

CIMENTO POLIMÉRICO INORGÂNICO
PARA APLICAÇÕES CIVIS
*INNORGANIC POLYMERIC CEMENT
FOR CIVIL APPLICATIONS*

*Silva, F. J.**

*Thomaz, E. C.***

*Dias, D. P.***

*Oliveira, M. C.****

*Thaumaturgo, C.*****

RESUMO

O uso de subprodutos industriais, tais como cinza volante, escória de alto-forno e microssilica, na produção de argamassas e concretos modifica, consideravelmente, as suas propriedades físicas e mecânicas. Tais modificações resultam em aumento de resistência e redução da porosidade e permeabilidade do material endurecido. As alterações químicas da matriz cimentícia pelo consumo da portlandita, a partir de sua combinação com a sílica amorfa proveniente das adições, constitui o principal mecanismo responsável pela melhoria do desempenho. Porém, quanto maior o volume de adição desses resíduos industriais ao clínquer ou cimento Portland, mais lenta a taxa de desenvolvimento de resistência, inviabilizando o consumo em grande escala.

Este trabalho apresenta algumas propriedades físicas e mecânicas de um novo polímero inorgânico à base de aluminossilicatos que pode ser empregado como aglomerante para concretos e argamassas de alto desempenho, substituindo total ou parcialmente o cimento Portland. Suas vantagens incluem polimerização rápida, elevadas resistências mecânica, química e térmica, boa plasticidade e trabalhabilidade, entre outras.

* Arquiteto, MSc.

** Professor Adjunto, Engenheiro Civil, MSc, respectivamente.

*** Técnico em Química.

**** Engenheiro Químico, DSc, Professor Adjunto.

Análises de MEV/EDS, DSC/TGA, difração de raios X e RMN no estado sólido foram realizadas em pastas e ensaios de resistência à compressão em argamassa Normal (NBR 7215). Os resultados revelaram que o produto obtido é formado por uma única fase aluminossilicato de sódio, potássio e cálcio, amorfa e com cadeias poliméricas com ligações cruzadas e cuja unidade funcional (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-) é composta por tetraedros de Si(2Al), com os átomos de alumínio apresentando número de coordenação IV.

Resistências à compressão superiores a 45 MPa são obtidas em poucas horas, superando todos os tipos de cimento Portland, inclusive os de alta resistência inicial (ARI).

ABSTRACT

The use of industrial by-products, such as fly ash, granulated last-furnace slag and silica fume, in the production of mortars and concretes, modifies its physical and mechanical properties considerably. Such modifications result in strength increase and reduction of the porosity and permeability of the hardened material. The chemical alterations of the cementitious matrix for the consumption of the portlandite, starting from its combination with the amorphous silica originating from the additions, it constitutes the main mechanism responsible to the improvement of the performance. However, the addition of the high volume of those industrial residues to the clinker or Portland cement, down the rate of strength development, making unfeasible the consumption in great scale.

This work presents some physical and mechanical properties of a new inorganic polymeric aluminosilicate based material that can be used as binder for high-performance concretes and mortars, substituting total or

partially the Portland cement. Its advantages include fast polymerization, high mechanic strengths, chemistry and thermal resistance, good plasticity and workability, among others.

Analyses of SEM/EDS, DSC/TGA, X-Ray diffraction and NMR in the solid state in pastes specimens and compressive strength tests in Ordinary mortar (NBR 7215) were accomplished. The results revealed that the obtained product is formed by one only phase of sodium, potassium and calcium aluminosilicate, amorphous and with polymeric chains with cross-link connections and whose functional unit (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-) is composed by tetrahedrons of Si(2Al), with the aluminum atoms presenting four-fold coordination number.

Compressive strengths higher than 45 MPa are obtained in few hours, overcoming all the Portland cement types, besides the one of early-high strength (ARI).

INTRODUÇÃO

Um grande progresso tecnológico tem sido observado nos últimos anos através do desenvolvimento de novos materiais. Os países mais desenvolvidos investem bilhões de dólares anualmente, para promover pesquisas que visam às soluções tecnológicas para a racionalização dos seus recursos. As maiores inovações observadas são nas áreas dos polímeros, das cerâmicas avançadas e dos compósitos.

