

“ESTUDO DA AÇÃO DAS ONDAS ULTRA-SÔNICAS NA SÍNTESE DE CIMENTOS DE ALUMINATOS DE CÁLCIO.”

R. R. Lourenço, C. C. D. Exposito, J. A. Rodrigues
Via Washington Luiz, km 235. CEP:13.565-905 - São Carlos - SP
Universidade Federal de São Carlos, DEMa, PPG-CEM, GEMM
josear@ufscar.br

RESUMO

Cimentos de aluminatos de cálcio foram preparados através de uma rota que emprega o processo sonoquímico. Nesta rota, a cálcia juntamente com a alumina, em suspensão aquosa, são introduzidas num banho de ultra-som por tempo determinado. Em seguida, após a evaporação da água, o material resultante é tratado termicamente. Neste trabalho estudou-se a ação das ondas ultra-sônicas sobre sistemas com composição molar inicial de cálcia:alumina de 1:1, verificando-se a influência da água utilizada na preparação das suspensões na reatividade dos sólidos iniciais. O material obtido foi caracterizado por MEV e difração de raios-X. Também, foram realizados ensaios de compressão diametral para avaliar a resistência mecânica dos produtos da síntese. Pelos difratogramas de raios-X observou-se que a presença da água foi suficiente para formar compostos hidratados, contudo o material submetido ao processo sonoquímico apresentou o melhor desempenho mecânico, indicando a potencialidade desta rota de síntese.

Palavras-chave: síntese, sonoquímica, suspensão aquosa, cimento de aluminatos de cálcio.

INTRODUÇÃO

Os cimentos de aluminatos de cálcio (CAC) são fabricados a partir de misturas de uma fonte de cálcia com uma de alumina, de forma a se obter cimentos com teores de óxido de alumínio na faixa de 40% a 80%. Sua principal utilização deve-se às propriedades refratárias e à capacidade que apresentam de se endurecer rapidamente sob temperaturas normais de cura^(1,2).

Os cimentos refratários, de uma maneira geral, são fabricados em escala industrial a partir da fusão ou da sinterização das matérias-primas. O maior inconveniente associado a estes tipos de síntese é a necessidade de temperaturas elevadas e o grande consumo de energia⁽²⁾.

No processo de sinterização, os aluminatos de cálcio são formados por reação no estado sólido, que é conduzida a partir do mecanismo de difusão química que ocorre entre os reagentes. Este transporte é facilitado pelo aumento da área da interface de contato entre as partículas sólidas e pelo aumento da temperatura. Na rota convencional de preparação, forma-se inicialmente uma fase rica em CaO que com o aumento da temperatura ou com o decorrer do tempo, reage com o Al₂O₃ disponível, formando a fase de interesse^(2,3).

No processo conhecido como sonoquímica, os reagentes, inicialmente em suspensão, são expostos a ondas ultra-sônicas. O tratamento ultra-sônico de sistemas líquido-sólido é capaz de induzir, entre outros efeitos benéficos, mudanças na morfologia superficial, na composição e na reatividade do material particulado. Desta maneira, o processo sonoquímico atuará como uma etapa facilitadora, uma vez que as mudanças morfológicas que ocorrem na superfície tanto da alumina quanto da cálcia, provocadas pelas ondas ultra-sônicas, podem torná-las mais reativas e com isso, espera-se obter os aluminatos de cálcio empregando-se temperaturas mais baixas do que aquelas utilizadas nas rotas convencionais^(4,5).

Com base nestas considerações, aluminatos de cálcio foram preparados a partir do processo sonoquímico seguido de tratamento térmico, verificando-se a influencia das ondas ultra-sônicas e da presença da água utilizada na preparação das suspensões, no desenvolvimento das fases e no desempenho mecânico dos produtos de síntese.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese dos aluminatos de cálcio, foram utilizados óxido de cálcio P.A. fornecido pela Vetec e uma alumina que possui em sua composição um considerável teor de hidróxido de alumínio, a alumina A50, um co-produto da Alcoa Alumínio S.A, de Poços de Caldas-MG. O óxido de cálcio foi previamente calcinado a 1000°C, por 1 hora, enquanto a alumina A50 não passou por tratamento prévio. Cálcia e alumina foram estequiometricamente pesadas com uma relação molar de 1:1. O teor de óxido de alumínio, presente na alumina A50 foi considerado na

formulação das composições. O fator de correção utilizado foi determinado a partir de uma análise termogravimétrica da A50.

