

“FABRICAÇÃO DE ARGAMASSAS COM POROSIDADE ORIENTADA POR FREEZE-CASTING”

Autores: Leandro Henrique Moura Silva¹
Augusta Cerceau Isaac Neta²
Manuel Houmard¹

(¹) - Depto. de Construção Civil e Materiais (DEMC) da Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte MG.

(²) - Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte MG.

Endereço: Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Escola de Engenharia, Bloco 1, Sala 3304

Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha - Belo Horizonte, MG 31270-901 – Brasil

RESUMO

A porosidade no cimento pode possibilitar o surgimento de novas propriedades e aplicações como isolante térmico, acústico, entre outras utilizações como a confecção de pavimentos permeáveis. O processo de produção do material poroso propicia a ele formato e propriedades características. Um processo de produção de porosidade orientada que tem sido muito difundido atualmente é o freeze-casting. Esse processo possibilita a orientação da porosidade através do congelamento de uma suspensão líquida com uma determinada concentração de partículas sólidas, e isto é possível através da propriedade da água em se congelar formando cristais. Podendo assim após a sublimação do solvente água, ser gerada uma porosidade organizada nas pastas de cimento. Os corpos de prova foram caracterizados definindo sua densidade, porosidade total e formato dos poros. O processo de freeze-casting usado ainda possibilitou a produção de mais poros abertos.

Palavras-chave: Freeze-casting, Materiais cimentícios, Estruturas porosas, Porosidade orientada.

1. INTRODUÇÃO

Com a evolução das pesquisas científicas, acabou por gerar um grande volume de testes e técnicas diferentes para analisar e desenvolver novos materiais. Uma necessidade hoje em algumas pesquisas, são materiais porosos. Estes materiais possuem uma ampla gama de aplicações, desde a construção civil até a indústria de tecnologia e biomateriais; mas para que seu potencial pleno seja atingido, é necessário ter controle e conhecimento sobre o tamanho, a quantidade, o volume e a forma da porosidade neles presente, criando assim um método que possa ser repetido diversas vezes obtendo sempre materiais com o mesmo padrão e se possível para ser produzido em larga escala.

Existem várias formas de se produzir materiais possuindo porosidade, porem poucos são os processos que orientam a estrutura, o método utilizado no projeto na busca por esse domínio é o freeze-casting. Ele consiste, essencialmente, no congelamento de uma suspensão líquida, que solidificará organizando as partículas sólidas, seguida pela sublimação do líquido sob pressão reduzida e, subsequentemente, na sinterização do material poroso. A escolha do material solido foi dirigida nessa pesquisa para o cimento Portland, que já é um material muito difundido e conhecido no mercado mundial, assim como suas propriedades e com preço muito baixo comparado com outros materiais. No caso da fabricação de estruturas porosas de cimento, o processo de sinterização seria dispensado, uma vez que, em uma atmosfera úmida, o material já se solidificaria reagindo com a água. A proposta deste trabalho é obter estruturas macroporosas com porosidade orientada e controlada, com elevada conectividade de poros.

1.1 Materiais porosos

Estruturas porosas tem diversas utilizações de acordo com o material da qual são produzidas, podendo ser constituídas de quase todos os materiais existentes, os processos de produção de porosidade podem ser utilizados para produção de materiais cerâmicos, metálicos e polímeros, sendo diferentes processos para cada tipo de material. Embora a presença de poros possa resultar

em uma redução das propriedades mecânicas, alguns estudos demonstram a utilização de cerâmicas com porosidade controlada em aplicações como: remoção de inclusões em metais líquidos, catalisadores e suportes para catálise, matrizes para fabricação de compósitos, implantes ósseos, controle térmico de satélites, dentre outras utilizações. Frente a grande preocupação com a preservação, conservação e recuperação do meio ambiente, o uso dos materiais porosos no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e ambientalmente amigáveis, como processos de separação de gases e tratamento de água, é também recorrente. Um grande número de aplicações para esses materiais tem sido possível devido à variedade de morfologias e propriedades alcançadas, que somente estão surgindo pelo fato de haver o desenvolvimento de novos processos de fabricação de estruturas com porosidade controlada (Souza 2014).

