

## **O uso da técnica de freeze-casting para a fabricação de estruturas cimentícias com porosidade orientada**

### **(Freeze-casting technique to fabricate cement paste structures with oriented porosity)**

P.A.S. Machado<sup>1</sup>; L.H. Moura<sup>2</sup>; E.H. M. Nunes<sup>3</sup>; A.C. Isaac Neta<sup>4</sup>; M. Houmard<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4,5</sup>Universidade Federal de Minas Gerais

Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha - Belo Horizonte, MG 31270-901 - Brazil<sup>1</sup>

e-mail: priscilamachadojm@hotmail.com

#### **Resumo**

Novos materiais porosos ordenados podem favorecer o surgimento de aplicações avançadas para o cimento, como argamassas leves, isolantes térmicos ou acústicos, bem como a fabricação de pavimentos permeáveis. A técnica de freeze-casting é um processo que leva à estrutura cerâmica anisotrópica com poros orientados. Neste trabalho foram analisadas pastas de cimento fabricadas com várias proporções de cimento, água e dispersante. Estes foram estudadas morfológicamente por meio de microscopia óptica e microtomografia de raios X e foram determinadas características como densidade e resistência mecânica à compressão. Os resultados mostram que o processo de orientação aplicado ao cimento foi eficaz usando a técnica de freeze-casting demonstrando um aumento na resistência à compressão das amostras hidratadas.

*Palavras chave: Estruturas porosas, cimento Portland, Freeze-casting.*

#### **Abstract**

New orderly porous materials may favor the emergence of advanced cement applications such as light mortars, thermal or acoustic insulation, as well as the fabrication of permeable floors. The freeze-casting technique is a process that leads to the anisotropic ceramic structure with oriented pores. In this work, cement pastes with different proportions of cement, water and dispersant were fabricated and analyzed using optical microscopy and X-ray microtomography. Characteristics such as density and mechanical resistance to compression were determined. The results show that the orientation process applied to the cement was effective using the freeze casting technique demonstrating an increase in the compressive strength of the hydrated samples.

*Keywords: Macroporous structure, Portland cement, Freeze-casting.*

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, com o crescimento da demanda do setor produtivo e a necessidade de atender critérios cada vez mais exigentes, a busca por novas tecnologias e novos materiais é impulsionada. Sabe-se que desde antes da descoberta do átomo, a presença dos vazios nas estruturas dos materiais é evidente, existindo diversos estudos que mostram que tal característica é benéfica para a busca e para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Os materiais porosos, por si só, possuem uma ampla gama de aplicações que vão variar de acordo com as características do material e sua estrutura de poros, podendo ser empregados desde a construção civil até a indústria de alta tecnologia e como biomateriais. Assim, a possibilidade de controlar e conhecer a formação de poros em uma estrutura de um material cria a expectativa de se poder modificar as suas propriedades e conseqüentemente o seu desempenho funcional.

Nesse sentido, entre diversos processos de fabricação de materiais, o processo de *freeze-casting*, que é uma técnica bastante desenvolvida na área de cerâmicas, consiste no congelamento de uma suspensão líquida, que solidificará organizando as partículas sólidas e levando então a um material com porosidade organizado após a sublimação do solvente usado[1].

O cimento *Portland* é um dos materiais mais utilizados no mundo, composto por materiais primas de origem cerâmica, difundido e conhecido no mercado mundial. Ele é utilizado em grande escala no setor da construção civil, sendo classificado como um aglomerante hidráulico produzido pela moagem de clínquer, que ao ser combinado com a água, endurece através de reações químicas e forma um produto resistente [2].

Assim, o estudo apresentado teve como objetivo a produção e a análise de estruturas porosas com porosidades orientadas compostas de cimento *Portland* através da utilização da técnica de *freeze-casting* unidirecional. Foi realizado um estudo comparativo entre a morfologia das peças por meio de técnicas de microscopia óptica e microtomografia de raio X e além disso, foram determinadas propriedades físicas como densidade e resistência a compressão.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do estudo foi utilizado cimento *Portland*, superplastificante, água, um equipamento de *freeze-casting* utilizando nitrogênio líquido e um liofilizador.