Preparou-se uma suspensão aquosa misturando-se manualmente os pós, cálcia e A50, com água destilada. A relação água/sólido utilizada foi de aproximadamente 30/1. Esta suspensão foi submetida a um banho ultra-sônico (Ultrasonic Cleaner Thornton, 25 kHz, 1800W de potência), variando-se o tempo de permanência dentro do banho em 15, 30, 60 e 120 minutos, todas em temperatura ambiente. Para que o efeito sonoquímico fosse mais efetivo em toda a suspensão, foram feitas agitações periódicas durante o processo^(4,5). Finalmente, a suspensão foi seca em estufa na temperatura de 110°C, por 24 horas. O material sólido resultante foi macerado e, em seguida, submetido a diferentes condições de tratamento térmico, a saber, 1000, 1200 e 1300°C, durante 1 hora, para cada uma dessas temperaturas.

Para se verificar a influência da presença da água, a mistura inicial foi introduzida na água, mas não foi submetida ao processo sonoquímico, ficando simplesmente na água em temperatura ambiente, durante 1 hora. Em seguida, a suspensão foi seca em estufa a 110°C, por 24 horas, e o produto tratado termicamente a 1000°C durante 1 hora.

As fases dos aluminatos de cálcio presentes nas amostras tratadas termicamente foram identificadas a partir dos seus difratogramas de raios-X. Para a análise do material em pó foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, Rotaflex, modelo RU-200B, utilizando radiação K_{α} do cobre, com filtro de níquel e ângulo de varredura 2θ variando entre 10 e 75 graus. Para se observar a morfologia do material, foram feitas fotos num microscópio eletrônico de varredura, MEV, da Zeiss, modelo DSM960, operando com 20 kV, em modo de elétrons secundários. Nesse caso, as amostras em pó foram recobertas com ouro num equipamento de sputtering, Balzers, modelo SCD50.

Para avaliar o desempenho mecânico dos produtos da síntese, foram realizados ensaios de compressão diametral, pelos quais pode-se inferir sobre a coesão dos materiais, já que as tensões predominantes, nesse teste, são de tração. Foram confeccionados corpos de prova cilíndricos de 2 cm x 2 cm, misturando-se 50%-p de alumina calcinada A1000 SG (Almatis), 50%-p do material sintetizado e água destilada, com uma relação água/cimento de 0,8. Os corpos de prova foram conformados em moldes de PVC e em seguida curados em câmara climática com

100% de umidade relativa, a 50°C, durante 72 horas. Foram, então, desmoldados e secos por mais 72 horas em estufa a 50°C. As condições de cura e a relação água:cimento foram rigorosamente controladas. Depois de secos, os corpos de prova foram mantidos em dessecadores até a realização dos ensaios mecânicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo o ensaio de termogravimetria da A50, o teor de resíduos e impurezas que se perdem até os 1448°C é de aproximadamente 17%. Este dado é importante porque serviu como fator de correção no cálculo de massa de alumina na formulação dos cimentos.

Baseando-se nos resultados apresentados em trabalho antecedente a este⁽⁴⁾, em que as amostras foram submetidas ao processo sonoquímico durante 1 hora e tratadas termicamente em diferentes condições, verificou-se a ação positiva das ondas ultra-sônicas no aparecimento das fases do sistema binário cálcia-alumina. Pelos resultados de difração de raios-X dessas amostras, pode-se observar que os compostos presentes basicamente eram: Al_2O_3 , CaO , CA ($CaO \cdot Al_2O_3$) , CA_2 ($CaO \cdot 2Al_2O_3$) e $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$), sendo que a composição de fases dos produtos de síntese varia de acordo com a composição inicial e com a temperatura do tratamento térmico^(3,4).