Durante a década de 1970, muitos incêndios ocorridos na França fizeram com que o governo incentivasse pesquisas nas áreas de química e materiais. A grande maioria dos óbitos registrados era devida não só às queimaduras sofridas pelas vítimas, mas também à intoxicação pelos gases emitidos durante a combustão dos materiais. Os laudos da perícia técnica apontavam para o fato de algumas estruturas antigas

permanecerem intactas após os incêndios, enquanto as modernas entravam em colapso. Na Europa existem muitas edificações reformadas e ampliadas aproveitando estruturas antigas, algumas com mais de 700 anos.

Um químico francês, Dr J. Davidovits, resolveu estudar essas estruturas antigas, assim como as do Egito antigo, quanto à composição e propriedades químicas, para entender o porquê da sua durabilidade. Mediante essas análises e aplicando técnicas de síntese de zeólitas cristalinas, patenteou, em 1982,¹ um método para obtenção de ligantes minerais em cadeias poliméricas extensas. O polímero mineral, designado por ele como poli(sialato) ou PS, é a versão *high-tech* dos cimentos pozolânicos romanos, uma tentativa de obtenção de rochas artificiais.

A matéria-prima principal empregada é uma pozolana (natural ou artificial), cuja reatividade potencial, em termos de tamanho médio de partículas e cristalinidade, atende a condições específicas.

A reação é de policondensação e exige a presença de água, que atua como catalisador e depois é eliminada do sistema e um cátion monovalente ou bivalente é empregado para promover o balanceamento químico. Os poli(sialato)s são geralmente descritos pelas razões atômicas entre os principais reagentes. Suas propriedades podem variar enormemente, dependendo do arranjo molecular desenvolvido. Quando, por exemplo, a razão Si/Al está situada entre 2 e 4, o polímero é chamado poli(sialato-siloxo) ou PSS e desenvolve propriedades tais, que permitem sua utilização como aglomerante de alto desempenho, podendo substituir total ou parcialmente o cimento Portland, em aplicações isolantes e estruturais.

O Grupo de Compósitos do IME, criado em 1976, desenvolve pesquisas de interesse do

Exército e também para a indústria civil, em níveis de graduação e pós-graduação, nas áreas de blindagem e impacto balístico, materiais isolantes termoacústicos e estruturais de baixa densidade. Há alguns anos o grupo vem estudando as propriedades dos poli(sialato)s obtidos a partir de matérias-primas locais, resíduos industriais e agrícolas, assim como o emprego de modernas metodologias de ensaio e caracterização. O resultado, até o momento, são duas teses de mestrado e duas de doutorado, além do fato de estabelecer permanente contato com o idealizador desta família de materiais.²⁻¹¹

O presente trabalho apresenta algumas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de argamassa normal de matriz de poli(sialato-siloxo) com razão Si/Al = 3.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção do aglomerante PSS, a fonte de alumínio empregada foi um aluminossilicato da família dos filossilicados ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{O}_2$), uma pozolana artificial apresentando estrutura amorfa com o alumínio em número de coordenação IV, substituindo isomorficamente o silício nas folhas tetraédricas. Como a razão Si/Al na pozolana é inferior a 3, uma fonte complementar de silício, um polissilicato solúvel comercial, foi empregada. Para obter um pH da ordem de 14, necessário para dar início à polimerização, foi empregado também, como fonte complementar de álcali, hidróxido de potássio (Vetec P.A.). A fonte de cálcio foi a escória granulada de alto-forno (EGAF) fornecida pela Belgo-Mineira S.A. A areia empregada para a confecção das argamassas foi a Normal (NBR 7214), fornecida pelo IPT. A tabela 1 mostra a composição química e as propriedades físicas dos materiais usados.

