

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO ADITIVADAS COM RESINAS EPÓXI – ANÁLISES CINÉTICAS, TERMODINÂMICAS E CALORIMÉTRICAS

A. M. G Tavares, M. A. S. Andrade Jr., A. R. Cestari, E. F. S. Vieira  
Rua Senhor do Bonfim, 482 – Santos Dumont – Aracaju – SE, 49087-600

[maclebyiane@gmail.com](mailto:maclebyiane@gmail.com)

Universidade Federal de Sergipe – São Cristóvão / SE - Brasil

### RESUMO

*O cimento é um dos materiais mais utilizados. No entanto, está sujeito a vários tipos de desgastes, especialmente por agentes de natureza ácida. Com a finalidade de prolongar o tempo de vida desse material, buscam-se novas formulações de pastas através da adição de aditivos. Neste trabalho foram sintetizadas três pastas de cimento com resinas epóxi (do tipo bisfenol A e bisfenol A/F com diferentes relações cimento/resina), e uma pasta padrão, composta de cimento e água. As amostras foram caracterizadas após 30 dias de hidratação por DRX, e análise térmica (TG e DSC). Os processos de hidratação das pastas foram avaliados por calorimetria isotérmica contínua. O estudo de interação das pastas com HCl foi realizado pelo método de batelada em diferentes temperaturas. Os resultados indicaram que o aumento do teor de resina na composição das pastas reduziu a taxa de hidratação e aumentou a resistência destas ao ataque ácido.*

**Palavras-chaves:** Pastas de cimento, Resina epóxi, Microcalorimetria, Ataque ácido.

### INTRODUÇÃO

O cimento é um dos materiais mais utilizados no mundo, apresentando larga versatilidade. No entanto, devido à natureza tipicamente básica deste material, a durabilidade de pastas de cimento pode ser comprometida, principalmente por agentes de natureza ácida. Cristais de portlandita, formados após a hidratação das pastas, são lixiviados para a solução ácida, promovendo a descalcificação da matriz e danificando a estrutura. Sabe-se que o ataque ácido ao cimento é sempre intenso, mas pode ser inibido através da adição de aditivos químicos à pasta proporcionando maior resistência ao material <sup>(1)</sup>.

Resinas epóxi são usadas como aditivos em pastas de cimentos, pois apresentam boa impermeabilidade à água, e asseguram bons níveis de adesão entre as fases minerais e orgânicas das pastas <sup>(2)</sup>. Essas resinas são bastante

utilizadas por apresentarem uma boa resistência e baixo custo em relação às demais encontradas no mercado. Em alguns casos elas podem reagir com outras moléculas orgânicas, chamadas de endurecedores, as quais atuam com papel promover a polimerização, tornando o composto resultante endurecido. O cimento epóxi convencional apresenta uma relação cimento-polímero elevada, geralmente maior que 40% para obter melhoria em suas propriedades <sup>(3)</sup>. Devido a boa impermeabilidade à água, é possível a utilização do cimento epóxi nos casos onde há a exposição à fluídos corrosivos, já que os demais tipos de materiais cimentantes são solúveis em meio ácido. Sua hidrofobicidade fornece a esses sistemas elevada resistência à corrosão, que é um dos fatores determinantes para o aumento do tempo de vida útil desses materiais <sup>(3-4)</sup>.

Com base nas considerações apresentadas, o principal objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar pastas de cimento aditivadas com resinas poliméricas do tipo epóxi e avaliar o processo de hidratação das pastas, por meio da calorimetria isotérmica, e interação com soluções de HCl em diferentes temperaturas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Utilizou-se cimento portland classe A fornecido pela “Cimesa” (Laranjeiras - SE, Brasil); dois tipos de resinas epóxi foram utilizadas, uma do tipo bisfenol-A e outra, uma combinação do bisfenol-F com bisfenol-A, denominadas Araldite GY279 e Araldite PY340, respectivamente. Os respectivos endurecedores foram a isoforonodiamina (Aradur 2963) e a poliamidoamina (Versamid 125), fornecidos pela Companhia Huntsman, Resinas especiais. O procedimento de mistura adotado foi de acordo com normas da American Petroleum Institute (API), consistindo da mistura do cimento, água, resina epóxi e o endurecedor a 4000 rpm por 20 s, seguido da homogeneização por 30 s à 12000 rpm.

