

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FASES DE CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO

Talita Luana de Andrade, Gisele Luciana dos Santos, Ivone Regina de Oliveira

Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
Av. Shishima Hifumi, 2911 São José dos Campos – SP
andrade_talita@hotmail.com

Resumo- O cimento de aluminato de cálcio (CAC) tem sido estudado como um potencial material para aplicações médicas (endodontia). Entretanto, para tais aplicações faz-se necessário conhecimento sobre o seu método de produção visando a obtenção de um material com maior pureza quando comparado ao CAC disponível comercialmente. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar as rotas de síntese do CAC bem como sua caracterização quanto as fases presentes e granulometria visando um melhor conhecimento sobre o processamento, bem como controle do nível de impurezas que embora em teores mínimos possam estar presentes no CAC comercial e que podem prejudicar a sua atuação nestas novas aplicações.

Palavras-chave: cimento de aluminato de cálcio, síntese, queima, raios-X, granulometria.

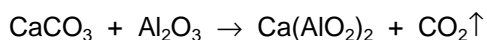
Área do Conhecimento: Técnico

Introdução

Os cimentos de aluminato de cálcio (CAC) constituem os agentes ligantes mais utilizados em aplicações industriais, devido principalmente a sua disponibilidade, baixo custo, capacidade de conferir alta resistência mecânica a verde, ou seja resistência antes do processo de queima, aos concretos e resistência ao ataque de agentes agressivos, quando em uso (Bier et al, 1996).

O CAC pode ser produzido através da fusão de uma mistura de Al_2O_3 e $CaCO_3$, ou através de um processo de calcinação dessa mistura a temperaturas entre 1315 e 1425°C, sendo esse último método o mais viável para a produção de CACs com composição uniforme. No método de fusão, o $CaCO_3$ e o Al_2O_3 (Driscoll, 2000) são submetidos a temperaturas entre 1450 e 1550°C em fornos elétricos a arco. O aluminato de cálcio formado é resfriado e então moído na granulometria desejada.

De uma forma geral a formação do CAC pode ser descrita por meio da seguinte reação química:



Apesar da simplicidade da reação química descrita acima, a formação do CAC ocorre de uma maneira complexa. No início do processo de fusão da mistura formam-se fases cristalinas de aluminatos com altos teores de Ca. Com o aumento da temperatura mais CaO e Al_2O_3 reagem com os primeiros produtos formados, produzindo outras fases com menores teores de Ca (Parker; Sharp, 1982).

Nas condições de produção, utilizadas atualmente, obtém-se CAC de alta pureza com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material (Lee et al, 2001; Sorrentino et al, 1995). Estas fases apresentam distintas propriedades no que se refere à reatividade em relação a água, já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO , maior a reatividade.

Apesar do grande número de fases possíveis, os cimentos comerciais são constituídos geralmente por três fases principais, as quais são responsáveis pelo processo de pega hidráulica (Lee et al, 2001): a fase estequiométrica, CA, que constitui cerca de 40 a 70 % do cimento obtido; a fase CA_2 , que é a segunda em proporção (> 25%) e a fase $C_{12}A_7$, que constitui entre 1 e 10% dos cimentos comerciais.

Estudos têm mostrado que o desenvolvimento de cimento endodôntico a base de cimento de aluminato de cálcio comercial pode superar as limitações apresentadas por materiais correntes na área odontológica. Além disso, o CAC também apresenta características que o indicam como um potencial cimento reparador de defeitos ósseos (Pandolfelli et al, 2007; ENGQVIST et al., 2004).

Assim, neste trabalho foi estudada a síntese de CAC bem como sua caracterização quanto as fases presentes e granulometria visando um melhor conhecimento sobre o processamento, bem como controle do nível de impurezas que embora em teores mínimos possam estar presentes no CAC comercial e que podem prejudicar a sua atuação nestas novas aplicações.

Materiais e Métodos

O materiais usados foram alumina calcinada A-1000SG (99,8% Al_2O_3 , Almatís), carbonato de cálcio (100% $CaCO_3$, Vetec) e óxido de cálcio (100% CaO , Vetec).