## 2.1 Cimento

O cimento utilizado foi o cimento *Portland* CP V-ARI MAX (cimento *Portland* de alta resistência inicial), fabricado pela empresa Brennand Cimentos, localizada na cidade de Sete Lagoas no estado de Minas Gerais. A Tabela I apresenta as propriedades do cimento *Portland* utilizado.

Tabela I- Propriedades do cimento *Portland*

Propriedades	Valores
Massa específica aparente	3,15 g/cm <sup>3</sup>
Área superficial específica	0,470 m <sup>2</sup> /g
Diâmetro médio dos aglomerados	10,03 µm

## 2.2 Aditivo Superplastificante

Para alcançar uma melhor dispersão de partículas de cimento na solução, foi necessário a utilização de um aditivo superplastificante. O dispersante utilizado foi o Glenium® 51 da BASF. Considerado um superplastificante de 3ª geração, o produto possui consistência líquida viscosa, coloração branco turvo, odor característico, é isento de cloretos. Segundo a ficha técnica de produto emitida pelo fabricante, o superplastificante em questão é à base de éter policarboxílico e permite alta taxa de redução de água, 40% aproximadamente. Na Tabela II é mostrado os valores referente as principais propriedades do aditivo superplastificante empregado.

Tabela II – Propriedades do aditivo superplastificante

Propriedades	Valores
Densidade	1,07g/cm <sup>3</sup> e 1,11 g/cm <sup>3</sup>
pH	5 a 7
Viscosidade	95 a 160 cps a 20 °C
Teor de sólidos	28,5% e 31,5%.

## 2.3 Equipamento de Freeze-casting

O equipamento de *freeze-casting* utilizado foi responsável pelo resfriamento das suspensões produzidas, em que, utilizou-se o nitrogênio líquido (temperatura de -196°), para desencadear um gradiente de resfriamento nas amostras. A Figura 1 ilustra esquematicamente a montagem utilizada para o processo de *freeze-casting* deste trabalho. O equipamento é

composto por um sistema formado por isopor que receberá o nitrogênio líquido e uma peça metálica de cobre que atuou como condutor da temperatura negativa do nitrogênio para congelar a solução em contato com a parte superior externa do cobre.