Para preparação da pasta padrão, utilizou-se uma relação água/cimento de 0,5. As quantidades dos componentes das pastas foram calculadas com relação a uma densidade final da pasta curada entre 1,50 e 2,00 g cm<sup>-3</sup>. As amostras foram transferidas para dois tipos de moldes: moldes cúbicos de 5,08 cm de aresta e curadas em água por 30 dias para a realização do estudo de resistência ao ataque ácido; e moldes plásticos de 0,90 cm de diâmetro por 1,50 cm de altura, as quais foram desenhadas após 12 horas para realização dos estudos calorimétricos. As pastas foram denominadas de acordo com sua composição: pasta padrão (cimento

+ água), pasta PY-1 e PY-2 (cimento + água + Araldite PY340 + Versamid 125), e a pasta polimérica GY (cimento + Araldite GY279 + Aradur 2963). A relação cimento/resina nas pastas PY-1 e PY-2 foram diferenciadas, sendo 40% para a PY-1 e 10% para PY-2. Na pasta GY não foi adicionado água em sua composição devido à insolubilidade da resina utilizada.

### Caracterização das pastas de cimento

A caracterização das pastas foi realizada após 30 dias de hidratação. As análises termogravimétricas (TG/DTG) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas utilizando 10 mg da pasta com taxas de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera oxidante partindo de 25 a 800 °C para o TG; e em panelas de Al, em atmosfera de nitrogênio, partindo de 25 a 600 °C para o DSC, em um equipamento do tipo SDT 2960, da TA Instruments. As análises de difratometria de raios-X DRX foram feitas em um difratômetro da Shimadzu, calibrado a uma voltagem e uma corrente de 40 kV e 40 mA, respectivamente, com varreduras contínuas em 2θ de 5 a 60 °, com velocidade de 2°/min, usando radiação Cu-Kα.

### Avaliação da hidratação das pastas por calorimetria isotérmica

As determinações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro C80 (SETARAM), capaz de manter uma linha de base de ±0,12μW, com uma temperatura estável de ±0,0001°C. As amostras foram colocados no calorímetro para reagir com 3 mL de água ultrapura a 30 °C. Os dados calorimétricos obtidos são proporcionais à Potência (mW) em função do tempo (h). Após a integração das curvas, obtém-se a energia dos processos de hidratação em Joules (J)<sup>(5)</sup>.

### Estudo da interação das pastas com HCl

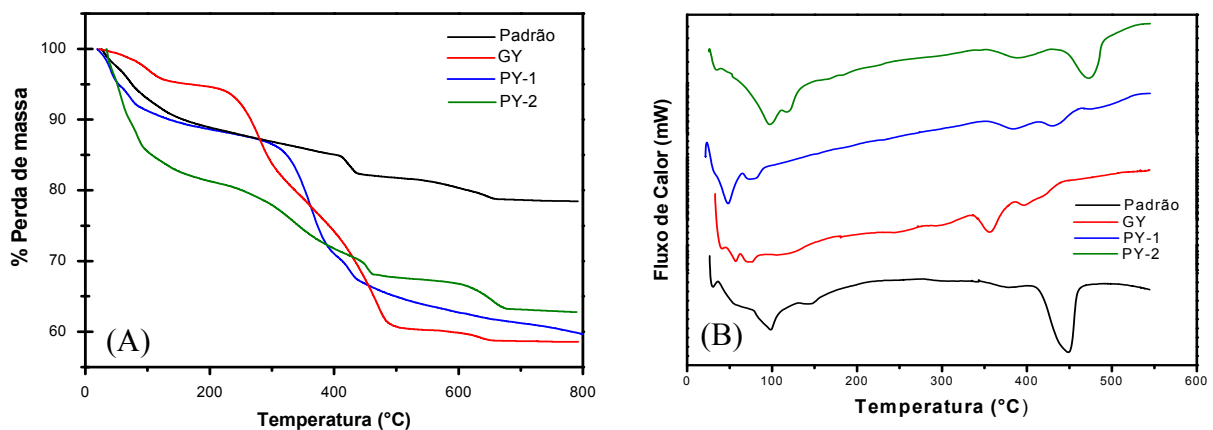
Os experimentos de interação foram realizados seguindo-se o método de batelada, partindo de 25 a 55 °C. As amostras curadas foram colocadas em contato com 400 mL de solução de HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25 a 55°C. Durante determinados tempos de contato, as concentrações do ácido na solução foram avaliadas utilizando-se um pH-metro. As quantidades de ácido clorídrico que interagiram com as pastas foram calculadas de acordo com a Eq. (A):