O cimento de aluminato de cálcio foi sintetizado por meio da calcinação de Al_2O_3 e $CaCO_3$ ou CaO utilizando-se um forno Lindberg Blue.

A homogeneização das matérias-primas foi realizada com o auxílio de moinho e esferas de alumina. As quantidades utilizadas das diferentes matérias-primas bem como as condições de queima foram ajustadas visando à produção de CAC com diferentes fases isoladamente: CA, CA_2 , $C_{12}A_7$ e C_3A . Os cálculos para a determinação da proporção entre as matérias-primas $Al_2O_3:CaCO_3$ foram realizados baseados na reação estequiométrica enquanto para a mistura $Al_2O_3:CaO$ foi seguido o diagrama de equilíbrio para este sistema (Figura 1).

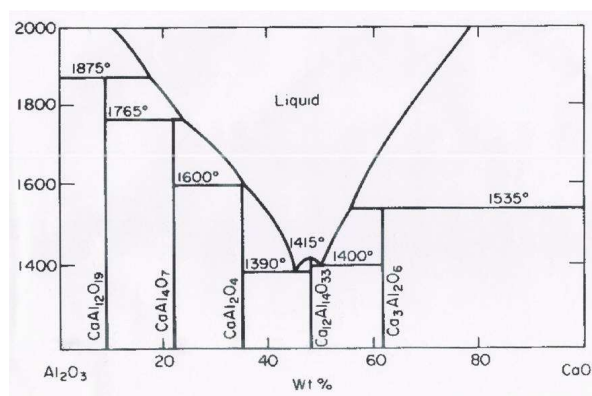


Figura 1: Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Al_2O_3 - CaO (temperatura x porcentagem em peso CaO).

Os diferentes materiais sintetizados foram desaglomerados em almofariz de porcelana e caracterizadas por difração de raios-X para verificação das fases formadas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X, modelo XRD-6000 da Shimadzu.

Os materiais os quais foram caracterizados pela presença isolada das fases de interesse também foram submetidos a um processo de moagem usando moinho de bolas durante 17 horas.

Os pós moídos foram caracterizados quando a distribuição de tamanho de partículas pela técnica de sedimentação (sedígrafo).

Resultados

Os resultados de difração de raios-X obtidos para as fases sintetizadas em diferentes condições de queima, a partir da mistura de Al_2O_3 e $CaCO_3$ ou CaO são apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Nas Tabelas 1 e 2 são resumidas as condições avaliadas bem como as fases obtidas, a partir da mistura Al_2O_3 - $CaCO_3$ ou Al_2O_3 - CaO , respectivamente.