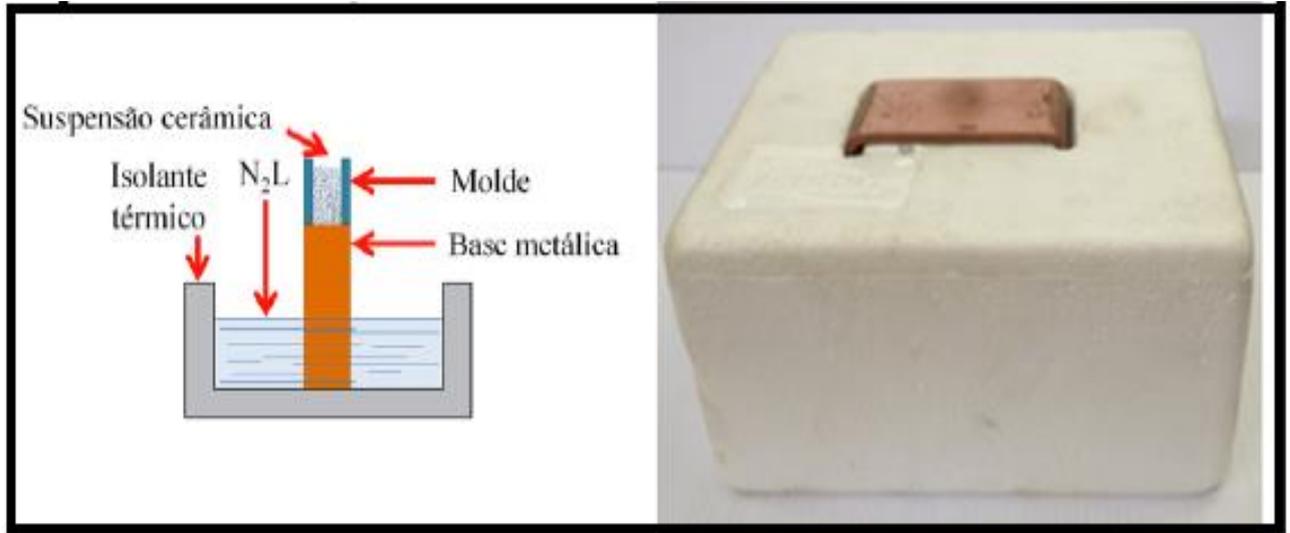


Figura 1- Representação esquemática da montagem utilizada na fabricação de amostras e equipamento para freeze-casting unidirecional

## 2.4 Preparação das suspensões

Suspensões contendo cimento, água e dispersante foram preparadas com o auxílio de um misturador magnético, nas concentrações de 50, 60 e 70 % vol. A Tabela II apresenta as proporções utilizadas.

Tabela II- Proporções testadas de superplastificante, água e cimento das amostras produzidas neste trabalho

% volumétrica de cimento na suspensão	% superplastificante em relação a massa de cimento	Água (g)	Cimento (g)
50	1	50	175,50
40	1	60	126,00
30	1	70	94,50

Todas as suspensões foram moldadas em moldes cilíndricos, sendo metade endurecidas a temperatura ambiente e a outra metade submetida previamente a técnica de *freeze-casting* antes de ser liofilizadas e levada a cura em atmosfera úmida. Após 28 dias todas amostras foram ensaiadas.

## 2.5 Caracterização das amostras

### 2.3.1 Medidas de porosidade e densidade

A porosidades e a densidade foram determinados por meio do princípio de Archimedes. Com a equação A calculou-se a porosidade total e utilizando a equação B determinou-se a densidade das amostras.

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

$$\text{Densidade volumétrica} = \frac{(m_{(g)})}{(m_{\text{umid}} - m_{\text{sub}})} \quad (\text{B})$$

sendo que,

$m_{(g)}$  é a massa seca

$m_{\text{umid}}$  é a massa úmida (com poros preenchido pelo fluido, no caso água)  $m_{\text{sub}}$  é a massa medida submersa no fluido (água)

$d$  é a densidade verdadeira do cimento e foi usado nos calculos a densidade do cimento nao hidratado de  $3,15 \text{ g/cm}^3$ .

### 2.3.2 Análise morfológica

Para a verificação externa do material, foi utilizada a técnica de análise visual por meio do uso de microscopia ótica e, para a análise da estrutura interna, foi empregada a técnica de tomografia computadorizada de raios X utilizando o equipamento X-ray Microtomograph Skyscan 1272 auxiliado *pelo software* Avizo. Esse equipamento utiliza um processamento de imagens por seções, assistida por computador, em que dados de diferentes perfis são combinados e calculados para formar imagens "em fatias" dos objetos analisados.

### 2.3.3 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão é bastante empregado na análise do desempenho das propriedades mecânicas dos materiais de origem cimentícias, para isso foi utilizando uma prensa hidráulica computadorizada com capacidade de carga máxima de 200.000 kgf, marca

EMIC, modelo 7061, usando uma velocidade de deslocamento de 0,5 mm/s, auxiliada pelo *software* Tesc versão 2.0.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Porosidade e densidade

A porosidade foi determinada por meio do princípio de Arquimedes. Assim, a Figura 2 apresenta os resultados encontrados.