	CPII-E-32	Pozolana (< # 200)	EGAF (< # 200)	Silicato de Sódio
SiO ₂	20,0	44,4	39,7	35,6
Al ₂ O ₃	5,0	39,8	13,0	—
CaO	60,4	< 0,01	47,8	—
Fe ₂ O ₃	1,6	0,30	0,72	—
TiO ₂	—	0,11	0,38	—
MgO	1,4	0,11	0,63	—
Na ₂ O	—	0,04	0,21	17,3
K ₂ O	—	0,33	0,26	—
SO ₃	3,9	—	0,47	—
R.I. ^a	1,9	47,9	59,4	36,9
P.F. ^b	6,3	14,4	1,14	44,3
Área Esp. BLAINE ^c (m ² .kg ⁻¹)	349,92	1.009,35	262,93	—
Área Esp. BET ^d (m ² .kg ⁻¹)	222,34	1.665,17	205,40	—
Massa Específica (kg.m ⁻³)	3,04	2,56	2,93	2,11
Resíduo na # 325 Mesh (%)	—	12,35	55,70	—
<i>Strength Activity Index</i> ^e (%)	—	107,88	—	—
<i>I.A.P.</i> ^f (MPa)	—	12,99	—	—

a – Resíduo insolúvel em ácido clorídrico.

b – Perda ao fogo por calcinação a 950 ± 50°C.

c – Determinação da área específica pelo “permeabilímetro de Blaine” (NBR 7224).

d – Análise por absorção de nitrogênio.

e – Resistência à compressão aos 28 dias de idade, da argamassa normal com 20% de adição de pozolana, comparada com a da argamassa com 100% de cimento (ASTM C 311).

f – Índice de Atividade Pozolânica com a Cal– (NBR 5751).

Tabela 1: Composição química e propriedades físicas dos materiais empregados

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A mistura dos constituintes básicos e a confecção dos corpos de prova seguiram as prescrições da NBR 7215. Após determinação das resistências à compressão, amostras de pastas e argamassas foram selecionadas para análise térmica diferencial (DSC - Shimadzu), termogravimétrica (TGA – Shimadzu), raios X (Philips D 5000), ressonância magnética nuclear dos núcleos de Al²⁷ e Si²⁹ (MAS-NMR – Varian 300) e microscopia eletrônica de varredura (MEV – Jeol 5800 LV). Para servir de comparação, esses mesmos estudos foram realizados em pastas e argamassas moldadas com cimento Portland composto (CPII E-32, marca Campeão/Mauá). As figuras 1 e 2 mostram micrografias (MEV) da pozolana artificial e da EGAF, respectivamente.

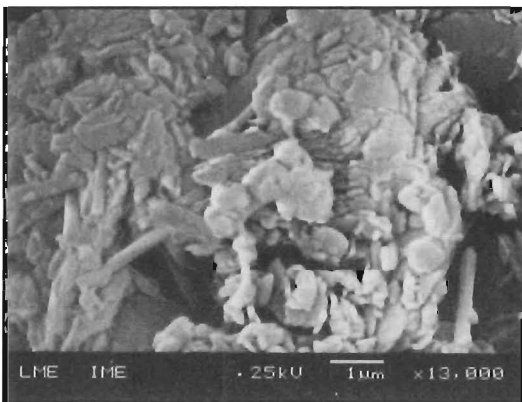


Figura 1: Micrografia (MEV) da pozolana artificial (13000X)

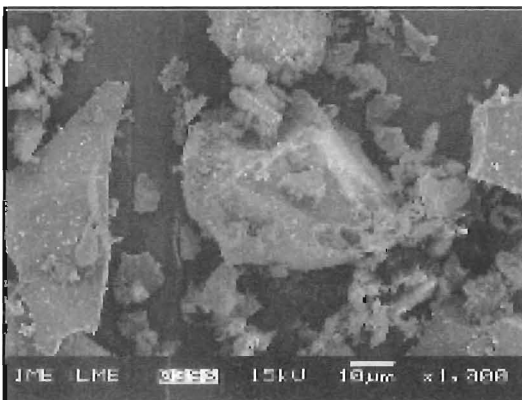


Figura 2: Micrografia (MEV) EGAF (1000X)