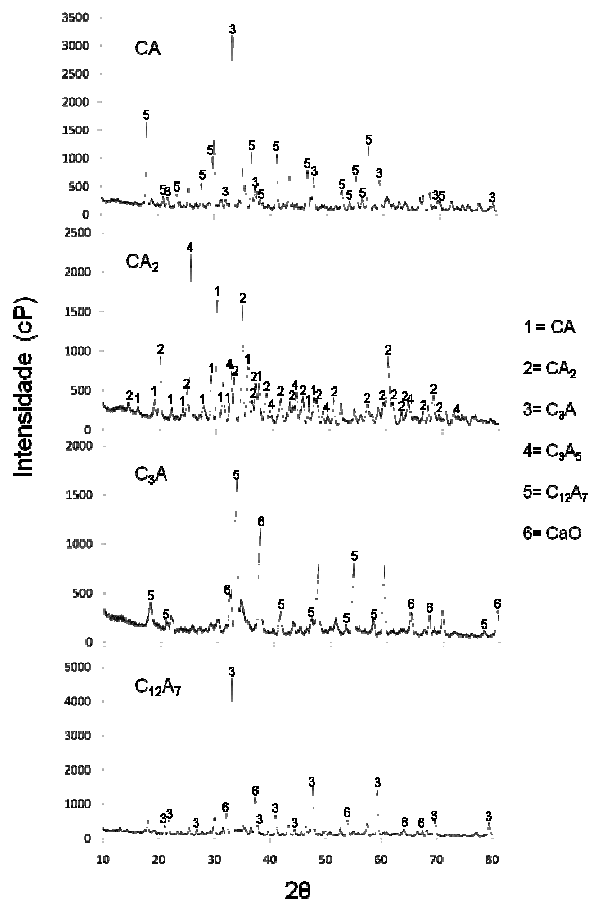


Figura 2: Difratogramas obtidos para os materiais sintetizados a partir da mistura Al_2O_3 - $CaCO_3$, com as respectivas fases alvos (intensidade fase x ângulo 2θ).

Tabela 1: Condições avaliadas na produção de cimento a partir da mistura Al_2O_3 - $CaCO_3$ e fases obtidas por meio de análise de difração de raios-X.

Fase alvo	Materiais (%-p)	Temp. (°C)	Fases obtidas
CA	$Al_2O_3:CaCO_3$ (50:50)	1300	$C_{12}A_7$, C_3A
CA_2	$Al_2O_3:CaCO_3$ (67:33)	1450	C_3A_5 , CA_2 , CA
C_3A	$Al_2O_3:CaCO_3$ (25:75)	1300	$C_{12}A_7$, CaO
$C_{12}A_7$	$Al_2O_3:CaCO_3$ (37:63)	1300	C_3A , CaO

Os resultados quanto a distribuição de tamanho de partículas, bem como os diâmetros médios (D_{50}) obtidos, para as diferentes fases são apresentados na Figura 4. A distribuição do CAC comercial Secar 71 (Kerneos) é apresentada como referência.

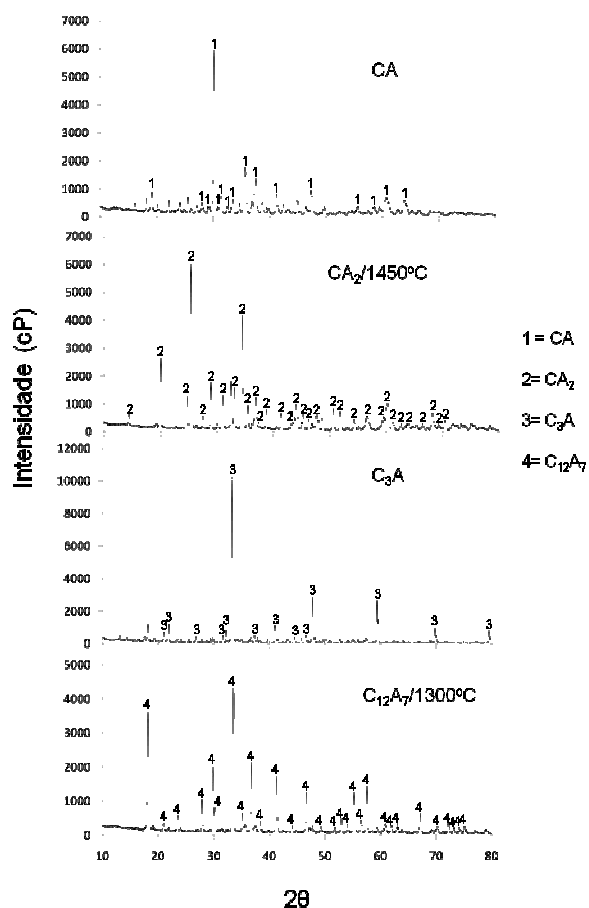


Figura 3: Difratogramas obtidos para os materiais sintetizados a partir da mistura Al_2O_3 -CaO, com as respectivas fases obtidas (intensidade fase x θ).

Tabela 2: Condições avaliadas na produção de cimento a partir da mistura Al_2O_3 -CaO e fases obtidas por meio de análise de difração de raios-X.