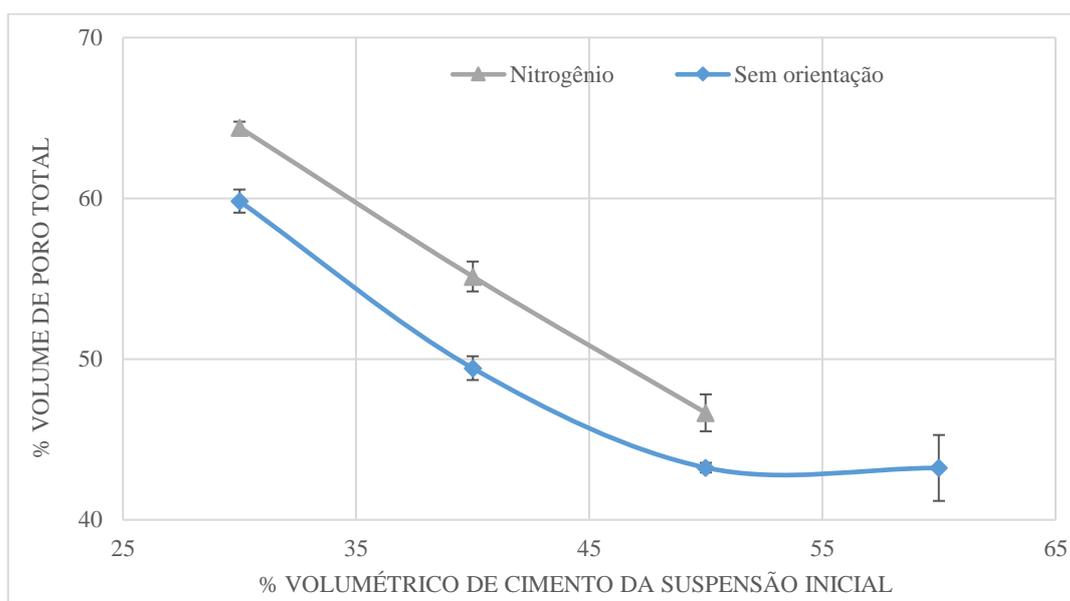


Figura 2- Porosidade total medido por Arquimedes para as amostras de cimento orientadas por nitrogênio líquido e sem orientação, em função do teor de cimento da suspensão inicial

A porosidade é diretamente relacionada com a proporção de sólidos aglomerantes e a água (fator água/cimento), como também pelo tipo de cimento utilizado. No caso de um mesmo tipo de cimento, a porosidade depende unicamente do fator água/cimento, sendo quanto maior a quantidade de água presente na suspensão, maior a porosidade presente na estrutura [2,3].

Amostras submetidas ao endurecimento em temperatura ambiente apresentam um volume total de poros menor quando comparado com as amostras submetidas a técnica de *freeze-casting*, tal resultado pode ter sido desencadeado pela expansão da água quando ela congela deixando mais volume de poro após a sublimação desta.

Em relação a densidade, na Figura 3 pode-se observar que amostras submetidas ao processo de *freeze-casting* apresentaram uma densidade inferior a amostras endurecidas a temperatura ambiente o que corrobora os resultados de porosidade.