Sendo assim, com o intuito de se observar o desenvolvimento das fases em função do tempo de permanência das amostras no banho de ultra-som, variou-se o tempo de exposição, empregando-se 15, 30, 60 e 120 minutos. Estas amostras foram secas em estufa e termicamente tratadas a 1000°C durante 1 hora, pois em temperaturas mais elevadas, seria a própria condição de aquecimento que estaria influenciando de maneira mais pronunciada no desenvolvimento das fases do sistema cálcia-alumina, uma vez que as reações no estado sólido que acontecem entre a cálcia e a alumina são sensíveis ao efeito térmico.

Se alguma influência do tempo de aplicação das ondas ultra-sônicas nas amostras com proporção molar do cálcio e alumina de 1:1, após tratamento térmico, pudesse ter ocorrido, isso poderia ser observado nos difratogramas da figura 1. Eles mostram que o aumento no tempo de permanência no banho de ultra-som não produziu uma influência significativa no desenvolvimento das fases. Os difratogramas se mostraram repetitivos, apresentando como principais fases

crystalinas os constituintes do cimento, $C_{12}A_7$, CA e CA_2 , juntamente com CaO e Al_2O_3 em menores proporções.

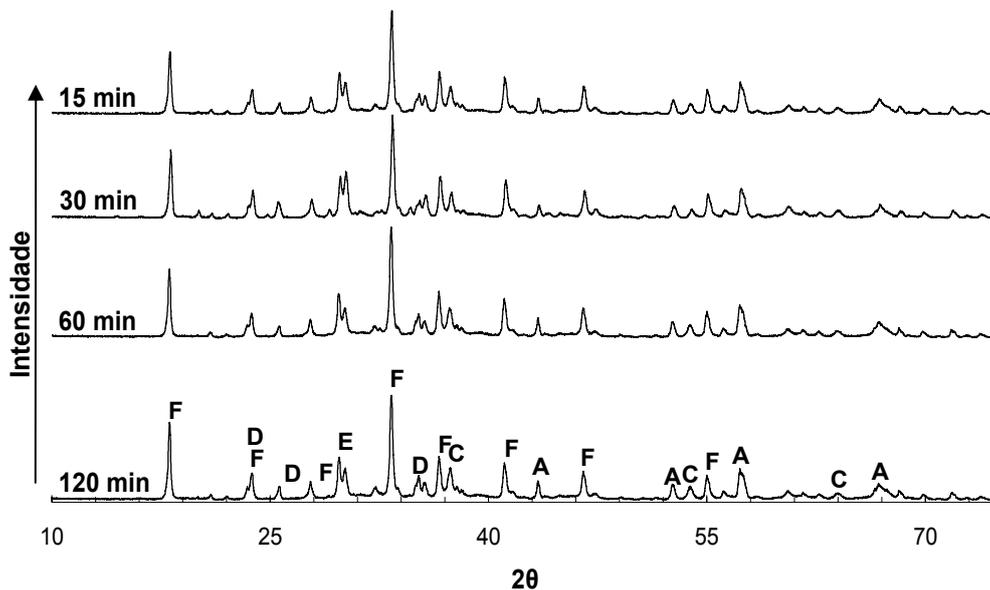


Figura 1: Difratogramas de raios-X das amostras com proporção molar de cálcia e alumina de 1:1, variando-se o tempo de exposição as ondas ultra-sônicas. Tratamento térmico a 1000°C durante 1 hora.

Legenda: A - Al_2O_3 ; C -CaO; D - CA_2 ; E -CA; F - $C_{12}A_7$

Diante destas evidências, levantou-se a hipótese de que, as ondas ultra-sônicas não estariam influenciando de maneira significativa o desenvolvimento da reação entre a cálcia e a alumina. Sendo assim, foram preparadas amostras hidratadas e sem exposição às ondas ultra-sônicas, cujos resultados estão discutidos a seguir.

Para estudar a ação da água, os óxidos de cálcio e alumínio foram hidratados durante 1 hora à temperatura ambiente. A Figura 2 apresenta os difratogramas comparativos das amostras submetidas ao processo sonoquímico e das amostras simplesmente hidratadas, em que (a) e (b) referem-se às amostras sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 1000°C por 1 hora, respectivamente.

