

Síntese da katoita (C_3AH_6) por ativação mecanoquímica do $Ca(OH)_2$ e $Al(OH)_3$

Nobre, T. R. S.^{1*}; Kirchheim, A. P.²; Takimi, A.³

¹ Departamento de Química, Faculdades Anhanguera, São Paulo, SP, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Departamento de Metalurgia, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

* e-mail: thiagorsn@gmail.com

Resumo

O estudo para observação das características das fases puras do cimento se torna importante em relação às propriedades no estado plástico (trabalhabilidade, pega e reatividade) bem como no estado endurecido (resistência mecânica e desempenho). Dentre as fases do cimento, o C_3A (aluminato tricálcico) é o mais reativo. A hidratação deste aluminato, portanto, é muito rápida e origina diversas fases hidratadas tais como: C_3AH_6 , C_4AH_{19} e C_2AH_8 . O objetivo do trabalho é estudar a síntese do C_3AH_6 bem como avaliar a influência dos tempo de moagem e da relação molar entre os reagentes através do processo mecanoquímico, empregando hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio como precursores, em proporção estequiométrica 1:0,5 e 3:2, respectivamente. O tempo de moagem variou entre 30, 60, 120 e 180 minutos. As moagens de alta energia foram realizadas em moinho Planetário, 600 rpm. Em seguida realizou-se ensaios de difratometria de raios X e termogravimetria com o objetivo de verificar a formação de fases. Os resultados obtidos através da interpretação dos difratogramas de raios X mostram a presença da fase katoita para todas as misturas, no entanto, para as misturas de proporção 1:0,5 foram identificadas fases secundárias de monocarboaluminatos de cálcio hidratado e calcita.

Palavras-chave: katoita; moagem de alta energia; hidróxido de alumínio; hidróxido de cálcio.

Abstract

The study to observe the characteristics of pure cement phases becomes important in relation to the properties in the plastic state (workability, setting, and reactivity), as well as in the hardened state (mechanical resistance and performance). Among the cement phases, C_3A (tricalcium aluminate) is the most reactive. Hydration of this aluminate, therefore, is very rapid and gives rise to several hydrated phases, such as: C_3AH_6 , C_4AH_{19} and C_2AH_8 . This piece of research aims at examining the synthesis of C_3AH_6 , as well as assessing the influence of milling time and molar ratio between reagents through the mechanical/chemical process, employing calcium hydroxide and aluminium hydroxide as precursors, in a stoichiometric ratio of 1:0.5 and 3:2, respectively. Milling time ranged from 30, 60, 120 to 180 minutes. The high-energy milling was carried out in a planetary mill, 600 rpm. Next, X ray diffractometry and thermogravimetry tests were carried out, in order to verify the formation of phases. The results obtained by means of interpretation of the X ray diffractograms show the presence of the katoite phase for all the mixtures; however, for the mixtures in 1:0.5 ratio, secondary phases of hydrated-calcium and calcite monocarboaluminates were identified.

Keywords: katoite, high-energy milling, aluminium hydroxide, calcium hydroxide.

1. Introdução

Dentre as fases do cimento, o C_3A (aluminato tricálcico) é o mais reativo [1] liberando maior calor durante a hidratação do que outras fases, impactando diretamente na trabalhabilidade e na resistência mecânica nas primeiras idades do concreto. Este aluminato pode ser sintetizado em laboratório por meio de calcinação de matérias primas à elevadas temperaturas, pelo método

sol-gel ou por dissolução seletiva. A hidratação deste aluminato é muito rápida e origina diversas fases hidratadas tais como: C_3AH_6 (katoita) fase estável; C_4AH_{19} e C_2AH_8 fases intermediárias. [2]. Para obtenção de fases hidratadas pode-se utilizar o processo mecanoquímico.

A utilização de um moinho para ativação mecanoquímica, também chamados de moagem de alta

energia, é a forma mais simples devido à relativa simplicidade e o interesse deste processo em inovações tecnológicas [3,4].

Esta reação ocorre pela elevada transferência de energia das forças compressivas e de cisalhamento, assim, este processo favorece a redução do tamanho das partículas, um aumento da área superficial específica e da densidade de defeitos, possibilitando à maior mobilidade entre os átomos gerados pela elevada frequência dos impactos e de velocidade [5-8]. Assim, os átomos podem trocar de posições gerando novas fases.

