

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINATO DE TRICÁLCIO PURO E DOPADO COM 1% DE PRATA OBTIDA VIA MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.

PATRICIA RODRIGUES<sup>1</sup>, FAILI CINTIA TOMSEN VEIGA<sup>2</sup>; FABIANO VIERIA<sup>3</sup>  
MÁRIO LÚCIO MOREIRA<sup>4</sup>; CESAR HENRIQUE ZANCHI<sup>5</sup>, SERGIO DA SILVA  
CAVA<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil - ati\_jg@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas e Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Materiais, Porto Alegre, RS, Brasil – faili.cintia@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Norte do Paraná, Londrina, SC, Brasil - fabiano.vieira@ifpr.edu.br

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – mlucio3001@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Odontologia Restauradora, Faculdade de Odontologia, Pelotas, RS, Brasil – chzanchi@gmail.com

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

### 1. INTRODUÇÃO

Os materiais compostos do sistema binário cálcia-alumina(CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) desempenham papel muito importante em diversas aplicações (BRAULIO et. al., 2011). Atento a essa questão, os aluminatos de cálcio (CAs), onde C refere-se à CaO (óxido de cálcio) e A representa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina), têm sido objeto de estudos com interesse em diversas aplicações, além das variações de dopagens, destacam algumas propriedades, tais como, óticas, elétricas, térmicas e mecânicas (LAZÁU, I.; PÁCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. 2012). Dentre essas diversas propriedades, destaca-se que são quimicamente inertes em ambientes rigorosos, portanto, os CAs são utilizados no campo da cerâmica avançada (YANG et. al., 2012), além da resistência mecânica em temperatura ambiente em fases com excelente capacidade de hidratação (MERCURY et. al. 2004).

Nos últimos anos, novas aplicações do C<sub>3</sub>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). Outras aplicações na área de saúde são o desenvolvimento de materiais odontológicos, como cimento endodôntico (LINHARES, et al., 2013).

Neste sentido, este projeto tem como objetivo um novo material a base de cimento de aluminato de cálcio vem sendo estudado, para tanto tem por finalidade a sínteses dos aluminatos de cálcio e caracterizar, além do estudo de síntese dos pós de C<sub>3</sub>A com fase pura e dopados com prata, assim apresentar um estudo comparativo entre as sínteses e resultados. Com o intuito de se obter pós nanoparticulados em temperaturas compreendidas nas faixas de 800-1200°C.

### 2. METODOLOGIA

Para a obtenção de pós monofásicos policristalinos e homogêneos de CAs dopados com Ag foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, onde se destaca por sua simplicidade. A solução foi embasamento na metodologia dos precursores poliméricos, 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. Com esse pó de partida foi calcinado no mesmo forno anteriormente utilizado para obter as sínteses que serão investigadas nas temperaturas de: 800-1200°C. Desse modo resultou em um pó de cor branca.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de C<sub>3</sub>A 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<sub>3</sub>A. 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<sub>3</sub>A. 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. 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<sub>3</sub>A, conforme ilustrado na Figura 2b, as bandas dos picos em ~250 e ~710 cm<sup>-1</sup> ocorreram devido a estrutura Ca-O, já nas bandas ~500 e ~760 cm<sup>-1</sup> são nítidas e mais fortes o que corresponde a estrutura simétrica Al-O. Enquanto que em ~350, ~600 e ~860 cm<sup>-1</sup> surgem bandas fracas de correspondentes à vibração degenerada do oxigênio nas temperaturas entre 900 até 1300°C.

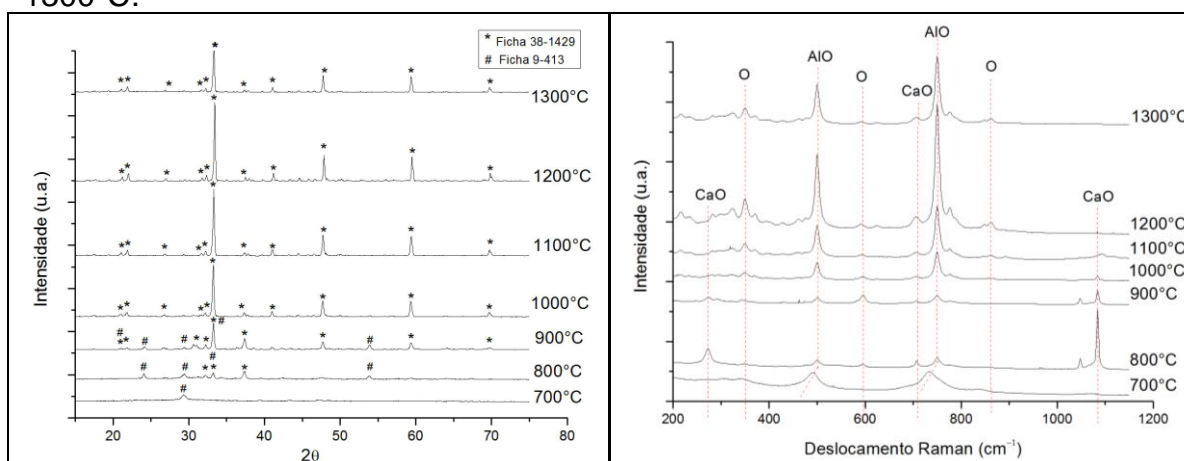


Figura 2 – (a) Difratogramas dos precursores de pós de C<sub>3</sub>A calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C. As fichas 38-1429 e 9-413 representam diferentes formas alotrópicas de Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>. (b) Espectros de micro-Raman dos precursores de pós de C<sub>3</sub>A 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. 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.

