

## INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DAS TRANSIÇÕES DE FASE DO ALUMINATO DE CÁLCIO E SUAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS.

FAILI CINTIA TOMSEN VEIGA<sup>1</sup>; MÁRIO LÚCIO MOREIRA<sup>2</sup>; JOSÉ JURADO EGEA<sup>3</sup>; VÂNIA CALDAS DE SOUSA<sup>4</sup>; ELSON LONGO DA SILVA<sup>5</sup>; SERGIO DA SILVA CAVA<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – faili.cintia@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – mlucio3001@gmail.com

<sup>3</sup>Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Ilhas Canárias, Espanha – pepejuradoegea@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Materiais, Porto Alegre, RS, Brasil – vania.sousa@ufrgs.br

<sup>5</sup>Universidade Estadual Paulista, IQ-Araraquara, SP, Brasil – elson.liec@gmail.com

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – sergiocava@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia de materiais têm contribuído com extraordinários avanços e domínio da natureza, permitindo ao homem o conhecimento das propriedades fundamentais da matéria e do uso desta na tecnologia. Os materiais compostos do sistema binário cálcio-alumina ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ) desempenham papel muito importante nas aplicações refratárias (BRAULIO et. al., 2011), têm sido objeto de estudos com interesse em diversas aplicações, além das variações composicionais e suas diversas propriedades, tais como, óticas, elétricas, térmicas e mecânicas (LAZÁU, I.; PÂCURARIU, C; BÂBUTĂ, R. 2012). Nesse contexto, nos últimos anos, novas aplicações do aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) têm sido estudadas, como na área das biocerâmicas, sendo utilizado o CAC como um reparador em defeitos ósseos, podendo ainda ser utilizado em implantes e enxerto ósseo, visto que possui combinações de propriedades, tais como, físicas e mecânicas, bioativo e biocompatível. (KALITA et. al., 2002; BÜRGER, 2010).

Neste sentido, o presente trabalho estuda-se a preparação, caracterizar e aprimorar o estudo de síntese de pós de  $\text{C}_3\text{A}$  pelo método dos precursores poliméricos, com o intuito de se obter pós nanoparticulados em temperaturas compreendidas nas faixas de 700 - 1300°C e com a concentração de 70% de Ca e 30% de Al.

### 2. METODOLOGIA

Para a obtenção de pós monofásicos policristalinos e homogêneos de CAs foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, onde se destaca por sua simplicidade (CHOI; HONG, 2010). A solução foi embasamento na metodologia de Pechini original (PECHINI, 1967), que se baseia na formação de quelatos entre os cátions metálicos com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) dissolvidos em solução aquosa. O acréscimo do etileno glicol conduz à formação de um éster orgânico, seguido por polimerização.

Logo após foi realizado o tratamento térmico da resina polimérica altamente viscosa, em um forno tipo câmara em atmosfera oxidante para ser pré-calcinado, logo havendo a remoção total da água e de materiais orgânicos. Esta resina expandida foi retirada do béquer e desagregada manualmente com auxílio do graal e pistilo, para a obtenção de um pó com baixa granulometria e, assim formando o pó de partida (GAKI; PERRAKI; KAKALI, 2007; CAVA, 2003). Com esse pó de partida foi calcinado no mesmo forno anteriormente utilizado para obter as sínteses que serão investigadas nas temperaturas de: 700, 800, 900,

1000, 1100, 1200 e 1300°C. Desse modo resultou em um pó de cor branca chamado de pó precursor (CAVA, 2003).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de  $C_3A$  calcinados foram analisados por meio de difração de raios-X (DRX), visando acompanhar a formação e a identificação das fases cristalinas, além do início da cristalização do  $C_3A$ . A Figura 2a ilustra os difratogramas das amostras obtidas. Na temperatura de 700°C, o difratograma apresenta uma desordem estrutural, já em 800°C a amostra apresentou indícios de cristalização apresentando um pico agudo próprio da fase do  $C_3A$ . Logo, o início da cristalização do material foi identificado e ainda nas próximas temperaturas a evidência da ocorrência de picos adicionais da fase e também os picos da fase secundária (LAZÁU, I.; PÁCURARIU, C; BĂBUTĂ, R, 2011).