Neste trabalho a ênfase é dada à caracterização do material, visando ao seu emprego como aglomerante para argamassas e concretos em aplicações civis. Procurou-se então identificar e abordar as suas principais diferenças em relação ao cimento Portland. A figura 3 mostra as resistências à compressão alcançadas em função da idade, do cimento poli(sialato-siloxo), do cimento Portland composto e do cimento Portland de alta resistência inicial (ARI-plus). Como observado no gráfico, o cimento poli(sialato-siloxo), quando curado a 65 °C por 4h, atinge resistência à compressão da ordem de 45MPa. Esse mesmo nível de resistência é alcançado aos 3 dias de idade, quando curado ao ar e a temperatura ambiente (22°C). Aos 28 dias de idade, podem alcançar 60MPa. Os cimentos Portland, geralmente, sofrem alterações significativas em sua microestrutura, quando submetidos a curas térmicas.^{12,13} Foi observado que o ARI-plus atinge somente 20MPa, após 4h, quando curado a temperatura de 65°C. Notou-se também uma queda na taxa de desenvolvimento da resistência. Aos 28 dias, atingiu apenas 36MPa. Quando curado a temperatura ambiente, imerso em água em câmara úmida, sua resistência à compressão, aos 28 dias de idade, foi de 48MPa.

Amostras de pastas e argamassas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com espectrômetro de dispersão de energia (EDS). Foi constatado que a microestrutura do cimento poli(sialato-siloxo) é formada por uma única fase aluminossilicato de sódio, potássio e cálcio – Na,K,Ca-PSS (figura 4), sem quaisquer traços das fases comuns do cimento Portland hidratado (figura 5). É sabido que a portlandita

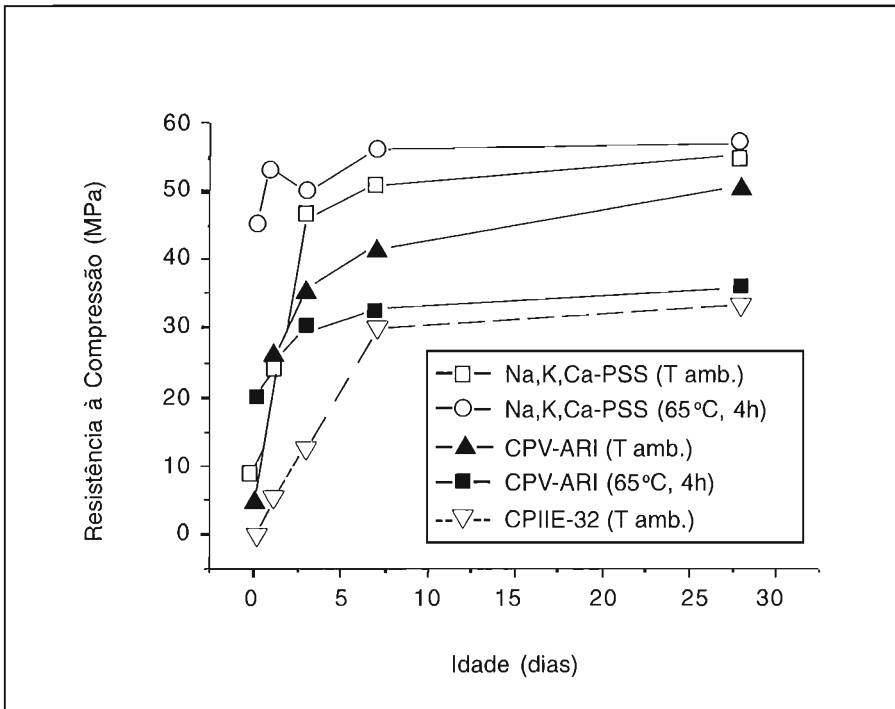


Figura 3: Variação da resistência à compressão da argamassa normal, em função do tempo, do cimento Na,K,Ca-PSS, CPIIE-32 e CPV-ARI plus