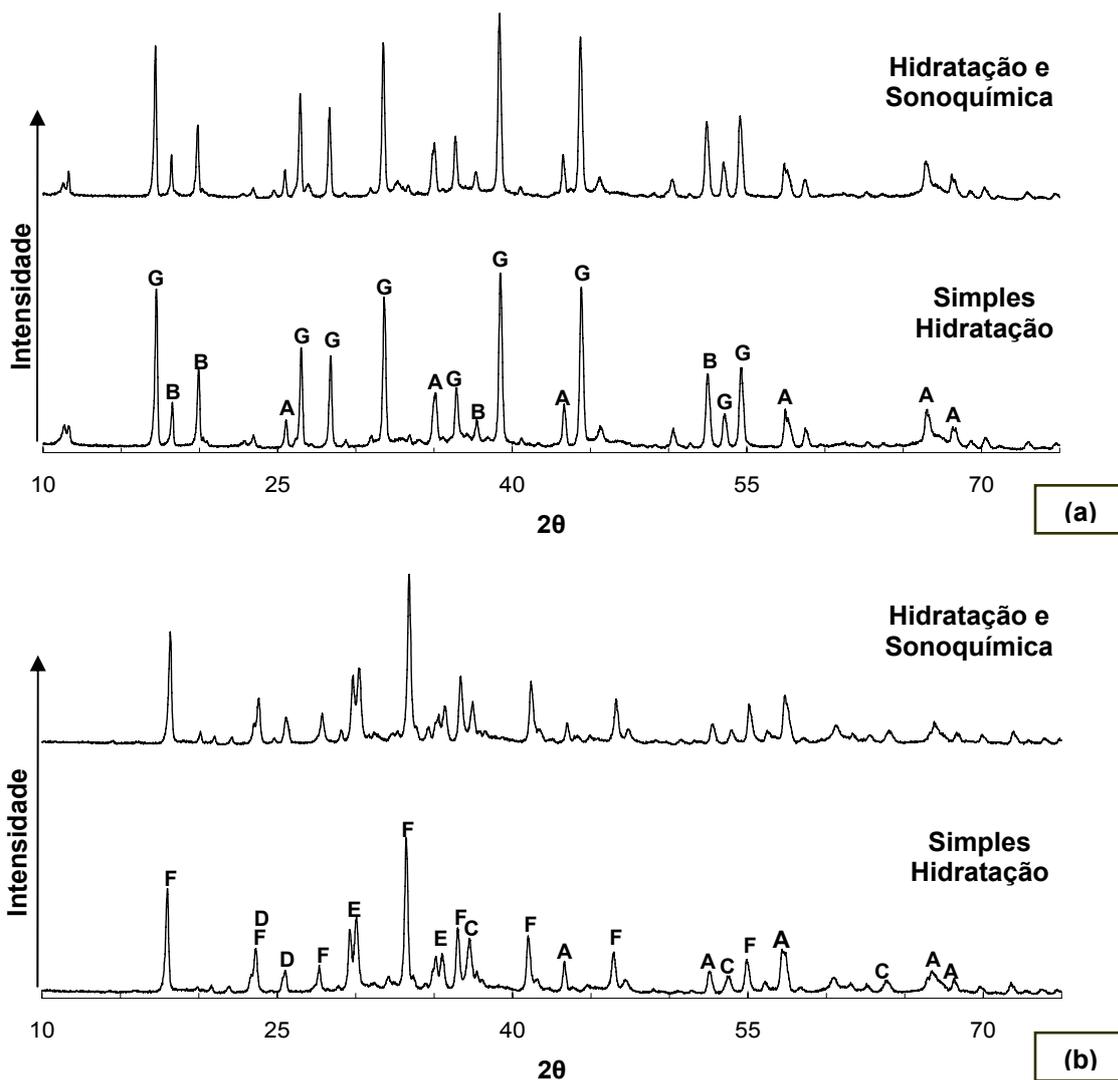


Figura 2: Difratogramas de raios-X das amostras com proporção C:A igual a 1:1, submetidas ao processo sonoquímico e simplesmente hidratadas. (a) e (b) são os materiais sem e com tratamento térmico a 1000°C por 1 hora, respectivamente. **Legenda:** A -Al₂O₃; B -Al(OH)₃; C -CaO; D -CA₂; E -CA; F -C₁₂A₇; G -C₃AH₆.