À proporção que se aumentaram as temperaturas até 1300°C foi observado o desaparecimento de vários picos e os picos das fases existentes ficaram mais agudos, comprovando que pó se tornou monofásico na temperatura de 1000°C.

Com os espectros de micro-Raman foi possível determinar a estrutura molecular das amostras de  $C_3A$ , conforme ilustrado na Figura 2b, as bandas dos picos em  $\sim 250$  e  $\sim 710$   $cm^{-1}$  ocorreram devido a estrutura Ca-O, já nas bandas  $\sim 500$  e  $\sim 760$   $cm^{-1}$  são nítidas e mais fortes o que corresponde a estrutura simétrica Al-O. Enquanto que em  $\sim 350$ ,  $\sim 600$  e  $\sim 860$   $cm^{-1}$  surgem bandas fracas de correspondentes à vibração degenerada do oxigênio nas temperaturas entre 900 até 1300°C (MARTÍN ; CARRASCO; RAMÍREZ, 2013).

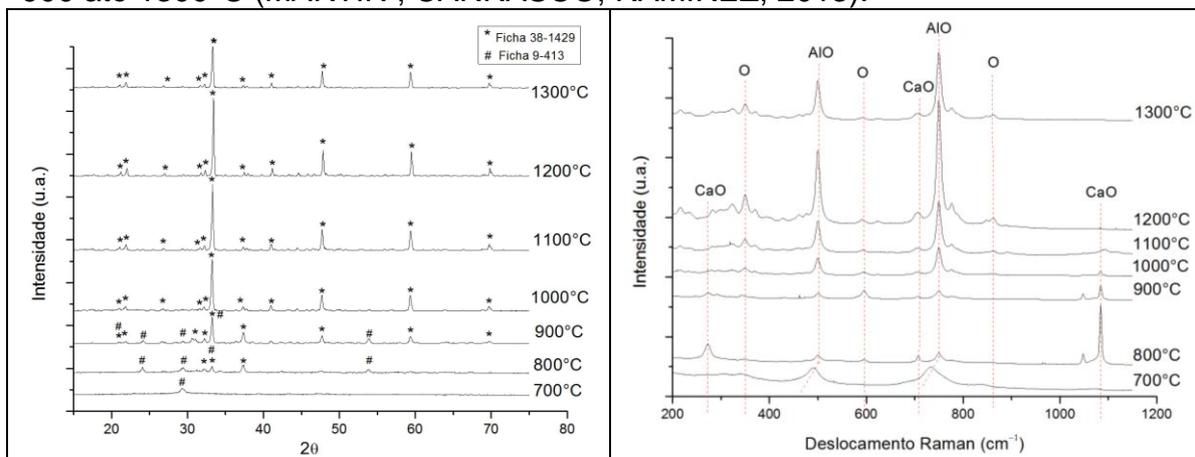


Figura 2 – (a) Difratogramas dos precursores de pós de  $C_3A$  calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C. As fichas 38-1429 e 9-413 representam diferentes formas alotrópicas de  $Ca_3Al_2O_6$  e  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ . (b) Espectros de micro-Raman dos precursores de pós de  $C_3A$  calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C

A partir dos espectros pode-se concluir que o Ca-O (carbonato de cálcio) possui um elevado raio atômico de 180°, então ele foi o primeiro a se organizar na rede cristalina, esse processo ocorreu com uma temperatura de 800°C, e nas temperaturas de 900°C e 1000°C ocorreu com uma menor intensidade (MARTÍN ; CARRASCO; RAMÍREZ, 2013). Conclui-se que para formar as fases o cálcio foi o primeiro na concentração a se organizar nas redes cristalinas, depois o alumínio e por último os oxigênios.

A análise de microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a morfologia dos grãos e as características destes aglomerados. Na Figura 3 mostra as micrografias em temperatura de 800°C e 1200°C.

