3) forma-se a temperaturas mais baixas e em tempos menores.

De forma análoga ao composto CAH_{10} , a energia de activação para formação do composto AH_3 amorfo deve apresentar valores comparáveis com a Ea_3 já que são

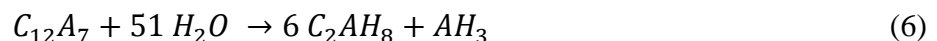
estruturas que se formam a temperaturas baixas. Mas a medida que a E_a aumenta também ocorre a transição do composto AH_3 do seu estado amorfo para cristalino.

Desta maneira a temperatura elevada favorece a formação do hidrato mais estável já que disponibilização de energia suficiente para que a barreira do início da nucleação seja vencida. Assim a temperatura favorece a reacção de hidratação que ocorre a formação do hidrato CAH_{10} o processo de precipitação passa põe um longo período de nucleação pois a solubilidade do composto é elevada [3].

A fase CA é influenciada pela temperatura de acordo com as equações mostradas a seguir:



A fase $C_{12}A_7$ traduz-se pela equação:



Por outro lado a formação de CA_2 é traduzida pela equação:



Esta fase tem a influencia da temperatura em que se considera que se já entre 20-35°C.

A diferença de comportamento da hidratação esta relacionada com a razão C/A (CaO/Al_2O_3) que pode variar conforme as fases cristalinas do cimento em avaliação.

Referências

- 1- Banerjee,S. (1998). *Monolithic Refractories: A Comprehensive Handbook*. Singapore: World Scientific.
- 2- Segadães, A. M. & Fumo,D. A.(s.d.) *Hydration studies of CA, CA₂ and C₁₂A₇ and their mixtures from powders produced by combustion reaction*.
- 3- Garcia, J.R., Oliveira, I. R. & Pandolfelli, V.C.(2007). Processo de hidratação e os mecanismos de actuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. *Cerâmica*, 53, 42-56.
- 4- Alt, C., Wong,L:, Parr,C. (2003). Measuring Castable Rheology by Exothermic Profile. *Refractories Applications and News*, 8, 15-18.
- 5-Chang, R. (1994). *Química Geral* (5ªEd.). Macgraw-Hill.

Conclusões Gerais

A elaboração deste trabalho permitiu-me o aprofundamento do conhecimento da ciência dos materiais e a sua aplicação em engenharia. A revisão da literatura efectuada permiti-me enriquecer o conhecimento sobre a definição e classificação geral dos diferentes materiais cerâmicos.

Na estruturação do trabalho houve a necessidade de fazer um apanhado histórico e evolutivo sobre o material cerâmico, desde o simples barro utilizado nos primórdios até aos nossos dias que tem muitas e diversificadas utilizações. A análise da evolução histórica destes materiais tornou-se indispensável para uma melhor compreensão do tema desta dissertação.

Apesar dos materiais cerâmicos poderem ser classificados de uma forma vasta e diversificada, sendo necessário dividi-lo em vários subsectores. Neste trabalho tratamos em específico do material cerâmico refractário, em que o seu uso é essencialmente industrial.

Este sector é o mais beneficiado com as constantes e continuas melhorias do material. Apesar disso, em termos de conceitos de inovação, como consiste numa inovação simples, não tem um grande impacto social. Por conseguinte, torna-se desconhecido de um público mais generalista, embora bem conhecido por um nicho muito restrito.

Para uma melhor abordagem do tema foi necessário estabelecer quais os parâmetros que caracterizam o material, de forma a fazer uma melhor interpretação do seu uso. Esses parâmetros passam pela constituição da matriz, a percentagem de água utilizada e o tipo de aditivo.

Para tal, foi necessário recorrer a modelos matemáticos que explicam o empacotamento das partículas. Os modelos abordados neste trabalho são o modelo de Furnas, o modelo de Andreasen e modelo de Alfred. Estes modelos possibilitaram-me estabelecer paralelismos com a ideia de que a capacidade de empacotamento depende do diâmetro das várias partículas usadas e da quantidade de água adicionada. Este empacotamento e a quantidade de água vão influenciar o índice de fluidez.

O valor do MPT (Maximum Paste Thickness) também é influenciado pela granulometria, sendo que quanto maior a área superficial volumétrica de partículas grossas, maior será este valor.

Na abordagem dos mecanismos de hidratação constatei que existe ainda uma lacuna na compreensão do processo, no que diz respeito às fases formadas no decorrer do mecanismo. O facto de não se compreender totalmente as reacções químicas que decorrem neste mecanismo, faz com que seja um grande desafio para a compreensão plena do comportamento destes materiais.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugiro um estudo das diferentes fases presentes durante o mecanismo de hidratação em várias temperaturas desde 300°C até 1600°C, através de análise microscopia electrónica de varrimento.

Através de uma abordagem específica ao tratamento de pós podem-se identificar os produtos de combustão gerados ao longo das temperaturas de hidratação. Isto pode reflectir na emissão de CO₂ para a atmosfera.

Estes dois aspectos são aqueles que no meu entender, no segmento deste trabalho, me vão permitir uma melhor compreensão do tratamento destes materiais.