A caracterização inicial, por difração de raios-X, dos pós submetidos ao processo sonoquímico e simplesmente hidratados que não passaram por nenhum tratamento térmico, figura 2(a), mostrou a presença de um hidrato de cálcio e alumínio, o C₃AH₆, (3CaO·Al₂O₃·6H₂O), gibbsita Al(OH)₃ e alumina Al₂O₃, sendo que as linhas de difração de maior intensidade pertencem ao C₃AH₆. Devido à formação dos compostos hidratados tanto com como sem ultra-som, supõe-se que esteja ocorrendo a dissolução dos óxidos em suspensão, liberando íons que depois

causarão a precipitação dos novos compostos com a secagem da suspensão. Portanto, o ultra-som causaria o duplo-efeito de fragmentar as partículas iniciais e acelerar a dissolução das partículas. Para checar se esta dissolução estava realmente ocorrendo, mediu-se a condutividade iônica da suspensão submetida ao processo sonoquímico numa alíquota representativa de 30 ml. O valor da condutividade iônica para a água destilada utilizada na preparação da suspensão, como referência, foi de 2,46 $\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto que para a alíquota contendo a amostra da suspensão foi de 9873 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Este valor elevado na condutividade comprova que ocorre a dissolução dos óxidos, o que justificaria a precipitação dos hidratos e hidróxidos após a evaporação da água.

Nota-se que no sistema estudado, após o tratamento térmico a fase C_{12}A_7 aparece em quantidades importantes. Isso indica que a formação da fase C_{12}A_7 é mais propícia que a formação das outras fases, CA e CA_2 , em 1000°C pelo tempo de 1 hora. Essa situação pode ser explicada pela ação do ultra-som e a presença de água. Como mostrado na figura 2(a), após o processo sonoquímico, ocorre a formação de C_3AH_6 . Na etapa de tratamento térmico, mudanças mineralógicas de fases ocorrem devido ao processo de desidratação e o C_{12}A_7 é a primeira fase a ser formada⁽⁴⁾. Com o aumento da temperatura ou o aumento do tempo de reação, esta fase tende a se converter em outras do sistema cálcia-alumina. A temperatura também contribuirá para a formação de aluminatos de cálcio diretamente da reação entre as partículas das matérias-primas que não se dissolveram durante a exposição à água e ao ultra-som.

Baseando-se nos difratogramas de raios-X, figura 2, pode-se considerar que as amostras simplesmente hidratadas, geraram um produto final com composição de fases igual àquelas apresentadas pelas amostras em que os óxidos foram submetidos ao banho de ultra-som, com e sem tratamento térmico. Sendo assim, aparentemente, a presença da água tem uma influência importante no processo como um todo, mas a aplicação do ultra-som adiciona um efeito relevante, como se verá a seguir.

A morfologia das partículas desses materiais foi examinada por microscopia eletrônica de varredura. A partir das foto-micrografias apresentadas nas figuras 3 pode-se comparar a morfologia das partículas dos materiais preparados pelo processo sonoquímico, figura 3(a), com a morfologia dos materiais simplesmente hidratados, figura 3(b), antes de qualquer tratamento térmico. Observa-se que para

as amostras que foram simplesmente hidratadas, os aspectos morfológicos são bem diferentes daqueles apresentados pelas amostras submetidas ao processo sonoquímico. Pode-se notar claramente, que as partículas das amostras que passaram pela ação das ondas ultra-sônicas são bem menores. Pode-se verificar que muitas partículas exibem formas semelhantes a cubos. Considerando os difratogramas destas amostras (figura 2(a)) e com base na literatura [3], pode-se correlacioná-las com o C_3AH_6 , uma vez que este composto hidratado possui forma cúbica. Examinando as fotos de MEV das amostras que foram simplesmente hidratadas, parte (b) da figura 3, nota-se que as partículas são predominantemente maiores que aquelas apresentadas pelos materiais submetidos ao processo sonoquímico. Estas partículas apresentam-se de forma bastante irregular o que as tornam de difícil caracterização. Contudo, nota-se a presença de partículas que lembram o formato de um cubo associado ao C_3AH_6 , uma vez que esta fase também foi detectada nos difratogramas destas amostras.