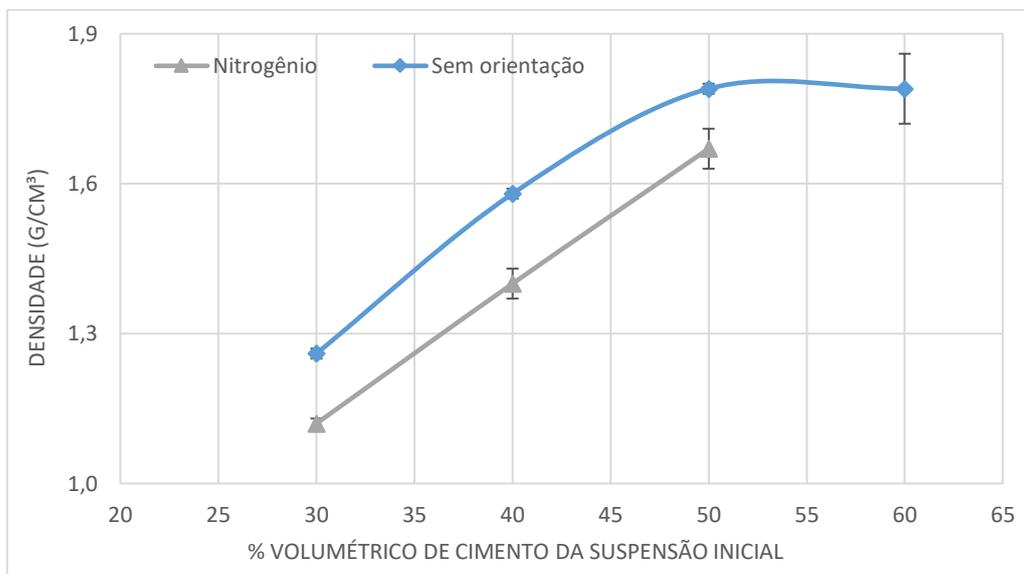


Figura 3- Densidade medida por Arquimedes para as amostras de cimento orientadas com nitrogênio líquido e sem orientação, em função do teor de cimento da suspensão inicial.

Geralmente, materiais fabricados a partir de cimento *Portland* são empregados em componentes do setor da construção civil e é notório que um material de baixa densidade possui grande viabilidade quando o mesmo é aplicado como parte de estruturas em obras, como por exemplo, em sistemas de vedações. A NBR 12646 (ABNT, 1992) é uma norma regulamentadora que dispõe sobre o sistema construtivo em paredes de concreto celular espumoso moldadas no local, a mesma explica que os componentes possuem uma elevada quantidade de poros e uma densidade pode variar entre 1,3 g/cm³ e 1,9 g/cm³ [4]. Assim, as amostras produzidas nesse estudo, com densidade semelhante ao exigido, tornam-se materiais propícios a novos estudos para aplicações nesses tipos de sistema.

### 3.2 Análise morfológica

Na Figura 4 são apresentadas imagens da superfície superior das amostras cilíndricas produzidas por microscopia óptica em ambos os processos, orientadas com a utilização de nitrogênio líquido e sem orientação, sendo apresentadas nessa ordem de cima para baixo e as colunas possuindo uma variação na quantidade de volume de cimento utilizado na suspensão, sendo (a) com 50, (b) 40 e (c) 30% de volume inicial de cimento.