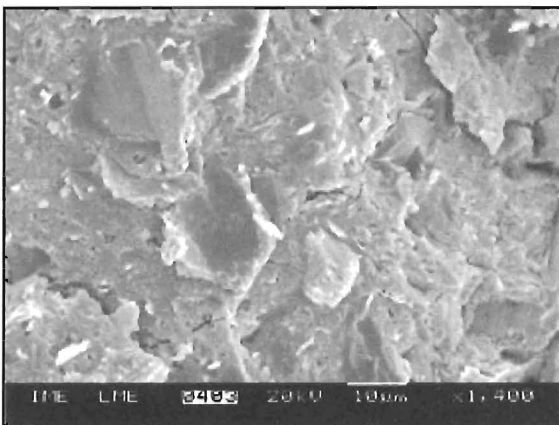


Figura 4: Micrografia (MEV) da pasta de Na,K,Ca-PSS. (1400X)



Figura 5: Micrografia (MEV) da pasta de CPIIE-32 aos 28 dias — fator A/C = 0,30 (1400X)

é a fase menos resistente do cimento Portland hidratado, sendo um subproduto da hidratação do C_3S e C_2S . A adição de pozolanas ao cimento Portland visa a eliminar ou reduzir o volume de cristais de portlandita na matriz endurecida. O objetivo é o de formar mais fases C-S-H, o que conseqüentemente contribui para aumento de resistência e durabilidade.³

A ausência de $Ca(OH)_2$ no cimento PSS é confirmada pelas análises térmicas (figuras 6 e 7). Na pasta de cimento Portland, o pico endotérmico a aproximadamente 485 °C (DSC) está relacionado com a dissolução da portlandita. Os picos endotérmicos formados a menos

de 200°C são devidos à água livre nos dois materiais. As análises termogravimétricas (TGA) realizadas até 700°C indicaram perdas de massa equivalentes (~15%).

O espectro de raios X da pasta de PSS mostrou um halo difuso característico de estruturas amorfas ou semicristalinas. Diferente do cimento Portland, cujas fases cristalinas são facilmente identificáveis no difratograma de raios X, o cimento PSS apresenta uma estrutura polimérica em cadeias tridimensionais com arranjo aleatório. Portanto, técnicas mais avançadas como RMN no estado sólido são necessárias para caracterizá-lo.

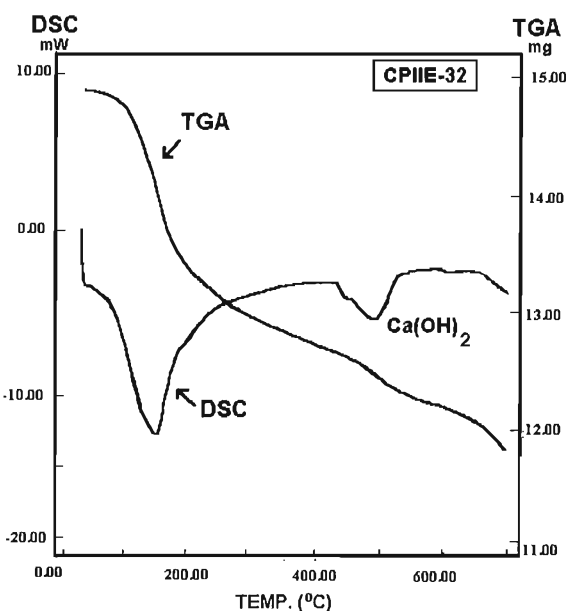


Figura 6: Análises térmicas (DSC e TGA) da pasta de cimento CPIIE-32. Fator A/C = 0,30