O objetivo do trabalho é estudar a síntese da katoita bem como avaliar a influência dos tempos de moagem e da relação molar entre os reagentes através do processo mecanoquímico, empregando hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio como precursores.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

Hidróxido de cálcio P.A., marca Synth Produtos Químicos (99% de pureza)

Hidróxido de alumínio P.A., marca Synth Produtos Químicos (99% de pureza)

2.2 Método

A síntese do composto C_3AH_6 foi realizada em laboratório com duas relações estequiométricas (1:0,5 e 3:2) de hidróxido de cálcio:hidróxido de alumínio em moinho planetário Fritsch Pulverisette, com jarro revestido de polietileno, 600 rpm com tempo de mistura de 0,5 h; 1,0 h; 2,0 h e 3,0 h. Esferas de zircônia na razão 5:1 de esferas e carga (reagentes).

As Figuras 1 e 2 apresentam o fluxograma da proporção estequiométrica dos reagentes, rotação de mistura e o tempo de moagem das sínteses do C_3AH_6 .

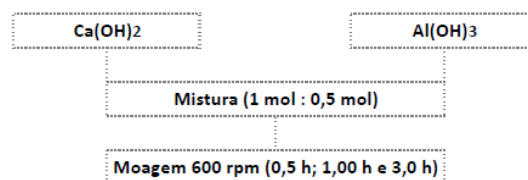


Figura 1: Fluxograma da proporção, rotação e tempo de moagem para síntese 1:0,5; $Ca(OH)_2$ e $Al(OH)_3$, respectivamente.

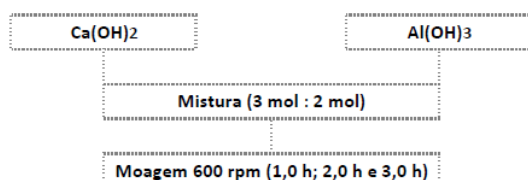


Figura 2: Fluxograma da proporção, rotação e tempo de moagem para síntese 3:2; $Ca(OH)_2$ e $Al(OH)_3$, respectivamente.

2.3 Caracterizações

Utilizou-se a técnica da difratometria de raios X para identificação das fases formadas na síntese. Os ensaios foram realizados com o difratômetro modelo Philips X'Pert MPD, com tubo cerâmico modelo PW3373/00 e detector proporcional modelo PW 3011/10, raios X $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com passo de $0,05^\circ$, tempo de 1s por passo e fendas de $1/2^\circ$. Todos os difratogramas seguiram a rotina da coleta entre $5,00$ e $70,00^\circ$. Após a coleta dos difratogramas, realizou-se a identificação das fases cristalinas presentes em cada amostra, através do *software* Diffraction EVA comparando os resultados obtidos por meio da análise dos picos principais de cada fase identificados pelas fichas [*Crystallography Open Database* \(COD\)](#).

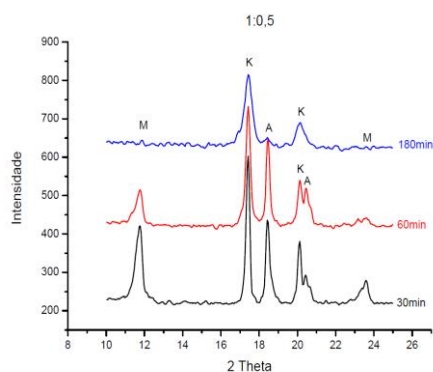
Com o objetivo de quantificar as fases formadas por meio da decomposição foi realizada análise termogravimétrica (TG) e a curva termogravimétrica derivada (DTG). A análise foi feita no Laboratório de Cerâmica (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com o uso de analisadores térmicos DTA-TG marca METTLER, nas quais as farinhas foram aquecidas a um índice de $10^\circ C/min$, atmosfera inerte, com fluxo de $40 ml/min$.

4. Resultados e discussões

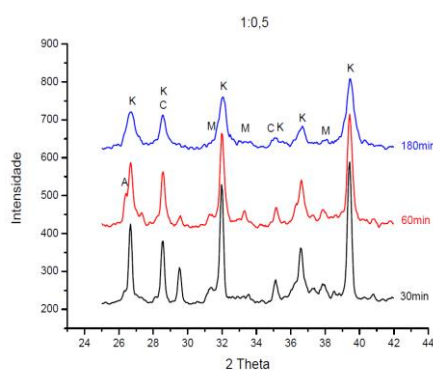
3.1 Difratometria de raios X

Nas Figuras 3 e 4 podem ser visualizados os picos principais da análise dos difratogramas para a proporção 1:0,5 de hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio, respectivamente. Para melhor visualização da formação das fases e a comparação entre os diferentes tempos de moagem serão apresentados os difratogramas nos ângulos 2θ de 10° a 25° , 25° a 42° e 25° a 42° para cada relação hidróxido de cálcio:hidróxido de alumínio, seguidos pela discussão dos resultados.