Todas as estruturas que são produzidas com a finalidade de possuírem poros, deverão permitir que algo penetre essa porosidade, como a água e o ar, caso os poros sejam abertos, logo há uma classificação para a porosidade. Segundo Souza (2014) as propriedades e o desempenho do material são função tanto da fração de sólidos quanto das características da estrutura de poros (tamanho médio, distribuição, forma, tortuosidade, interconectividade, razão entre poros abertos e fechados e porosidade total). Existem recomendações da International Union of Pure And Applied Chemistry (IUPAC) quanto a classificação dos poros (Rouquerol 1974).

A Figura 1 ilustra os diversos tipos de poros que podem estar presentes em um determinado material. O poro onde está presente a letra "a" se trata de poros fechados onde não há comunicação com o exterior sendo considerado um poro fechado. Esses poros têm influência sobre propriedades macroscópicas, tais como: diminuir a densidade aparente, condutividades térmicas e elétrica, além de prejudicar a resistência mecânica, mas por se tratar de poros totalmente isolados não permitem a absorção ou transporte de fluidos. Por outro lado, os poros que possibilitam a entrada, e se comunicam com a superfície externa do material, são classificados como poros abertos que estão representados pelas letras "b", "c", "d", "e" e "f". Alguns poros são abertos apenas em uma extremidade, como no caso letras "b" e "f", são chamados de cegos. Outros que possuem "entrada" e

“saída”, possibilitam a passagem de um fluido, que é o caso da região da letra “e”, são chamados de poros que atravessam o material. Os poros também são classificados de acordo com o seu formato, sendo eles cilíndricos “c” e “f”, frasco de tinta (*ink-bottle*) “b”, funil “d” ou lamelar (*slit-shaped*). Algumas outras formas também podem estar presentes como é o caso da letra “g” que não é considerado poro mas sim uma rugosidade na extremidade da peça.

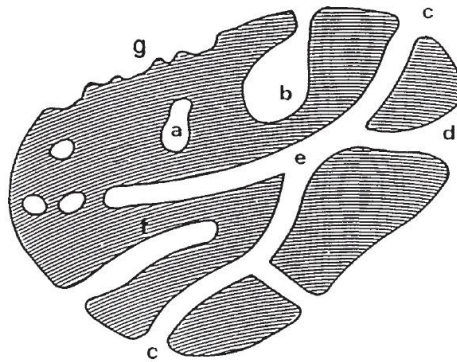


Figura 1 – Seção transversal esquemática de um material poroso. As letras representam os poros ou áreas, “a” poro fechado, “b”, “c”, “d”, “e” e “f” poros abertos e “g” rugosidade.

(Rouquerol, J. *et al.* 1974)

1.2 Materiais porosos na construção civil

Alguns materiais porosos já são utilizados na construção civil, como é o caso do bloco de concreto celular, argila expandida, vermiculita expandida e revestimentos cerâmicos com porosidade. Poros em blocos de concreto, também conhecido como concreto permeável, que como o próprio nome diz, possui permeabilidade, é produzido com essa finalidade para proporcionar a passagem de água da superfície para o solo, com a finalidade de evitar enchentes, alagamentos e acúmulo de água na superfície. O pavimento permeável é capaz de absorver grande parte das águas provenientes de chuva e assim minimizar as enchentes e inundações nos grandes centros urbanos. A água infiltrada realimenta o aquífero subterrâneo, além de impedir que as impurezas e metais pesados atinjam o lençol freático, pois a estrutura do produto funciona como um filtro.