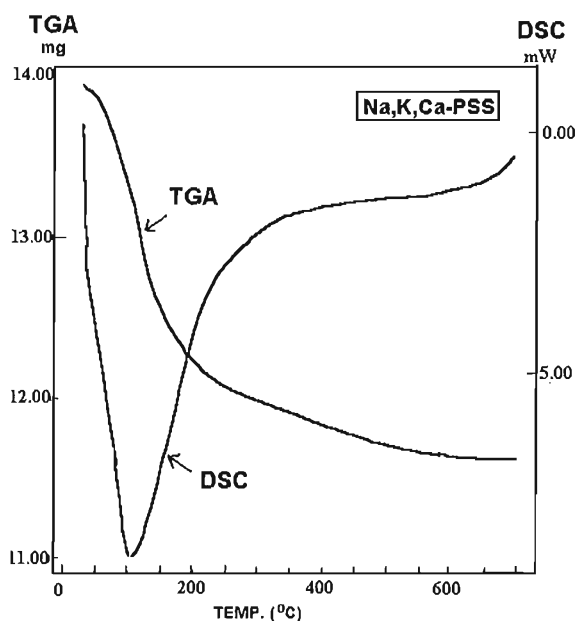


Figura 7: Análises térmicas (DSC e TGA) da pasta de cimento Na,K,Ca-PSS

As figuras 8 a 11 mostram análises de RMN no estado sólido dos núcleos de Al^{27} e Si^{29} das pastas de Na,K,Ca-PSS e CPIIE-32. Os resultados mostram que todos os átomos de alumínio presentes no Na,K,Ca-PSS estão em número de coordenação IV (AlQ4), caracterizado pela ressonância em aproximadamente 55ppm. O espectro para o núcleo de Si^{29} também mostra uma única ressonância em aproximadamente -92ppm, indicando que as cadeias poliméricas são formadas inteiramente por Si(2Al). O papel do alumínio é o de acelerar a polimerização e promover o cruzamento das cadeias poliméricas. Quando ocorre a

substituição isomórfica do silício pelo alumínio, o balanço energético é realizado pelos cátions Na^+ , K^+ e Ca^{++} incorporados, porém estes não entram na estrutura do material.

Na pasta de cimento CPIIE-32, o alumínio octaédrico com número de coordenação VI (AlQ6) é o domínio principal. O espectro de ressonância do Si^{29} mostra a presença de cadeias de $Si(Q_0)$ e $Si(Q_1)$, características de silicatos monoméricos e diméricos (nesosilicatos). Este resultado indica que não existe uma unidade funcional repetitiva, mostrando que os átomos de Si e Al não são regularmente arranjados.

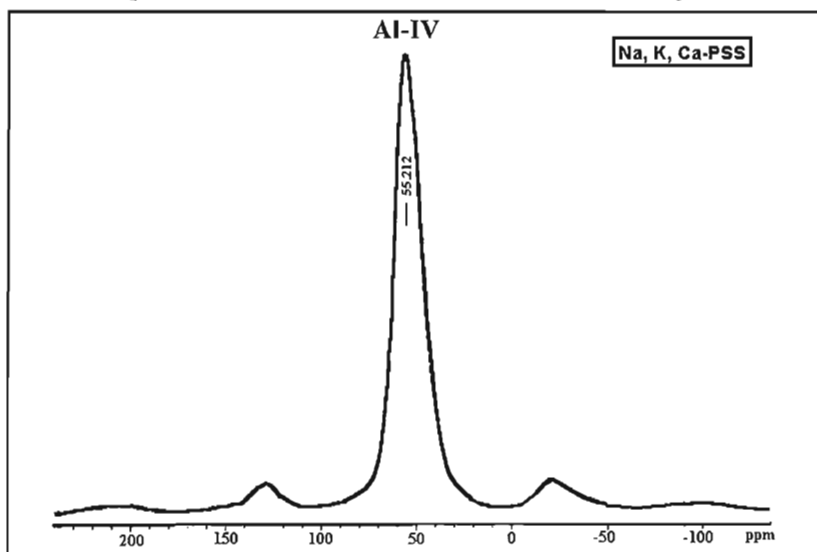
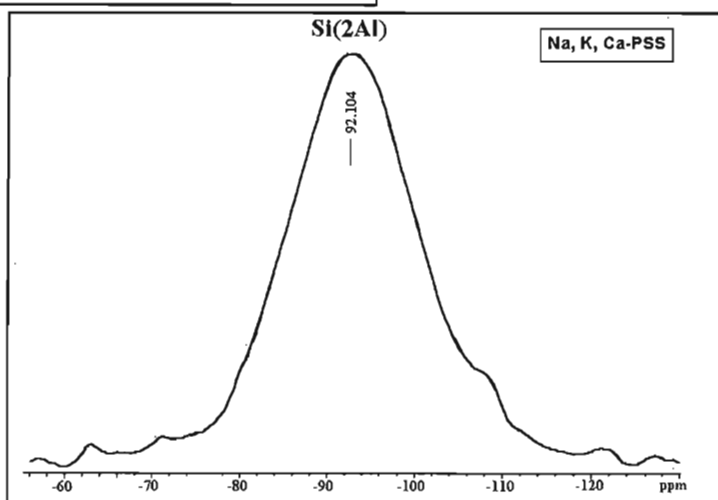