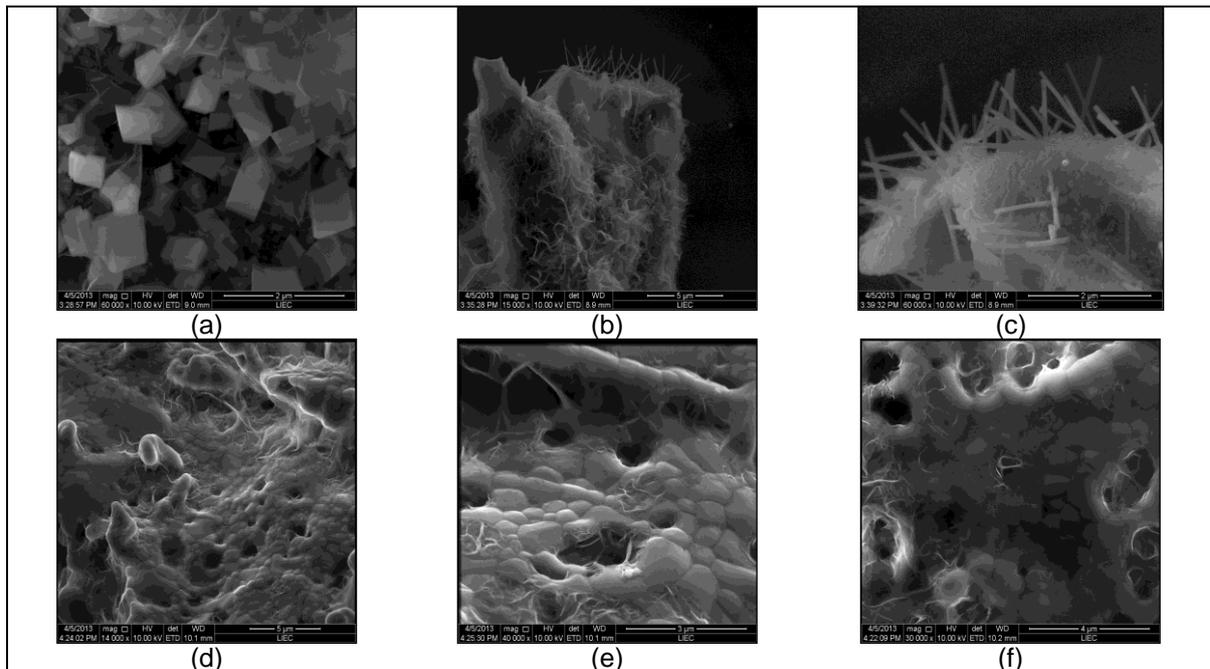


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de  $C_3A$  a temperatura de  $800^{\circ}C$  e  $1200^{\circ}C$  (a) Micrografia da amostra de  $800^{\circ}C$  com ampliação de 60.000X; (b) Micrografia da amostra de  $800^{\circ}C$  com ampliação de 15.000X; (c) Micrografia da amostra de  $800^{\circ}C$  com ampliação de 60.000X; (d) Micrografia da amostra de  $800^{\circ}C$  com ampliação de 14.000X; (e) Micrografia da amostra de  $1200^{\circ}C$  com ampliação de 40.000X; (f) Micrografia da amostra de  $1200^{\circ}C$  com ampliação de 30.000X;

As amostras apresentam características muito semelhantes, podendo assim verificar a evolução da morfologia através das imagens nas temperaturas de  $800^{\circ}C$  e  $1200^{\circ}C$ . Na temperatura de  $800^{\circ}C$  percebe-se a presença de nítida de várias morfologias na mesma amostra, entre elas: formas de cubos, agulhas de estringite, folhas e alguns grãos se formando. Sendo que, na temperatura de  $1200^{\circ}C$  as imagens indicam a formação completa dos grãos no material e sua disposição é mais compacta se comparada com as imagens obtidas a temperatura de  $800^{\circ}C$ , sendo uma formação de estrutura de forma regular, com arranjo estrutural bem definido, confirmando a proporcionalidade com o aumento da temperatura do tratamento térmico (ZAWRAH; KHALIL, 2007).

Foram obtidas imagens por meio de microscopia eletrônica de transmissão nas temperaturas de  $800^{\circ}C$  e  $1200^{\circ}C$ , de modo que a Figura 3a permitiu calcular o tamanho da partícula  $\sim 60nm$ , além disso, nas Figuras 3c,3d mostram que não houve crescimento do tamanho de partícula devido ao formato e também às diversas sobreposições de partículas (ZAWRAH; KHALIL, 2007).