1.3 Métodos de fabricação de materiais cerâmicos porosos

Para se produzir materiais cerâmicos porosos, existem vários métodos, e cada um é utilizado para se produzir porosidade de uma forma diferente, para necessidades diversas, alguns produzem a porosidade a fim de ganhar volume e diminuir a densidade, em outros os poros tem como objetivo possibilitar a passagem de água ou um determinado fluido. Seguindo esse pensamento, muitos métodos foram surgindo para produzir materiais porosos de diversas formas, desde poros grandes, os macroporos, mesoporos com diâmetro variando entre 2nm e 50nm, a poros muito pequenos, os microporos com diâmetro inferior a 2nm (Rouquerol 1974). Os métodos mais conhecidos de fabricação de materiais cerâmicos porosos são: direct foaming (espumação), réplica, sinterização parcial, material de sacrifício e freeze-casting. Dentre todos os processos apresentados um consegue se destacar pelo fato de se ter um maior controle do processo da porosidade a ser gerada, que é o freeze-casting (Souza 2014).

Podendo gerar macroporosidade em pequenas estruturas, o freeze-casting também acabou por gerar outros nomes devido aos diferentes métodos de se produzir a porosidade. Segundo Deville (2013), nomes como modelo de gelo (ice-templating), segregação induzida por auto-montagem de gelo (ice segregation induced self-assembly) e outros mais genéricos como liofilização (freeze-drying), unidirecional liofilização (unidirectional freeze-drying), gelificação por congelamento (freeze-gelation), método de separação de fase (phase separation method) e claro o montagem por congelamento (freeze-casting) que é o nome mais difundido dentre todos. Cada método resulta em uma formação diferente de porosidade, logo cada um utilizado com uma finalidade distinta.

De acordo com a Figura 2 o processo da orientação dos poros, envolve basicamente o resfriamento de uma suspensão, aquosa ou orgânica, que vai depender do solvente utilizado, seguido da sublimação do solvente solidificado. No geral, uma suspensão devidamente preparada, com as proporções ideais capazes de gerar a estrutura, é vertida em um molde posicionado sobre uma superfície metálica cuja temperatura pode ser reduzida de forma controlada, de

modo que se variar o gradiente de temperatura, uma estrutura totalmente diferente pode ser gerada. Sob condições específicas de resfriamento, cristais de solvente são formados e crescem ao longo da direção a qual o gradiente térmico é imposto. A velocidade com que esses cristais avançam é denominada velocidade da frente de solidificação. O que causa a porosidade é a capacidade do solvente sendo utilizado, de se congelar formando cristais, assim então separando a parte líquida da sólida, moldando a estrutura.

Na solução ocorre o congelamento da parte líquida, formando cristais de gelo, que servirão de molde para as partículas sólidas, assim de um lado está a estrutura congelada e as partículas do outro de modo que elas se agrupem entre os cristais de gelo. Após o congelamento, a estrutura está orientada, porém é necessário a sublimação do solvente e a densificação das partículas que iram formar o material poroso e concluir o processo, como ilustrado na Figura 2. Com a utilização desse processo resultamos em materiais com estruturas similares àquelas ilustradas na Figura 3.

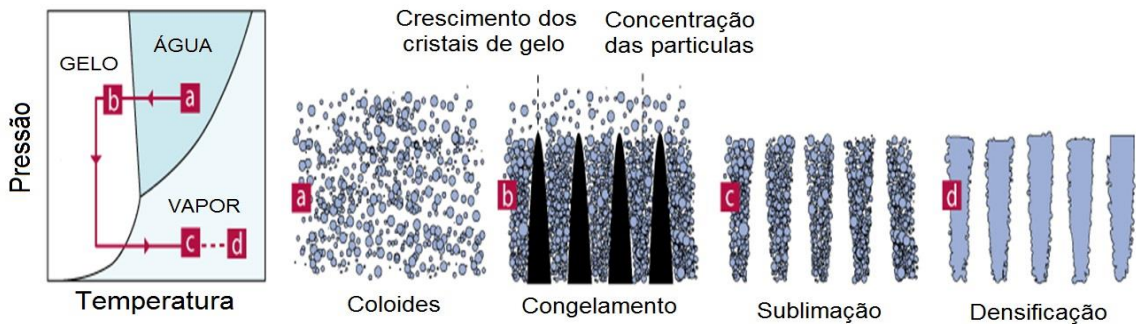


Figura 2 – Processo freeze-casting.