Fase alvo	Materiais (%)	Temp. (°C)	Fases obtidas
CA	Al_2O_3 :CaO (65:35)	1300	CA
CA ₂	Al_2O_3 :CaO (78:22)	1300	CA, CA ₂
CA ₂	Al_2O_3 :CaO (78:22)	1450	CA ₂
C ₃ A	Al_2O_3 :CaO (38:62)	1300	C ₃ A

$C_{12}A_7$	Al_2O_3 :CaO (51:49)	1200	$C_{12}A_7$, CaO, CaO ₂
$C_{12}A_7$	Al_2O_3 :CaO (51:49)	1250	$C_{12}A_7$, CaO ₂
$C_{12}A_7$	Al_2O_3 :CaO (51:49)	1300	$C_{12}A_7$

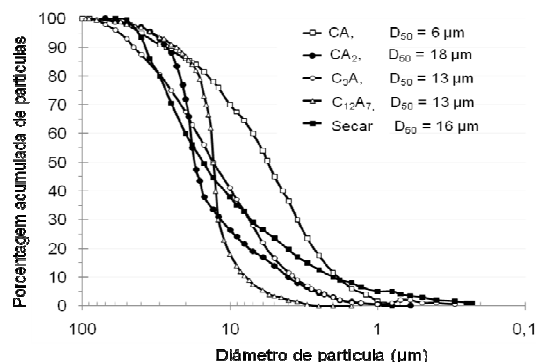


Figura 4: Distribuição de tamanho de partículas para as fases de cimento de aluminato de cálcio em comparação ao cimento comercial Secar 71.

Discussão

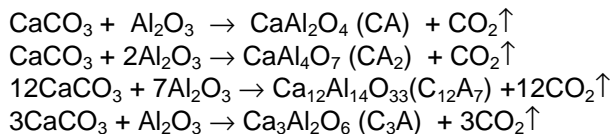
Como visto, o cimento de aluminato de cálcio comercial é produzido por meio da fusão de uma mistura de Al_2O_3 e $CaCO_3$, ou através de um processo de calcinação dessa mistura.

Nestes processos, a quantidade e o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio formado irá depender da razão entre $CaCO_3$ e Al_2O_3 na mistura, da temperatura alcançada e do procedimento de resfriamento do material obtido.

As principais fases cristalinas produzidas em cimentos comerciais são (Lee et al, 2001; Pena, 1999):

- A fase C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) é a mais reativa entre as possíveis fases formadas, entretanto, está presente em quantidades muito pequenas ou não é observada em cimentos de aluminato de cálcio.
 - A fase $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) também se hidrata rapidamente e, por esse motivo, pode ser utilizada com o intuito de controlar o tempo de pega de cimentos comerciais.
 - A fase CA ($CaO \cdot Al_2O_3$) hidrata-se mais lentamente, quando comparada com as fases C_3A e $C_{12}A_7$. Apesar disso apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega.
 - A fase CA_2 ($CaO \cdot 2Al_2O_3$) requer um longo tempo para se hidratar. A presença desta fase pode acelerar o processo de pega da fase CA, entretanto o efeito oposto não é observado.
- Neste trabalho a síntese dessas diferentes fases foi avaliada por meio da mistura Al_2O_3 - $CaCO_3$, com exceção da fase CA_6 que não tem interesse comercial uma vez que não se hidrata.

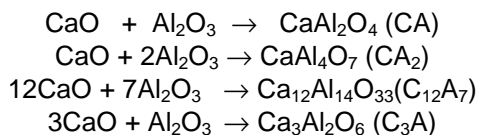
As reações envolvidas na síntese dessas diferentes fases são:



A utilização de CaCO_3 é preferida pela indústria de produção de cimento devido ao CaO apresentar grande avidéz pela água e sua manipulação ser perigosa devido a liberação de grande quantidade de calor podendo causar queimaduras, de acordo com a reação:



Entretanto, neste trabalho também foram sintetizadas as diferentes fases do CAC por meio da calcinação da mistura Al_2O_3 - CaO . As reações envolvidas na síntese das diferentes fases quando CaO é usado são apresentadas abaixo:



Os difratogramas de raios-X mostraram que utilizando-se a mistura Al_2O_3 - CaCO_3 não foi possível obter as fases de interesse a partir dos cálculos estequiométricos considerando a fase alvo. Por outro lado, quando foi utilizado CaO e a proporção de materiais baseados no diagrama de equilíbrio, a síntese das fases de interesse tornou-se possível sendo necessário apenas alguns ajustes quanto a temperatura de queima.