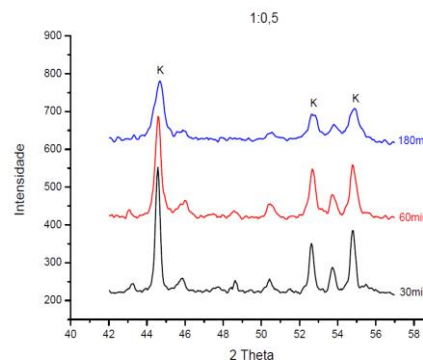
A Figura 3 apresenta as fases formadas após a ativação mecanoquímica.



(a) - Difratomogramas da formação dos aluminatos com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 1:0,5. Tempo de mistura indicado. Detalhe do intervalo de 10° a 25° 2θ .



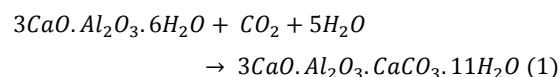
(b) - Difratomogramas da formação dos aluminatos com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 1:0,5. Tempo de mistura indicado. Detalhe do intervalo de 25° a 42° 2θ .



(c) - Difratomogramas da formação dos aluminatos com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 1:0,5. Tempo de mistura indicado. Detalhe do intervalo de 42° a 57° 2θ .

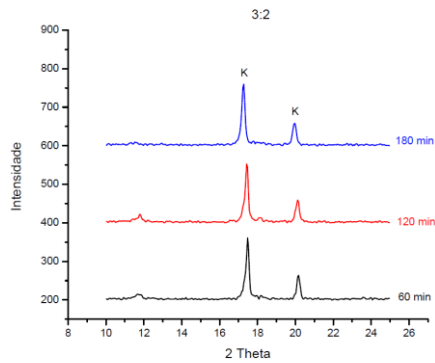
Figura 3: Difratomogramas das sínteses na proporção 1:0,5 de Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 , respectivamente. Legenda: A (hidróxido de alumínio), C (calcita), M (monocarboaluminate) e K (katoita).

A katoita (PDF # 00-024-0217) foi formada em todas as misturas. Fases remanescentes de gibsita (PDF # 01-070-2038) e portlandita (PDF # 00-044-1481) foram observadas com maior intensidade para os tempos de 30 min e 60 min, o monocarboaluminate (PDF # 01-087-0493) também foi identificado nos mesmos tempos de misturas. Esta carbonatação pode ter ocorrido durante o preparo, mistura ou análise da amostra. A reação pode ser visualizado na Equação 1.

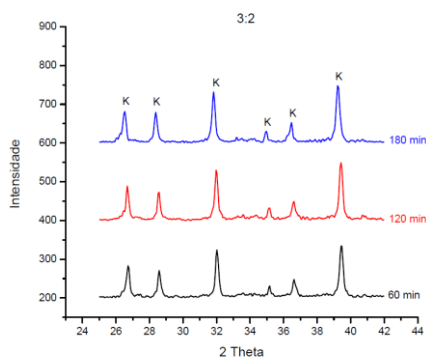


Os resultados obtidos da formação da katoita pelo processo mecanoquímico corrobora com os dados obtidos na literatura [5-6].

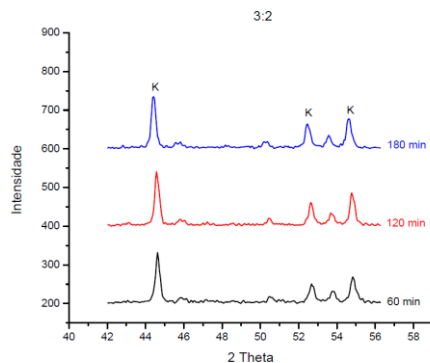
A Figura 4 apresenta os difratogramas das amostras produzidas com a proporção 3:2 de hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio, respectivamente.



(a) - Difratogramas da formação dos aluminatos com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 3:2. Tempo de mistura indicado. Detalhe do intervalo de 10° a 25° 2θ .



(b) - Difratogramas da formação dos aluminatos com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 3:2. Tempo de mistura indicado. Detalhe do intervalo de 25° a 42° 2θ .



(c) - Difratogramas da formação dos aluminatos com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 3:2. Tempo de mistura indicado. Detalhe do intervalo de 42° a 56° 2θ .