(Deville, et al., 2013)

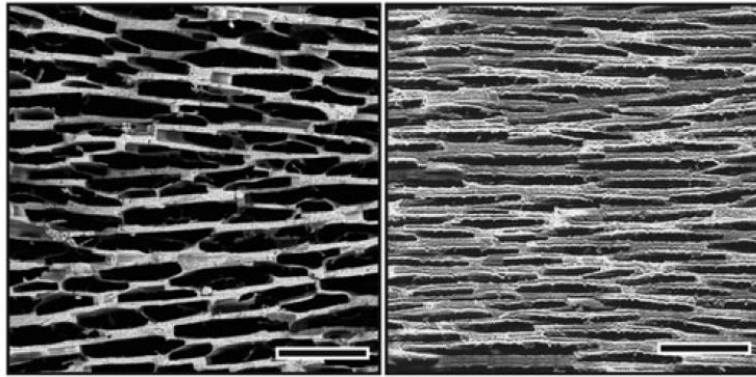


Figura 3 – Resultado do processo de freeze-casting. Cerâmica obtida com uma proporção de 50% de solvente, (a) água (b) ácido cítrico e adição de açúcar em água. Barras de escala: (a) 100 µm (b), 200 µm (Deville 2013).

O freeze-casting destaca-se entre os outros pela simplicidade com que permite a orientação da porosidade, produzindo poros interconectados, com estrutura anisotrópica com resistência mecânica aumentada em certas direções.

2. METODOLOGIA

Para a realização do trabalho foi utilizado o cimento Portland CP V ARI de alta resistência inicial, água destilada, dispersante, equipamento de freeze-casting e nitrogênio líquido.

Foi realizada a busca pela solução com o melhor fator água cimento, em que a quantidade de água seja a maior possível suportado, sem que haja segregação da suspensão das partículas de cimento. Através da mistura de quantidades variadas de cimento Portland CP V ARI, água e dispersante. Agitação da água com o dispersante em um agitador magnético a temperatura ambiente, e a adição de cimento aos poucos para que não seja formado nenhum torrão de cimento, que é a aglomeração de partículas, evitando a formação de estrutura heterogênea. Após isso, está realizada a moldagem dos corpos de prova. Suspensões contendo cimento e água que foram preparados são vertidas em moldes de policloreto de vinila (PVC) com 21mm de diâmetro interno e 50mm de comprimento.

As amostras foram moldadas em três diferentes situações, a temperatura ambiente, no Freezer da geladeira a -6°C e no equipamento de freeze-casting

unidirecional, em que o congelamento ocorre através da utilização de nitrogênio líquido que está a uma temperatura de -196°C , que congelará a estrutura iniciando na base do corpo de prova, congelando até a parte superior da amostra, dessa forma orientando os cristais de gelo de baixo para cima, através do dispositivo mostrado na Figura 4, no qual o molde do corpo de prova é colocado sobre um suporte de cobre.

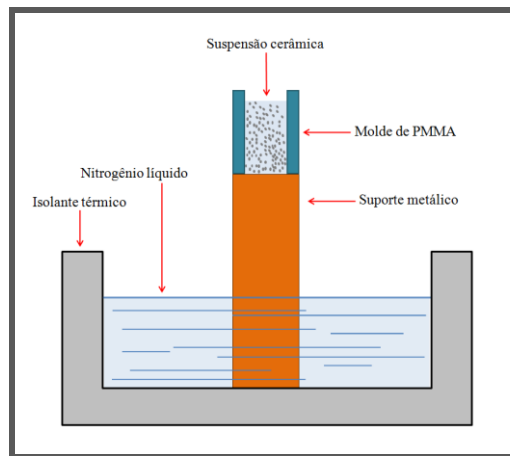


Figura 4 – Representação esquemática da montagem utilizada na fabricação de amostras quando nitrogênio líquido é usado.
(Souza 2014)

Com a utilização de cimento Portland há uma diferença no processo, uma vez que o cimento reage com água. O cimento Portland quando misturado com água, os seus constituintes iram sofrer uma série de reações químicas que possibilitarão o desenvolvimento das propriedades do cimento endurecido (Bullard, et al., 2011). E o endurecimento já que o cimento reage e solidifica.