$$Q_t = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (A)$$

onde  $Q_t$  é a quantidade de ácido que interagiu com as pastas em  $\text{mol g}^{-1}$ ;  $C_i$  e  $C_f$ , são concentração inicial e final em  $\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente;  $V$  é o volume da solução de HCl em L; e  $m$  a massa do corpo de prova em gramas<sup>(4)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TG e DSC das pastas de cimento sintetizadas são ilustradas na fig.1. A curva de TG da pasta padrão apresenta três principais perdas de massa: (a) evaporação da água fisicamente adsorvida, entre 50-120°C; (b) desidroxilação do  $\text{Ca(OH)}_2$ , entre 400 e 500 °C; (c) decomposição das fases carbonatos (tipicamente  $\text{CaCO}_3$ ), entre 500 e 650°C<sup>(4)</sup>. As pastas poliméricas apresentaram maiores perdas de massa do que a pasta padrão, devido à presença de componentes orgânicos. As perdas de massa entre 250 e 350°C nas pastas poliméricas sugerem a decomposição de componentes orgânicos da resina epóxi. As análises das curvas de DTG também sugeriram diferenças significantes na composição das pastas.



**Figura 1** – Curvas de TG (A) e DSC (B) das pastas de cimento após 30 dias de hidratação

Picos endotérmicos na pasta padrão, localizados por volta de 50-150°, bem como entre 400-500°C foram atribuídos a evaporação da água fisicamente adsorvida e a desidroxilação da portlandita. Por outro lado, as pastas poliméricas, apresentam um pico endotérmico localizado por volta de 350°C devido, provavelmente, a decomposição da estrutura orgânica da resina epóxi.

Os difratogramas de DRX das pastas são ilustrados na fig. 2. Para a pasta padrão verifica-se a formação de portlandita [ $\text{Ca(OH)}_2$ ] ( $2\theta = 18^\circ$  e  $47^\circ$ ), calcita [ $\text{CaCO}_3$ ] ( $2\theta = 29^\circ$  e  $47^\circ$ ), etringita [ET] ( $2\theta = 9^\circ$  e  $22^\circ$ ), alita [ $\text{C}_3\text{S}$ ] ( $2\theta = 29^\circ$ ,  $32^\circ$  e  $34^\circ$ ), fase aluminato [ $\text{C}_3\text{A}$ ] ( $2\theta = 47^\circ$ ), belita [ $\text{C}_2\text{S}$ ] e brownmillerita [ $\text{C}_4\text{AF}$ ] ( $2\theta = 32^\circ$  e  $34^\circ$ ), indicando que a hidratação da pasta não foi completa<sup>(43)</sup>. Para a pasta GY