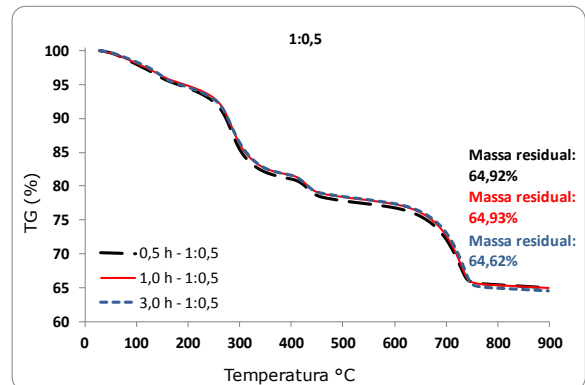
Figura 4: Difratogramas das sínteses na proporção 3:2 de Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 , respectivamente. Legenda: K (katoita).

Para todos os tempos de misturas os difratogramas de DRX apresentaram apenas os picos da fase katoita. Não foram encontrados fases remanescentes de gipsita e portlandita o que indica um ótimo proporcionamento entre os reagentes. Assim, esta proporção é a que

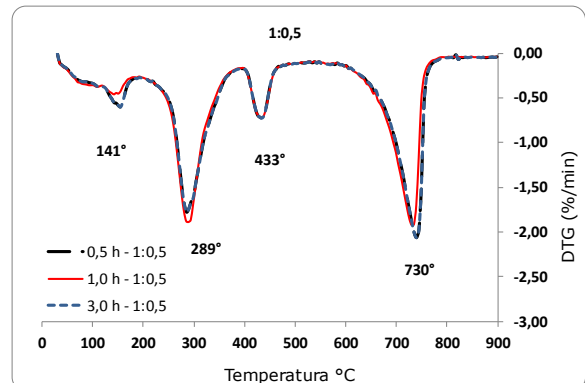
produziu o resultado desejado, dentro das condições avaliadas neste trabalho.

3.2 Termogravimetria

Os gráficos da Figura 5 apresentam as curvas TG e DTG para a mistura estequiométrica 1:0,5 de hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio, respectivamente.



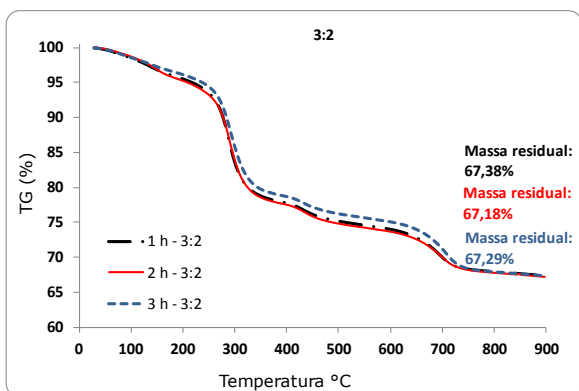
(a) – Curva TG da decomposição dos aluminatos sintetizados com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 1:0,5. Tempo de mistura indicado.



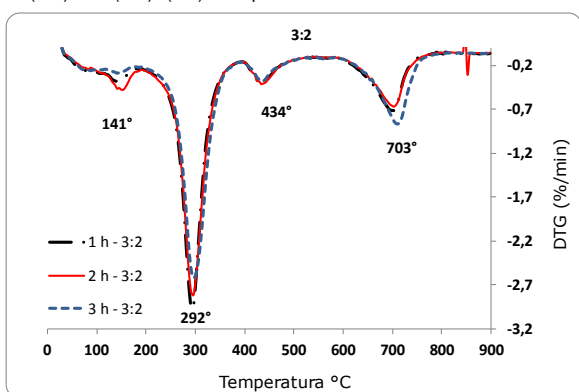
(b) – Curva DTG da decomposição dos aluminatos sintetizados com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 1:0,5. Tempo de mistura indicado.

Figura 5: Curva TG/DTG da decomposição dos aluminatos sintetizados com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 1:0,5.

Os gráficos da Figura 6 apresentam as curvas TG e DTG para a mistura estequiométrica 3:2 de hidróxido de cálcio e hidróxido de alumínio, respectivamente.



(a) – Curva TG da decomposição dos aluminatos sintetizados com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 (3:2). Tempo de mistura indicado.



(a) – Curva DTG da decomposição dos aluminatos sintetizados com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 3:2. Tempo de mistura indicado.

Figura 6: Curva TG/DTG da decomposição dos aluminatos sintetizados com Ca(OH)_2 e Al(OH)_3 na proporção 3:2.