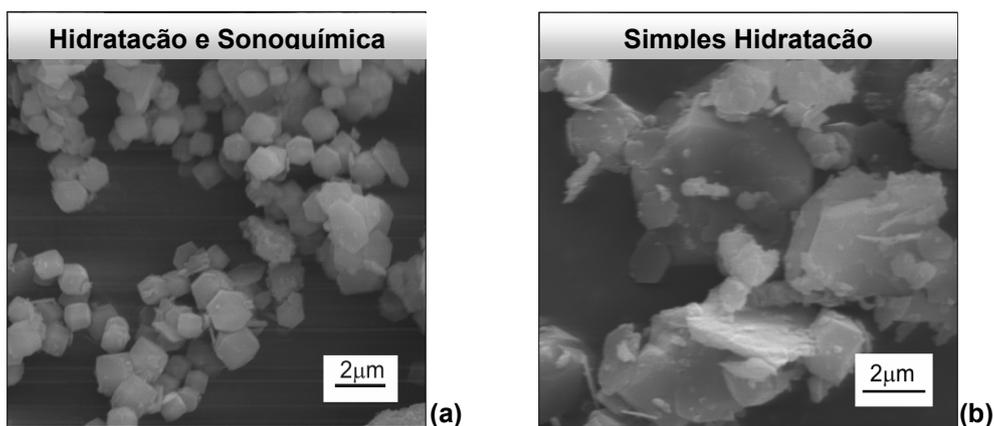


Figura 3: Micrografias (MEV) das amostras com proporção molar cálcia:alumina de 1:1, (a) submetida ao processo sonoquímico em água e (b) simplesmente hidratada. Ambas sem tratamento térmico.

Com base nos difratogramas de raios-X e nas fotos de MEV pode-se concluir que, embora a presença da água seja suficiente para formar compostos hidratados, modificando química e fisicamente as matérias-primas iniciais, a ação das ondas ultra-sônicas desempenha um papel importante de afinamento das partículas, o que deveria causar maior reatividade do sistema.

A figura 4 apresenta valores de resistência mecânica, ainda a verde, dos materiais preparados pelo processo sonoquímico. Estes materiais foram submetidos

a diferentes tempos de tratamento sonoquímico e tratados termicamente a 1000°C por 1 hora. Os difratogramas destas amostras indicam como principais fases cristalinas os constituintes do cimento, $C_{12}A_7$, CA e CA_2 , juntamente com CaO e Al_2O_3 em menores proporções. As linhas de difração da fase $C_{12}A_7$ são as linhas de maior intensidade. Como esta fase se hidrata e endurece rapidamente, a baixa resistência mecânica apresentada por estes materiais, abaixo de 0,51 MPa, pode ser atribuída à presença majoritária desta fase. Embora, os difratogramas dos cimentos sejam muito semelhantes, pode-se observar que as pastas com estes cimentos desenvolvem propriedades mecânicas diferentes. Nota-se que a resistência mecânica a verde (após secagem) das pastas com esses cimentos, apresenta a tendência de aumento com o aumento da duração da aplicação do ultra-som. Reforça-se aqui que maior duração de ultra-som pode afinar mais as partículas que entrarão para o tratamento térmico, tornando o sistema mais reativo.