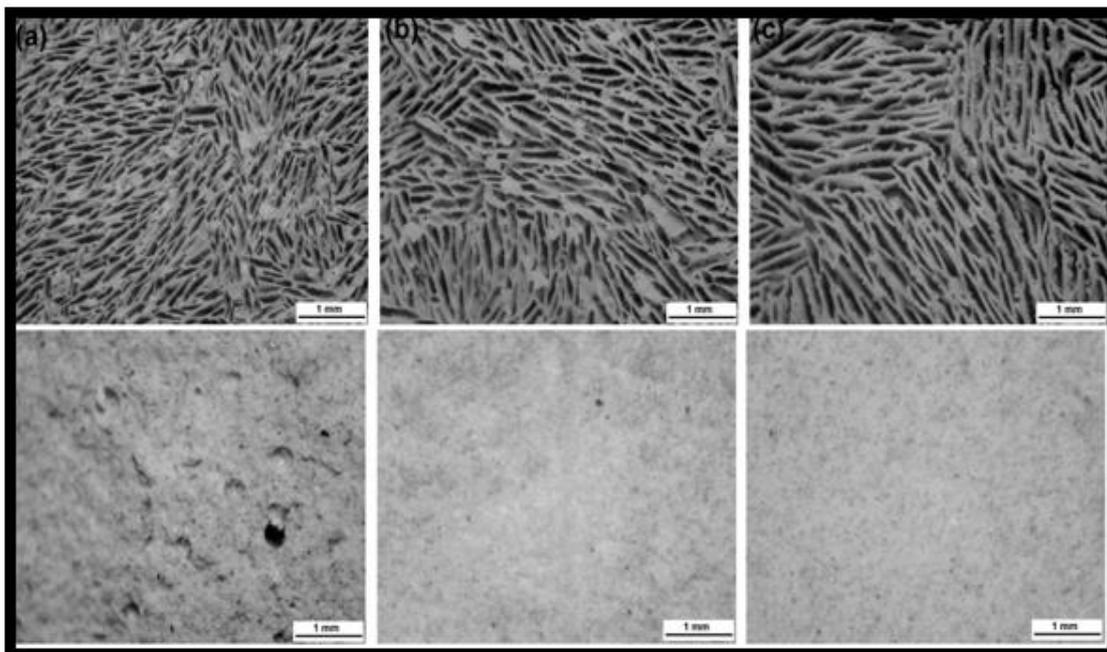


Figura 4- Imagens por microscopia óptica da superfície das amostras produzidas, com concentrações e condições de resfriamento diferentes, sendo a primeira linha com a utilização de nitrogênio líquido e a segunda sem orientação em temperatura ambiente. E as colunas a) 50%, b) 40% e c) 30% de volume inicial de cimento na suspensão.

Em relação a diferença da porosidade, é possível confirmar que quando se congelou a suspensão, poros orientados de baixo para cima do material foram produzidos. Por outro lado, quanto menor a quantidade de cimento em relação a de água utilizada na suspensão inicial, maior são os poros gerados no final do processo de *freeze-casting* [5]. Nas amostras endurecidas sem orientação utilizando um processo convencional, a pasta de cimento com maior fração de cimento apresentou poros de tamanho maiores que podem resultar da presença de bolas de ar devido a uma viscosidade elevada da pasta fresca. Entretanto os poros pequenos das estruturas obtidos sem congelamento não são observáveis com esse tipo de microscópio.

As imagens da microtomografia resultantes de seções transversais (cima) e longitudinais (abaixo) podem ser observadas na Figura 5. As imagens na esquerda são provenientes da amostra endurecida a temperatura ambiente, em que se pudesse evidenciar a inexistência de uma porosidade orientada e a quais os vazios de ar estão espalhados aleatoriamente. As imagens da direita são oriundas do material produzido via *freeze-casting*, a mesma possui uma orientação bem definida, porém, os poros não são tão bem definido pela aquisição realizada, e além disso, foi possível evidenciar a presença de microfissuras no material endurecido.

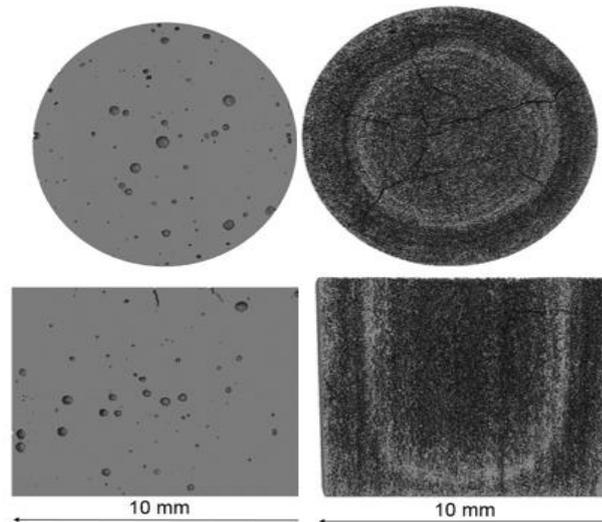


Figura 5- Imagens obtidas através da microtomografia de raios X de seção longitudinal do interior das amostras, sem orientação e produzida usando nitrogênio líquido, com 30% vol de cimento na suspensão inicial.