Figura 8: Espectro de Al^{27} – RMN da pasta de cimento Na,K,Ca-PSS

Figura 9: Espectro de Si^{29} – RMN da pasta de cimento Na,K,Ca-PSS



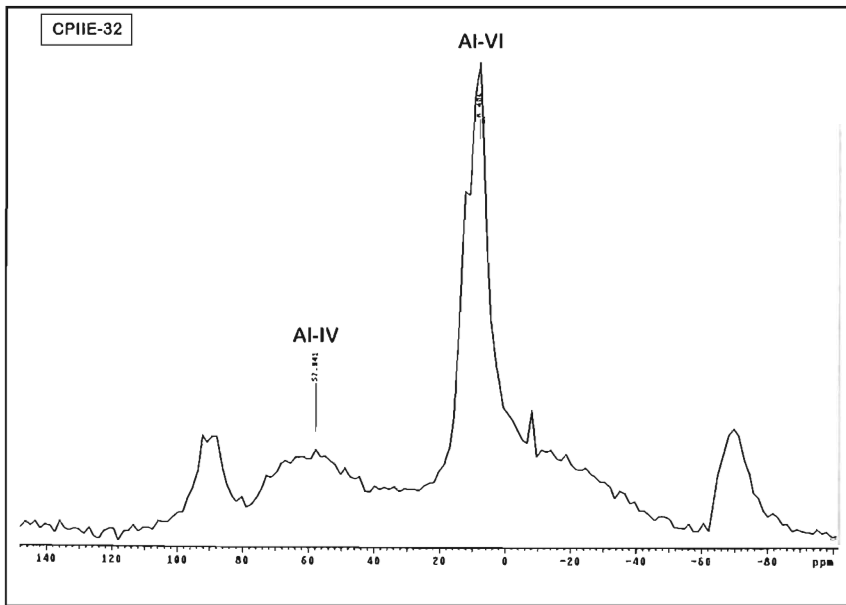
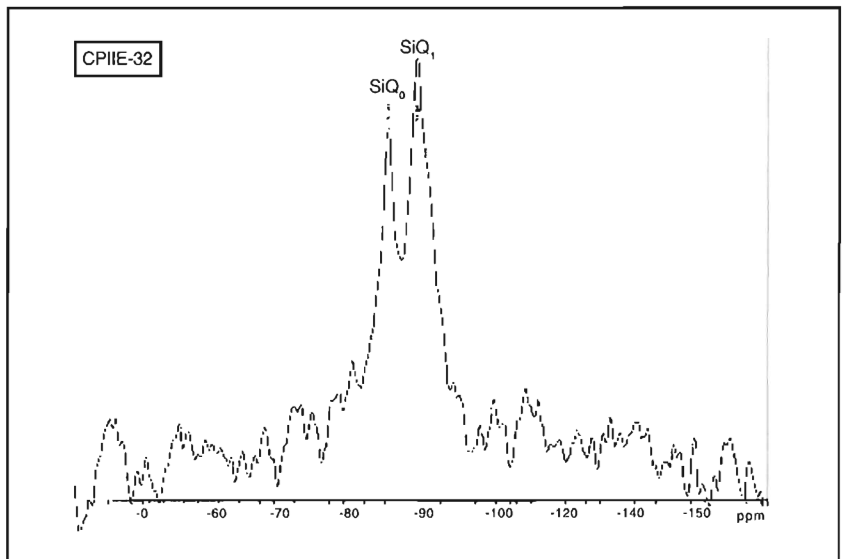