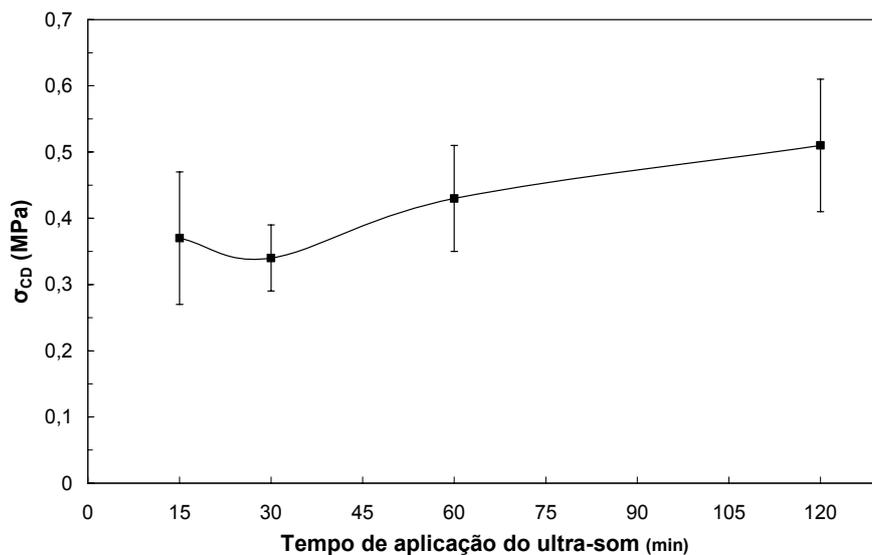


Figura 4: Resistência à compressão diametral, a verde, de pastas preparadas com cimentos sintetizados a partir do processo sonoquímico durante diferentes intervalos de tempo e seguidas de tratamento térmico a 1000°C por 1 hora.

Considerando as diferentes vias utilizadas na preparação dos aluminatos de cálcio, foram preparadas pastas compostas por estes materiais, com a finalidade de se comparar o desempenho mecânico desenvolvidos por eles. A figura 5 permite comparar a resistência mecânica, ainda a verde, dos materiais preparados pelo processo sonoquímico com os materiais simplesmente hidratados. As condições de

tratamento térmico empregadas encontram-se especificadas no eixo horizontal da mesma figura. Os cimentos tratados a 1300°C por 1 hora apresentaram os melhores valores de resistência mecânica. Os corpos de prova preparados pelo processo sonoquímico apresentaram melhor resistência à compressão diametral (1,74 MPa), que é um valor muito próximo daquele apresentado pelos corpos de provas preparados com o cimento Secar 71 utilizado como referencia. É notável, de qualquer modo, a resistência mecânico do material que não sofreu a ação do ultra-som.

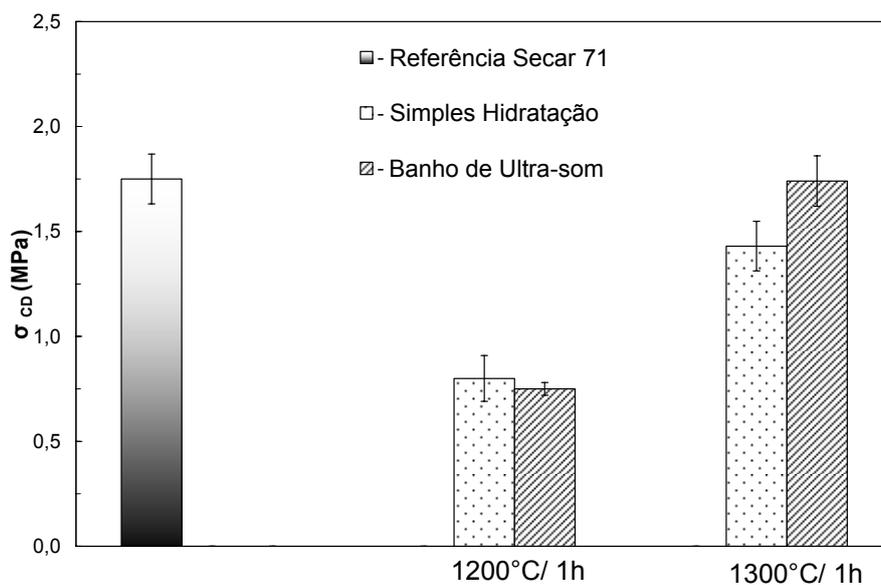


Figura 5: Resistência à compressão diametral de pastas preparadas com cimentos sintetizados com a composição molar calcia:alumina de 1:1, obtidos por diferentes vias de síntese.