Quando solidificado no Freezer, e após o endurecimento do cimento orientado, conseguiu-se remover o solvente água sem precisar de sublimá-lo. Quando foi usado o nitrogênio líquido (N_2), precisou-se sublimar a água em um liofilizador. A título de comparação foram produzidas amostras sem orientação para averiguar as diferenças de estrutura e de tamanho e geometria dos poros.

Após o congelamento a amostra permanece no congelador por uma semana, então a água é retirada e passa pelo processo de cura do cimento para

finalizar o corpo de prova. No caso onde não houve orientação, após endurecimento, as amostras são diretamente levadas ao processo de cura.

3. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Após os processos explicados na sessão anterior, os corpos de prova apresentam uma estrutura diferente para cada tipo de processo. As amostras foram produzidas utilizando 40 gramas de água destilada, 50 gramas de cimento Portland CPV ARI e 0,01 gramas de dispersante, o que corresponde a aproximadamente 30% de volume de cimento e 70% de volume de água. A Figura 5 apresenta as imagens das superfícies de amostras adquiridas com uma lupa ligada a um computador, sem orientação, e com orientação no Freezer e utilizando o nitrogênio líquido N_2 .

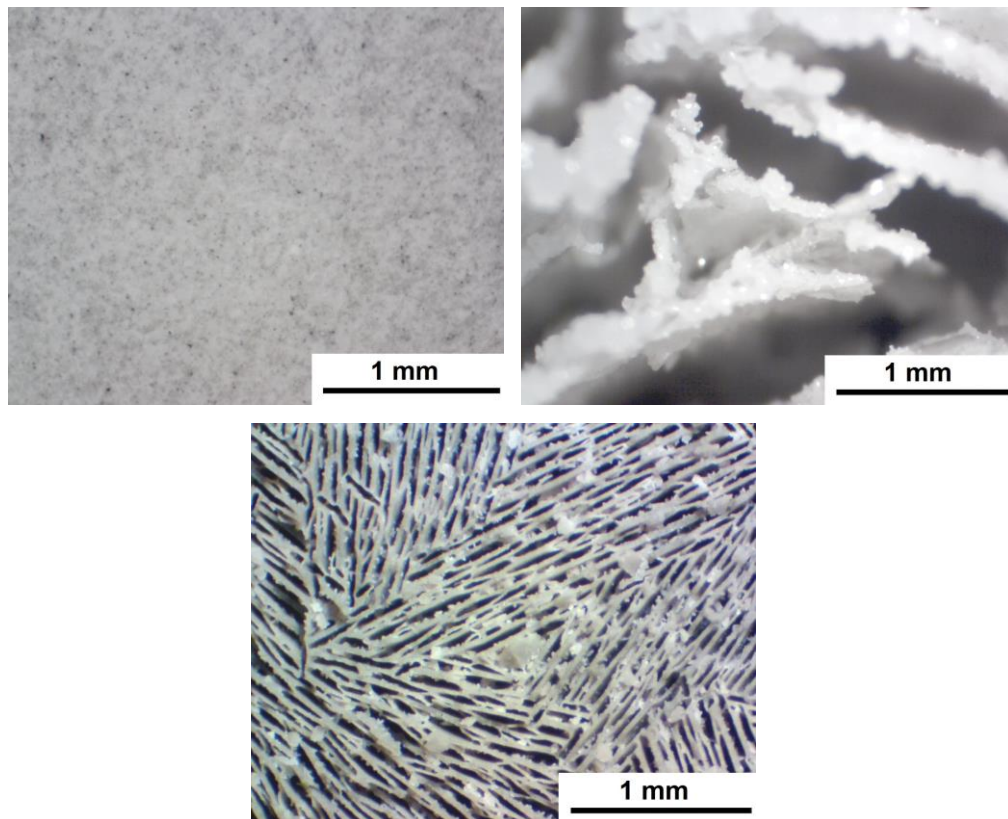


Figura 5 – Imagem da superfícies das amostras produzidas sem orientação, orientada no Freezer e orientada com nitrogênio líquido (N_2).