Embora esta não seja a rota de síntese normalmente utilizada nas indústrias para a produção de cimento, cabe ressaltar que este estudo tem a finalidade de conhecer o processo de síntese e indicar a melhor rota visando o controle da produção de CAC e do nível de impureza presentes no material e assim potencializar o uso do CAC na área da saúde. Dessa forma, o investimento em procedimentos de segurança para evitar acidentes com a manipulação do CaO poderia viabilizar essa rota e justificar qualquer aumento de custo da produção.

Quanto à distribuição de tamanho de partículas foi observado que embora as fases tenham sido submetidas ao mesmo procedimento e tempo de moagem, que a fase CA resultou num menor tamanho médio de partícula, aproximadamente 6 μm , enquanto a fase CA_2 mostrou-se a mais difícil para moer com diâmetro médio de aproximadamente 18 μm . Tendo em vista as aplicações pretendidas para o CAC, a redução do tamanho de partícula mostra-se um fator muito

importante. O CAC comercial usado como referência apresenta um tamanho médio de partícula de aproximadamente 16 μm . O menor tamanho de partícula pode resultar em um material com melhores propriedades de escoamento e aplicação.

Conclusões

O cimento aluminato de cálcio é utilizado em concretos refratários como ligante hidráulico. Outra aplicação que tem sido estudada, sendo ela, para fins médicos em uma área específica da odontologia.

Por meio desse estudo obteve o conhecimento a respeito da síntese do cimento de aluminato de cálcio. A melhor rota de síntese a qual possibilita a obtenção das fases de interesse isoladamente é a partir da calcinação da mistura Al_2O_3 - CaO .

O procedimento de moagem por meio de moinho de bolas permite a obtenção de partículas com tamanho médio próximo ao valor obtido para o CAC comercial usado como referência. A fase CA mostra-se a mais fácil para moer apresentando os menores tamanhos de partículas, para um tempo fixo de moagem.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

- D. SORRENTINO, F. SORRENTINO, M. GEORGE, "Mechanisms of Hydration of Calcium Aluminate Cements", *Material Science of Concrete IV*, Edited by J. SKALNY and S. MINDESS, (1995) 41-90, ACS. Westerville.
- Engqvist H, Schultz-Walz JE, Loof J et al. (2004) Chemical and biological integration of a mouldable bioactive ceramic material capable of forming apatite in vivo in teeth. *Biomaterials* 25, 2781-2787.
- K.M. PARKER, J.H. SHARP, "Refractory calcium aluminate cements", *British Ceramic Transitions Journal*, 81 (1982) 35-42.
- M. O'DRISCOLL, "Alumina Cements - Lining up Against Steel and Sewage", *Industrial Minerals*, (2000) 35-45.
- Pandolfelli VC, Oliveira IR, Rossetto HL, Jacobovitz M. Composição a base de cimento aluminoso para aplicações em endodontia e produto cimentício obtido. Registro de patente INPI 0704502-6. Universidade Federal de São Carlos, 2007
- P. PENA, A.H. DE AZA, "Cemento de Aluminatos Cálcicos. Constitución, Características y Aplicaciones", In: C. Baudin, Refractarios

Monolithics, Sociedad Española de Ceramica y Vidrio, (1999) 85-106.

-T. A. BIER, N. E. BUNT, C. PARR, "Calcium aluminate bonded castables: their advantages and applications", In: THE LATIN-AMERICAN ASSOCIATION OF REFRACTORY MANUFACTURERS MEETING. *Proceedings...* Buenos Aires : ALAFAR, (1996) 75-84.

- W.E. LEE, W. VIEIRA, S. ZHANG. K.G. AHARI, H. SARPOOLAKY, C. PARR; "Castable refractory concretes", *International Materials Reviews* 46 (2001) 145-167.