Este trabalho mostra como é promissora a rota aqui estabelecida, via sonoquímica, para a obtenção de materiais de significativa importância para os concretos refratários. Contudo, aponta-se a necessidade de aprofundamento na compreensão do real efeito das ondas ultra-sônicas nos aspectos químicos e físicos dos reagentes (matérias-primas) empregados e, também, do papel do líquido, neste caso a água, utilizada como meio de propagação dessas ondas. Sendo assim, os estudos continuam no sentido de se compreender e aperfeiçoar esta rota de síntese.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, observou-se que, para uma mesma relação molar entre os reagentes cálcia e alumina, as amostras simplesmente hidratadas geraram um produto final com a mesma composição de fases apresentadas pelas amostras que foram simultaneamente submetidas ao banho de ultra-som. Contudo, observando-se as fotos de MEV das amostras antes do tratamento térmico pode-se perceber que a ação das ondas ultra-sônicas desempenha um papel importante no afinamento das partículas, aumentando a sua reatividade.

Comparando-se a resistência mecânica gerada pelos aluminatos de cálcio preparado pelas diferentes rotas, sonoquímica e simples hidratação, e tratados termicamente a 1300°C durante 1 hora, observa-se o desempenho superior dos aluminatos de cálcio gerados pelo processo sonoquímico. A resistência mecânica obtida para estes materiais foi semelhante à resistência apresentada pelas amostras preparadas com o cimento aluminoso comercial de referência. Embora, não se tenha verificado mudanças de fases significativas nos produtos resultantes do processo sonoquímico e da simples hidratação dos óxidos, mecanicamente estas amostras apresentaram um comportamento diferente, entre si.

Embora os resultados obtidos neste trabalho sejam ainda parciais, pode-se concluir que o processo sonoquímico apresenta grande potencial na obtenção de aluminatos de cálcio em temperaturas inferiores às utilizadas pelas rotas convencionais. No entanto, novos estudos ainda devem ser realizados para consolidar o entendimento da influência das ondas ultra-sônicas na preparação destes materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de mestrado, pela bolsa de produtividade em pesquisa, processos 304980/2003-0 e 301073/2006-6, respectivamente e pela bolsa de IC processo 500525/2007-2. À FAPESP pelo projeto temático processo: 2001/04324-8. À Alcoa Alumínio S. A., pela doação da matéria-prima A50.

REFERÊNCIAS

(1) LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S. G.; SARPOOLAKY, A. H.; PARR, C. Castable refractory concretes, **International Materials Reviews**, v.46, n.3, p.145-167, 2001.

- (2) LEA, F. M. **The Chemistry of Cement and Concrete**, 3^a Edição, London: Edward Arnold Ltd., p.28-81; 177-249; 490-527, 1970.
- (3) GÜLGÜN, M. A.; POPOOLA, O. O.; KRIVEN, W. M. Chemical Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Powders, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.77, n. 2, p.531-39, 1994.
- (4) LOURENÇO, R. R.; EXPOSITO, C. C. D.; ANGÉLICA, R. S.; RODRIGUES, J. A. Síntese de Cimentos de Aluminatos de Cálcio através do Processo Sonoquímico. In: 52^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Florianópolis, SC, 2008. **Anais...** São Paulo, ABC, 2008, p.1-12. Ref. 07-008.
- (5) RODRIGUES, F. A. Low-Temperature Synthesis of Cements from Rice Hull Ash, **Cement and Concrete Research**, v.33, n.10, p.1525-1529, 2003.
- (6) ASTM INTERNATIONAL. C496-90: splitting tensile strength of cylindrical concrete specimens. West Conshohocken, 1990.

STUDY OF THE ULTRASONIC WAVES ACTION ON THE PREPARATION OF CALCIUM ALUMINATES CEMENTS

ABSTRACT

Calcium aluminates cements were prepared through a route that uses the sonochemical process. In this process, calcia and alumina in an aqueous suspension are put under an ultrasonic bath during some time. After that, the water is evaporated and the material is heat treated. In this work, the action of ultrasonic waves were studied on initials molar compositions calcia:alumina of 1:1. It was also verified the influence of the water on the reactivity of initial solids. SEM and X-ray diffraction were used to characterize the obtained materials. In addition, mechanical strength of the products was evaluated through splitting tensile tests. The X-ray diffractograms showed that the presence of the water was enough to form hydrated compounds. However the material subjected to the sonochemical process presented the highest mechanical strength, indicating the potential of this route of synthesis.

Key words: synthesis, sonochemistry, aqueous suspension, calcium aluminates cement.