O corpo de prova no Freezer foi orientado e apresentou uma estruturação lamelar com espaços vazios (de aproximadamente $440 \mu m$) e paredes bem largas

(com aproximadamente 220 μm) na sua estrutura. A imagem do nitrogênio líquido N_2 apresenta uma formação parecida porem bem mais fina (com paredes de aproximadamente 40 μm e poros de 70 μm), ou seja, a velocidade de congelamento influenciou diretamente no tamanho dos poros criados. Nas imagens podemos visualizar que há uma grande variação da estrutura da amostra de acordo com o tipo de processo utilizado quando comparado com a superfície da amostra sem orientação, onde os poros são globular dispersos aleatoriamente e de ordem de grandeza bem menor (quase imperceptível na Figura 5, de aproximadamente 12 μm em seu maior poro).

Baseada no princípio do método de Arquimedes, foi possível medir a porosidade total, a porosidade aberta e a fechada de todas as amostras. As Formulas A e B foram usadas para se obter a porosidade total e aberta, respectivamente, a fechada é obtida através da subtração das duas equações segundo Ho (2006). Onde $m_{(g)}$ é a massa seca, m_{umid} a massa úmida medida fora d'água, M_{sub} é a massa medida submersa e d é a densidade teórica do cimento em pó (foi utilizado 3,15 g/cm^3 neste trabalho).

$$\% \text{ Porosidade total} = 100 * \left(1 - \frac{m_{(g)}}{d * (m_{\text{umid}} - m_{\text{sub}})} \right) \quad (\text{A})$$

$$\% \text{ Porosidade aberta} = 100 * \frac{(m_{\text{umid}} - m_{(g)})}{(m_{\text{umid}} - m_{\text{sub}})} \quad (\text{B})$$

Tabela 1 – Medidas de porosidade pelo princípio de Arquimedes e de densidade das amostras produzidas sem orientação e orientadas no Freezer e com nitrogênio líquido (N_2).

	Densidade (g/cm^3)	Porosidade total (% vol)	Porosidade aberta (% vol)	Porosidade fechada (% vol)
Sem orientação	1,16 \pm 0,02	64,97 \pm 0,20	50,86 \pm 1,38	14,11 \pm 1,26
Freezer	1,05 \pm 0,05	63,97 \pm 2,56	55,86 \pm 2,30	8,10 \pm 0,61
Nitrogênio líquido	1,00 \pm 0,08	68,43 \pm 1,32	60,70 \pm 1,54	7,73 \pm 1,91

Ao analisar os resultados observamos que não há variações significativas na porosidade total e densidade de cada processo. No mais a porosidade total perto

de 65% de volume, fica coerente com o valor de 70% de volume de água usada na preparação do material. A pequena variação poderia ser o resultado de aproximações de cálculos ou de ter uma fração da própria água ficando na estrutura do cimento hidratado após seu endurecimento. Observamos a variação da quantidade de poros abertos mostrando que o processo através do congelamento deixa os poros mais conectados. A fração de poros fechados é então bem superior na amostra sem orientação. Os ensaios mecânicos ainda estão em andamento para verificar se houve um aumento da resistência a compressão no sentido em que foi orientado por freeze-casting, o que seria de acordo com a literatura.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a análise dos resultados é possível identificar que a velocidade de congelamento tem influência direta no tamanho dos poros produzidos, sendo que quanto mais rápido for, menor são os poros gerados, enquanto que, quanto mais lento o congelamento, maiores são os poros formados no processo. Também é possível identificar que houve um aumento na porosidade aberta quando se utiliza o processo. O que conclui que o processo freeze-casting possibilitou a orientação de algumas partículas de cimento proporcionando a estrutura uma maior porosidade acessível.