identificam-se picos de etringita ( $2\theta = 9^\circ$ ),  $\text{CaCO}_3$  ( $2\theta = 29^\circ$ ),  $\text{C}_3\text{A}$  ( $2\theta = 33^\circ$ ),  $\text{C}_3\text{S}$  ( $2\theta = 29^\circ$  e  $32^\circ$ ),  $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$  ( $2\theta = 32^\circ$  e  $41^\circ$ ). Estes picos são característicos do cimento não hidratado. O pico de portlandita na região  $2\theta$  igual a  $18^\circ$  na pasta GY não foi observado. Isso ocorreu, provavelmente, porque a resina aumentou a coalescência entre as fases da pasta, inibindo o processo de hidratação<sup>(4)</sup>. Para as pastas PY-1 e PY-2 verificaram-se picos principais de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $2\theta = 18^\circ$ ,  $34^\circ$  e  $47^\circ$ ), etringita ( $2\theta = 9^\circ$  e  $22^\circ$ ),  $\text{CaCO}_3$  ( $2\theta = 47^\circ$ ), alita ( $2\theta = 29^\circ$ ,  $32^\circ$  e  $34^\circ$ ),  $\text{C}_3\text{A}$  ( $2\theta = 47^\circ$ ), belita [ $\text{C}_2\text{S}$ ] e brownmillerita [ $\text{C}_4\text{AF}$ ] ( $2\theta = 32^\circ$  e  $34^\circ$ ). A presença do pico intenso em  $29^\circ$  na pasta PY-1, correspondente à fase alita, sugere um menor grau de hidratação, já que o  $\text{C}_3\text{S}$  reage formando a portlandita. O mesmo não é observado na pasta PY-2 com apenas 10% de resina, o pico em  $29^\circ$  aparece com baixa intensidade semelhante à pasta padrão, sugerindo maior taxa de hidratação<sup>(4, 6)</sup>.

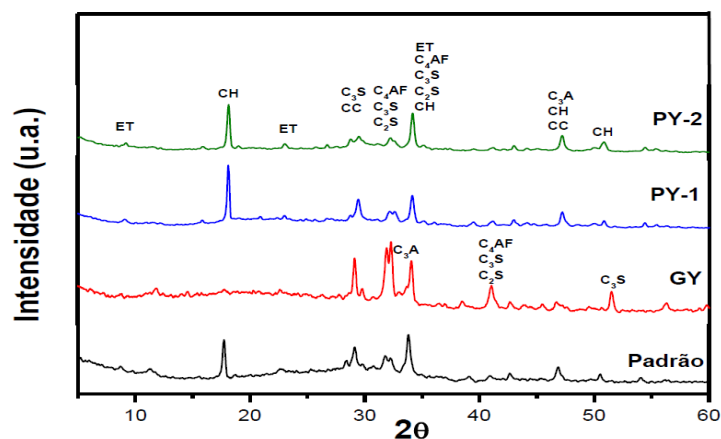
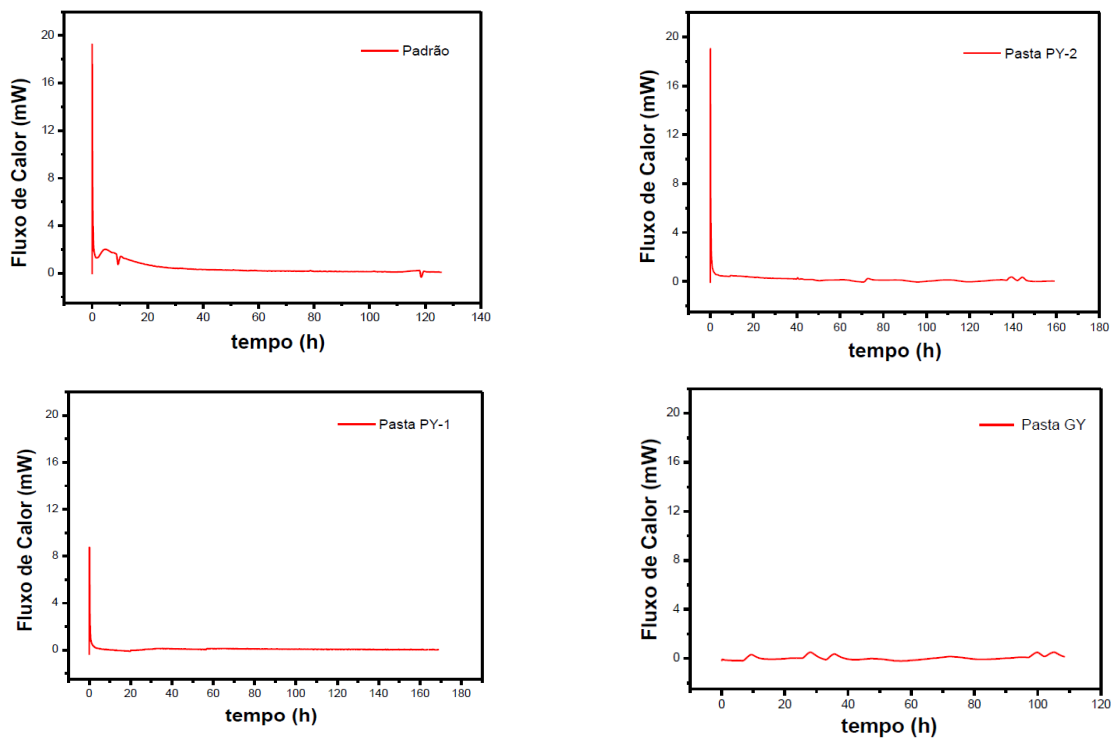