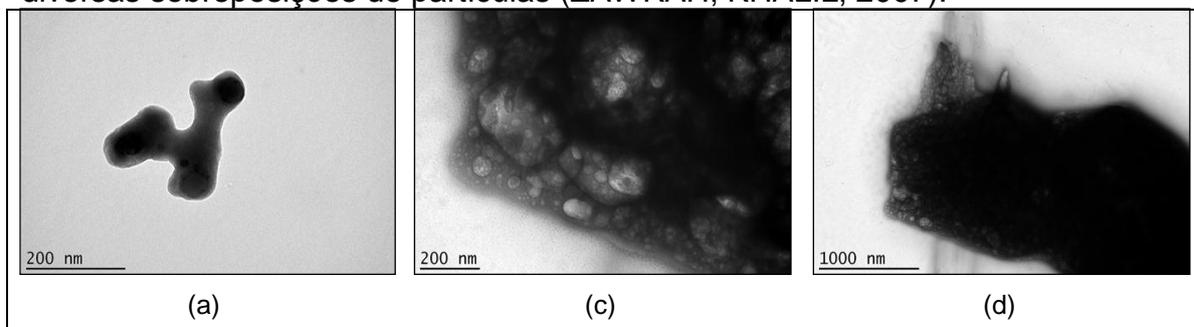


Figura 4 - MET das nanopartículas de  $C_3A$  e  $1200^{\circ}C$  (a) com ampliação de 200 nm a temperatura de  $800^{\circ}C$ ; (b) com ampliação de 200 nm a temperatura de  $1200^{\circ}C$ ; (c) com ampliação de 1000 nm a temperatura de  $1200^{\circ}C$ .

Na Figura 3c e 3d pode-se observar os indícios da possibilidade do início do processo de fusão do material, visto que a 1200°C, temperatura próxima ao ponto de fusão, ou seja, ponto eutético do material conforme o diagrama binário de equilíbrio de fases para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , comprovando que através da metodologia de síntese dos precursores poliméricos, a temperatura de fusão pode ser antecipada (ZAWRAH; KHALIL, 2007).

#### 4. CONCLUSÕES

O processo precursores poliméricos para obtenção de pós  $\text{C}_3\text{A}$  aluminatos de cálcio com o intuito de se obter pós nanoparticulados em temperaturas compreendidas nas faixas de 700 - 1300°C mostrou resultados satisfatórios em relação às propriedades analisadas. Neste sentido, com esse método dos precursores poliméricos as partículas tornam-se mais homogêneas, desse modo, a síntese dos CAs podem ser obtidos em temperaturas mais baixas, resultando em pós monofásicos de alta pureza.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRAULIO, M. et al. Spinel-containing alumina-based refractory castables. **Ceramics International**, Elsevier, v. 37, n. 6, p. 1705–1724, 2011.
- BÜRGER, C. P. **Cimento de Aluminato de Cálcio - Uso em defeitos ósseos induzidos em fêmures de coelhos (*Oryctolagus cuniculus*)**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2010.
- CAVA, S. **Síntese de pigmentos nanométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com cobalto e cromo**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química. São Carlos, 2003.
- CHOI, S.; HONG, S. Size and morphology control by planetary ball milling in  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$  phosphors prepared by pechini method and their luminescence properties. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v.171, n.1, p.69-72, 2010.
- GAKI, A.; PERRAKI, T.; KAKALI, G. Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 1785–1789, 2007.
- KALITA, S. et al. Porous calcium aluminate ceramics for bone-graft applications. **Journal of materials research**, Cambridge Univ Press, v. 17, n. 12, p. 3042-3049, 2002.
- LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. The thermal behavior of some polymeric precursors used in  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  synthesis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, p. 1-6, 2012.
- LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. The use of thermal analysis in the study of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  formation by the polymeric precursor method. **J Therm Anal Calorim**. v.1, n. 1, p. 105: 427– 434, 2011.
- MARTÍN, D.Torréns; CARRASCO, L.Fernández; RAMÍREZ, S.Martínez. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy. **Cement and Concrete Research**. v.47, p. 43-50, 2013.
- PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U. S. PATENT, 3.330.0.67, 1967.
- ZAWRAH, M.F.; KHALIL, N.M. Synthesis and characterization of calcium aluminate nanoceramics for new applications. **Ceramics International**. v. 33 p.1419-1425, 2007.