Estruturas orientadas tendem a ser mais resistentes no sentido da orientação, uma vez que as partículas estão sobrepostas. O surgimento de poros conectados possibilitam a utilização do material em várias aplicações diferentes como biomaterial ou materiais permeáveis que precisam de macroporos como os obtidos pelo processo de freeze-casting.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSSON, K.; ALLARD, B.; BENGTSSON, M.; MAGNUSSON, B. Chemical composition of cement pure solutions. **Cement and concrete research**, v. 19, p. 327 – 332, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5732**: cimento Portland comum. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

CATARINO, J. F. **Avaliação da influência do cimento na interação cimento-superplastificante**. Tese de Mestrado em Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa Área Departamental de Engenharia Química, Lisboa 2012.

COLOMBO, P.; DEGISCHER, H. P. Highly porous metals and ceramics. **Materials Science and Technology**, 26, n. 10, 2010. 1145-1158.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterial**, v. 27, p. 5480 – 5489, 2006.

DEVILLE, Sylvain; E. Saiz; R.K. Nalla; A.P. Tomsia. Freezing as a path to build complex composites. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 515 – 518, 2006.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. **Advanced Engineering Materials**, 10, n. 3, 155-169, 2008.

DEVILLE, S.; MUNCH, E.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 1534 – 1539, 2009.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous biomaterials: structure, properties and opportunities. **Materials**, 3, n. 3, 1913-1927, 2010.

DEVILLE, S. Ice templating, freeze casting: beyond materials processing. **Journal of Materials Research**, 28, n. 17, 2202-2219, 2013.

FU, Q.; RAHAMAN, M. N.; DOGAN, F.; BAL, B. S. Freeze-cast hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering applications. **Biomedical Materials**, v. 3, p. 01 – 07, 2008.

GARCIA, Dayana Cristina Silva. **Análise da microestrutura de pasta de cimento Portland com tratamento térmico por meio de segmentação de imagens e ensaio de ultra-microdureza**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais.

HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 14. ed. Oxford: Elsevier, 2003.

HELENE, Paulo; ANDRADE, Tibério. Concreto de cimento Portland. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007.

HO, S. T.; Hutmacher, D. W. ***A comparison of micro CT with other techniques used in the characterization of scaffolds***. *Biomaterials* 27, 2006, 1362-1376.

NEVILLE, A. M.; “**Propriedades do concreto**”, São Paulo, Ed. Pini, 1997.

PAKRAVAN, H. R.; JAMSHIDI, M.; LATIFI, M.; Relationship between the surface free energy of hardened cement paste and chemical phase composition. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1737 – 1740, 2014.

ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, 37, n. 3, 1974. 423-436.

SOUZA, D. F.. **Desenvolvimento de materiais cerâmicos com estrutura de poros ordenados via processo *Freeze-Casting***. 2014. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, 89, n. 6, 2006. 1771-1789.

VIRGILIIS, Afonso Luís Corrêa de. **Procedimentos de projeto e execução de pavimentos permeáveis visando retenção e amortecimento de picos de cheias**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

ZENG, Q.; LI, K.; FEN-CHONG, T.; DANGLA, P. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. **Cement and concrete research**, v. 42, p. 194 – 204, 2012.

ABSTRACT

The porosity in the cement can allow the emergence of new properties and applications such as thermal, acoustic, and other uses such as the manufacture of porous pavements. The porous material production process it provides shape and characteristic properties. A porosity-oriented production process that has been very widespread today is the freeze-casting. This process enables the orientation of the porosity by freezing a liquid suspension of a particular concentration of solid particles, and this property is possible by freezing of water in forming crystals. Can thus subliming solvent after water is generated in an organized porosity cement pastes. The samples were characterized by defining its density, porosity and pore size. The process of freeze-casting still used enabled the production of more open pores.

Key words: Freeze-casting, Cementitious materials, Porous structures, Porosity oriented.