Figura 2 – Difratograma de Raios-X das pastas de cimento sintetizadas

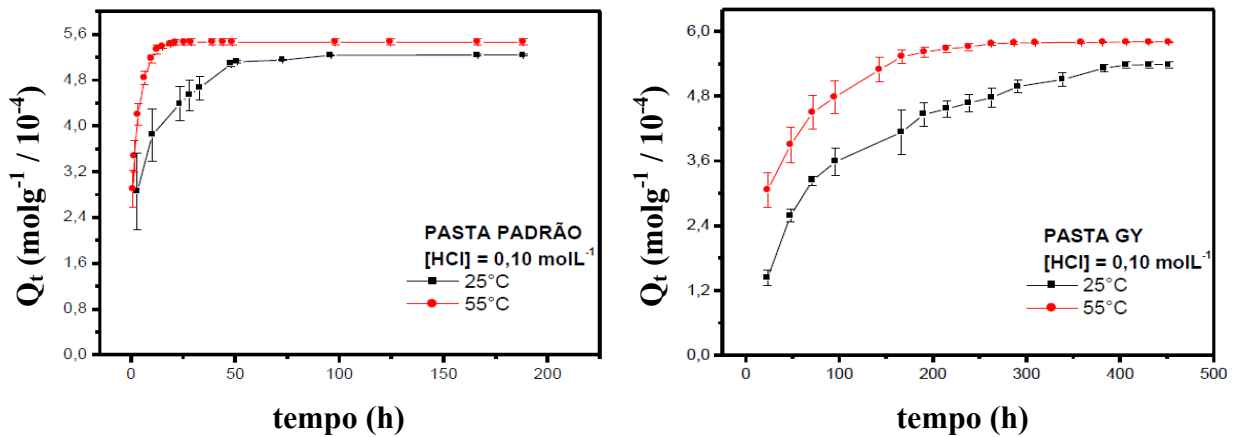
O calor de hidratação é um importante fator que afeta as características e o comportamento de pastas de cimento portland, o qual sofre alterações sobre o efeito da adição de aditivos. A fig. 3 ilustra a evolução do fluxo de calor das pastas de cimento em função do tempo de hidratação. O processo de hidratação da pasta padrão endurecida é mais exotérmico que as pastas poliméricas. Ao compararem-se as curvas das pastas PY-1 e PY-2, nota-se que com o aumento na porcentagem de resina na composição das pastas, ocorreu uma diminuição da exotermia no processo de hidratação. O fluxo de calor liberado na pasta GY nos primeiros instantes de interação com a água é praticamente nulo. Como a resina GY279 apresenta uma alta hidrofobicidade, ela irá promover uma inibição no processo de hidratação da pasta, no tempo investigado de 160 horas. Os resultados obtidos pela

análise calorimétrica sugerem que a adição do polímero retarda a taxa de hidratação do cimento portland modificado, diminuindo o valor do calor de hidratação em função da quantidade de polímero adicionado. Este fato, provavelmente, deve-se ao efeito do encapsulamento, provocado pelo envolvimento dos grãos de cimento não hidratados, pelo polímero, dificultando o contato, e conseqüentemente, a reação com a água <sup>(6)</sup>.