Figura 10: Espectro de Al^{27} – RMN da pasta de cimento CPIIE-32. Fator A/C = 0,30

Figura 11: Espectro de Si^{29} – RMN da pasta de cimento Na,K,Ca-PSS



CONCLUSÕES

Algumas propriedades físicas e mecânicas de um polímero mineral obtido a partir de pozolanas foram apresentadas. De acordo com os resultados obtidos, foi possível chegar às seguintes conclusões:

1 – É possível, a partir de uma reação pozolânica controlada, obter um polímero

totalmente inorgânico, de alta resistência mecânica e capaz de ser processado a temperatura ambiente.

2 – Os elevados níveis de resistência à compressão registrados o tornam potencialmente promissor como material aglomerante para argamassas e concretos de alto desempenho.

3 – A sua microestrutura é densa e isenta de $Ca(OH)_2$, sendo constituída por uma única

fase aluminossilicato de sódio, potássio e cálcio, apresentando estrutura amorfa aos raios X.

4 – As análises de RMN revelaram que o Na,K,Ca-PSS é formado por cadeias poliméricas com ligações cruzadas, cuja unidade funcional (-Si-O-Al-O-Si-Al-)

apresenta-se em tetraedros de Si(2Al), com os átomos de alumínio em número de coordenação IV, diferente do cimento Portland hidratado (CPIIE-32), com arranjos irregulares e diferentes ambientes químicos. 38

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro, aos laboratórios de Microscopia Eletrônica (LME), de Materiais de Construção e Mecânica dos Solos (LMC) e de Química Analítica do IME. Sinceros agradecimentos também ao CENPES, pelo apoio em RMN, e à Belgo-Mineira S.A./Cimento Mauá S.A., pela cortesia de fornecer a EGAF.

REFERÊNCIAS

- 1 DAVIDOVITS, J. *Proceedings of 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev-Ukraine, 1994, pp. 131-144.
- 2 DIAS, D. P., CARNEIRO, L. A. V. e THAUMATURGO, C. *Congresso do Instituto Brasileiro de Concreto*, Salvador, 1999.
- 3 DIAS, D. P., CARNEIRO, L. A. V., MATHIAS, A. F. e THAUMATURGO, C. *Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, Santos, SP, 1999.
- 4 SOUSA, A. N., OLIVEIRA, M. C. e THAUMATURGO, C. *Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, Santos, SP, 1999.
- 5 SILVA, F. J., DIAS, D. P., MACHADO, M. V. e THAUMATURGO, C. *Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, Santos, SP, 1999.
- 6 THOMAZ, E. C., DIAS, D. P., DUARTE, F. P. e THAUMATURGO, C. *Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, Santos, SP, 1999.
- 7 SILVA, F. J., DIAS, D. P., OLIVEIRA, M. C., MATHIAS, A. F. e THAUMATURGO, C. *Congresso da Associação Brasileira de Polímeros*, Águas de Lindóia, MG, 1999.
- 8 SOUSA, N. e THAUMATURGO, C. *Congresso da Associação Brasileira de Polímeros*, Águas de Lindóia, MG, 1999.
- 9 SILVA, F. J. e THAUMATURGO, C. *Microstructure of Poly(sialate) Cement Mortars*, GEOPOLYMER 99, Saint Quentin, França, 1999.
- 10 BABOSA, V. F. F. e THAUMATURGO, C. *GEOPOLYMER 99*, Saint Quentin, França, 1999.
- 11 SILVA, F. J. e THAUMATURGO, C. *International Conference on High Performance Concretes*, Gramado, RS, Brasil.
- 12 ROY, D. M. e IDORN, G. M. *Alkalies in Concrete*, ASTM STP 930, 1986, pp. 5-15.
- 13 LAWRENCE, C. D. *In Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, John Wiley & Sons, N.Y., 1998, pp. 455-461.