Em todas as misturas pode-se verificar quatro eventos ocorridos durante o ensaio, diferenciando-se entre si pelas alturas dos picos, que são calculados e apresentados na Tabela 1. Observa-se que nas duas misturas estequiométricas as curvas apresentam picos de decomposição em temperaturas muito próximas, sendo eles:

- até 155°C, referente à decomposição de água adsorvida e água combinada de aluminatos [9];
- entre 289°C e 296°C, referente à decomposição do C_3AH_6 , sendo que a proporção que apresentaram maiores perdas de massa foram as de estequiometria 3:2 [1,2];
- entre 433°C e 438°C, referente à decomposição do hidróxido de cálcio, com maiores perdas de massa para as misturas 1:0,5 [1];

Todas as misturas apresentaram picos da decomposição de fases carbonáticas em temperatura de 703°C e 709°C.

Assim, a katoita sintetizada formada se decompõe em temperatura próxima à 300°C para todas as misturas. No entanto, pode-se visualizar picos maiores de portlandita e calcita para as amostras de estequiometria 1:0,5, que pode estar relacionada a reação incompleta entre os reagentes e maior tendência à carbonatação das amostras.

A Tabela 1 apresenta o resumo dos resultados da análise termogravimétrica de cada mistura.

Tabela 1: Perda de massa das curvas TG de cada mistura.

CH:AH	Tempo de mistura	Perda de massa (%)			
		H ₂ O livre	H ₂ O C ₃ AH ₆	H ₂ O do CH	CO ₂ do CaCO ₃
1:0,5	0,5 h	5,55	13,50	3,65	12,38
	1,0 h	5,14	13,31	3,65	12,97
	3,0 h	5,40	13,05	3,58	13,35
3:2	1,0 h	4,43	17,82	3,14	7,23
	2,0 h	4,77	17,78	3,24	7,03
	3,0 h	3,82	17,57	3,00	8,32

Nota – CH refere-se à Ca(OH)_2 , AH refere-se à Al(OH)_3 .

Verifica-se na Tabela 1 o maior teor de água combinada da fase katoita para a proporção 3:2 e menor teor de água livre e CO_2 .

Pode-se observar as diferenças obtidas nos dois ensaios: nas curvas DTG verificou-se fases não identificadas na DRX para a proporção 3:2 que pode estar relacionada à pequena quantidade de fases presentes.

Os resultados obtidos por meio da técnica de termogravimetria apresentaram picos de fases não observadas na difratometria de raios X, portanto, complementando os resultados obtidos.

3. Conclusões

Os resultados obtidos através da interpretação dos difratogramas de raios X mostram a presença da fase katoita para todas as misturas, porém, para as misturas de proporção 1:0,5 foram identificadas fases secundárias de monocarboaluminatos de cálcio

hidratado e calcita. As curvas TG/DTG possibilitaram identificar fases não vistas nos difratogramas complementando a análise dos produtos formados e presentes nas sínteses.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos Laboratórios NORIE/UFRGS e LACER/UFRGS, bem como ao CNPq, e FAPERGS (Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul) pelo apoio financeiro à esta pesquisa.

4. Referências

- [1] TAYLOR, H. F. W. The chemistry of cement, Ed. Thomas Telford, Londres, 2a. ed., 1997, 459 p.
- [2] KIRCHHEIM, A. P. Aluminatos tricálcicos cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação *in situ* e produtos formados. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2008.
- [3] BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Russian chemical reviews, v.75, n.3, p.177-189, 2006.
- [4] BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation. Materials Science Forum, v.225-227, n.1, p.511-520, 1996.
- [5] KANO, J.; YAMASHITA, H.; SAITO, F. Effect of heat-assisted grinding of a calcium hydroxide-gibbsite mixture on formation of hydrated calcium aluminate and its hydration behavior. Powder Technology. 98, p. 279-280, 1998.
- [6] KITAMURA, M.; SAHARA, T.; SENNA, M. Effects of milling $\text{Al}(\text{OH})_3$ prior to mix with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for a rapid cement hardener. Powder Technology. 118, p. 203-208, 2001.
- [7] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Z. Phys. B, v. 64, p. 189-193, 1986.
- [8] MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying-milling. Int Mat. Rev., v. 43, p. 101-141, 1998.
- [9] TONELLO, K. P. S. et al. Ceramic processing of NbC nanometric powders obtained by high energy milling and by reactive milling. Mat. Sci. Forum, v.727-728, p. 909-913, 2012.
- [10] RAMACHANDRAN, V. S. BEAUDOIN, J. J. Handbook of analytical techniques in the concrete science technology: principles, techniques and applications. Ottawa: Noyes Publications, 1999.