**Figura 3** – Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação das pastas de cimento.

A fig. 4 apresenta a quantidade de ácido que interagiu com as pastas padrão e GY, em função do tempo de contato, a 25 e 55°C. Ao compararem-se as isotermas observa-se que a padrão interage mais rapidamente com ácido do que a GY. O tempo em que a pasta padrão necessitou para atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 50 horas, na temperatura de 25 °C. Por outro lado, na pasta GY ocorreu em torno de 420 horas, nas mesmas condições de análise. Outra evidência desse processo é o formato das isotermas de interação. Na pasta padrão, em tempos muito pequenos, ocorre um aumento súbito da quantidade de ácido que interagiu, sugerindo uma alta afinidade desse material com o HCl, o que não ocorre com a pasta GY, e com menos intensidade nas pastas PY-1 e PY-2 (dados não mostrados).



**Figura 4** – Quantidade de ácido que interagiu com as pastas padrão e GY, em função do tempo de contato e da temperatura.

Apesar das amostras interagirem com quantidades relativamente próximas de ácido, o tempo que as pastas contendo resinas epóxi levam para entrar em equilíbrio é muito superior ao da pasta padrão <sup>(4)</sup>.

## CONCLUSÕES

As pastas de cimento aditivadas com resinas epóxi foram sintetizadas com sucesso. A técnica de calorimetria isotérmica foi útil na avaliação do processo de hidratação. Foi observado que o aumento do teor de resina na composição das pastas reduziu a taxa de hidratação e ocasionou uma menor formação de portlandita. Os resultados, em geral, sugeriram que as pastas poliméricas ofereceram maior resistência ao ataque ácido, ao serem comparadas com a pasta padrão, apresentando bons potenciais para serem utilizadas em ambientes hostis sujeitos ao ataque de agentes de natureza ácida.

## AGRADECIMENTOS

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZIVICA, V.; BAJZA, A. Acidic attack of cement based materials – a review. Part 1. Principle of acidic attack. **Constructions and Building Materials**, v.15, p. 331-340, 2001.
2. CESTARI, A.R. *et al.*. An oilwell cement slurry additivated with bisphenol diglycidil ether/isophoronediamine – Kinetic analysis and multivariate modelings at slurry/HCl interfaces. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 374-381, 2009.

3. JO, Y.K. Basic properties of epoxy cement mortars without hardened after outdoor exposure. **Construction and Building Materials**, v.22, p.911-920, 2008.
4. CESTARI, A.R. *et al.* Synthesis and characterization of epoxy-modified cement slurries-Kinetic data at hardened slurries/HCl interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.327, p. 267-274, 2008.
5. CESTARI, A.R. *et al.* Use of calorimetry to evaluate cement slurry resistance to the attack of acid solutions. **Thermochimica Acta**, v.419, p. 45-49, 2004.
6. GEORGESEU, M. *et al.* Thermoanalytical and infrared spectroscopy investigations of some mineral pastes containing organic polymers. **Cement Concrete Research**, v.32, p. 1269-1275, 2002.

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CEMENT SLURRIES ADDITIVATED WITH EPOXY RESINS – KINETICS, THERMODYNAMIC AND CALORIMETRIC ANALYSIS**

### **ABSTRACT**

Cement has been used in the world, presenting a wide versatility. However, due to its chemical nature, it is subject to several types of chemical damages, especially for agents of acidic nature. With the purpose of increase its life-time, new cement slurries have been modified with the addition of specific additives. The objective of this work is to modify cement slurries with epoxy resins, which promote higher resistance of those materials in relation to acid attacks. Three cement slurries were synthesized with epoxy resins and a standard slurries, which was composed by cement and water. After 30 days of hydration, the samples were characterized by XDR, FTIR and thermal analysis (TG and DSC). The hydration processes of the cement slurries were studied by heat-conduction microcalorimetry. A kinetic study of HCl interaction with the new slurries were performed by the batch methodology at 25, 35, 45 e 55°C. It was verified that the addition of the polymers delayed the processes of hydration of the slurries, decreasing the flow of heat released as a function of the amount of added resin and, increased the resistance of those slurries to the acid attack.

**Keywords:** Cement slurries, Epoxy resins, Microcalorimetry, Acid attack.