### 3.3 Resistência à compressão

O ensaio de resistência a compressão mostrou que amostras fabricadas por *freeze-casting* obtiveram o melhor desempenho mecânica em relação as amostras endurecidas em temperatura ambiente com fração de cimento superior a 30 vol%. Acredita-se que a estruturação produzida por esse método possibilitou a criação de paredes densas de cimento, com pouca ou nenhuma porosidade devido a expansão da água congelada, permitindo alcançar um melhor patamar de resistência. A Figura 6 mostra os valores resultantes dos ensaios de compressão.

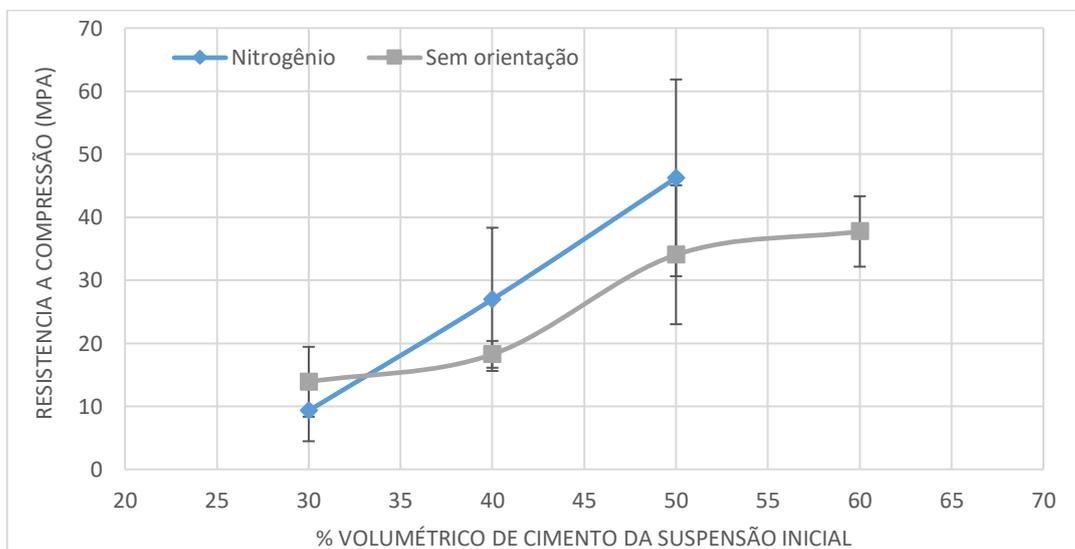


Figura 6- Resistência a compressão em função do volume inicial de cimento da suspensão para amostras produzidas sem orientação e orientadas com nitrogênio líquido.

## 4 CONCLUSÕES

Por meio do presente trabalho, é possível evidenciar a viabilidade técnica da produção de estruturas de cimento *Portland* utilizando o processo de *freeze-casting* para orientar e controlar a porosidade. Com o auxílio da microscopia óptica e da microtomografia, foi possível observar que houve a orientação dos poros paralelamente ao eixo de congelamento. Foi observado que o congelamento das pastas de cimento influencia diretamente na microestrutura das amostras endurecidas, modificando a dimensão dos poros produzidos, quanto mais cimento na suspensão cimentícia menor são os poros formados. Além disso, com a técnica é possível se obter materiais de grande porosidade possuindo um bom desempenho mecânico, o que demonstra a possibilidade de uma futura aplicação no setor da construção.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES pela bolsa concedida, Fapemig e CNPq pelo apoio financeiro e ao INCT Aqua pela disponibilidade dos equipamentos usados durante a realização do trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] SOUZA, D.F. **Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos com Estrutura de Poros Ordenados via Processo *Freeze-Casting***. Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em Engenharia Metalúrgica, de Minas e dos Materiais. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.
- [2] MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 3ª ed. IBRACON, 2014.
- [3] NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman Editora Ltda., 2016.
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12645**: Execução de paredes de concreto celular espumoso moldadas no local. Rio de Janeiro, 1992
- [5] DEVILLE, S. *et al.* Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions. **Nature Materials**, 8, n. 12, 2009.