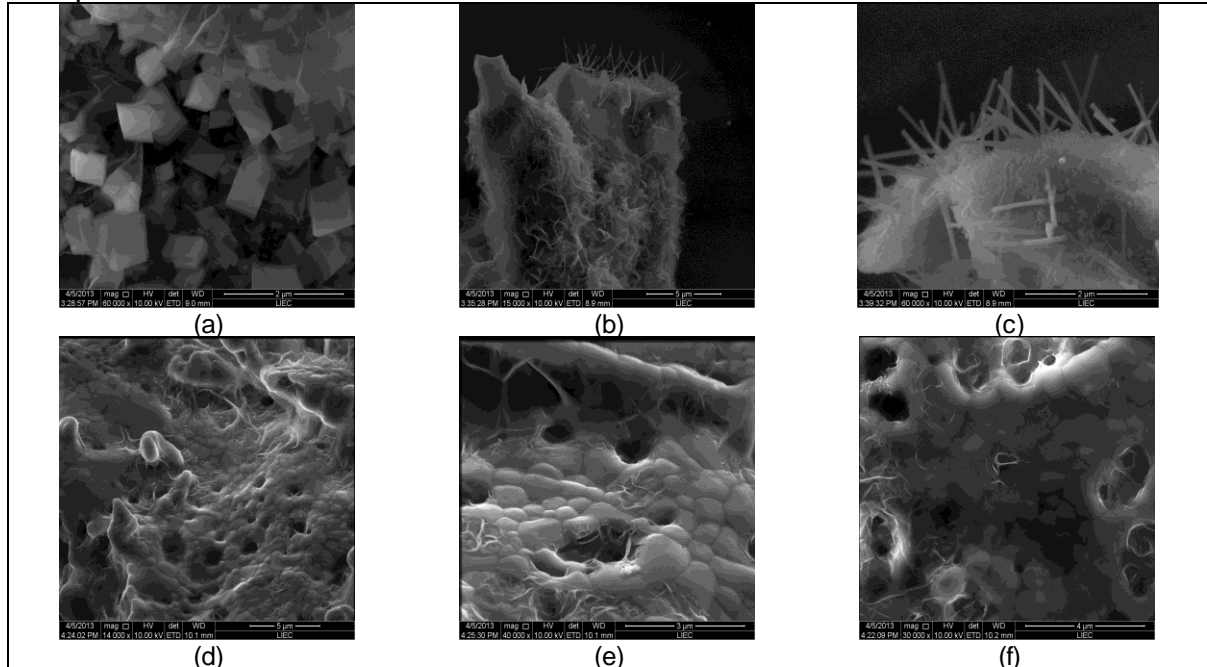


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de C<sub>3</sub>A a temperatura de 800°C e 1200°C (a) Micrografia da amostra de 800°C com ampliação de 60.000X; (b) Micrografia da amostra de 800°C com ampliação de 15.000X; (c) Micrografia da amostra de 800°C com ampliação de 60.000X; (d) Micrografia da amostra de 800°C com ampliação de 14.000X; (e) Micrografia da amostra de 1200°C com ampliação de 40.000X; (f) Micrografia da amostra de 1200°C com ampliação de 30.000X;

As amostras apresentam características muito semelhantes, podendo analisar a evolução da morfologia através das imagens nas temperaturas de 800°C e 1200°C. Na temperatura de 800°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°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°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.

Foram obtidas imagens por meio de microscopia eletrônica de transmissão nas temperaturas de 800°C e 1200°C, de modo que a Figura 3a permitiu calcular o tamanho da partícula~ 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.

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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, comprovando que através da metodologia de síntese dos precursores poliméricos, a temperatura de fusão pode ser antecipada.

As amostras dopadas com Ag estão sendo analisadas, estando em espera de resultados.

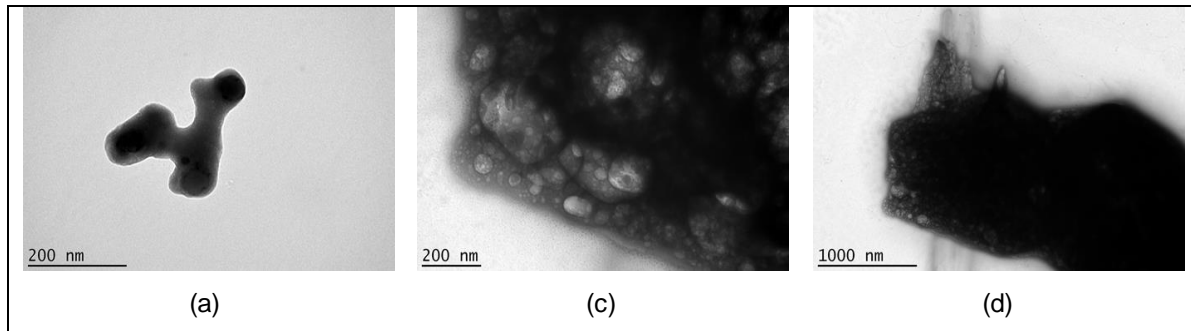


Figura 4 - MET das nanoparticulas de C<sub>3</sub>A e 1200 (a) com ampliação de 200 nm a temperatura de 800°C; (b) com ampliação de 200 nm a temperatura de 1200°C; (c) com ampliação de 1000 nm a temperatura de 1200°C.

#### 4. CONCLUSÕES

O processo precusores poliméricos para obtenção de pós C<sub>3</sub>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 precusores poliméricos as partículas tornam-se mais homogêneos, desse modo, a síntese dos CAs podem ser obtidos em temperaturas mais baixas, resultando em pós monofásicos de alta pureza. Os resultados das amostras dopadas estão em andamento.

#### 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.
- 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 CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthesis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, p. 1-6, 2012.
- LINHARES, G. S. et al. Evaluation of pH and Calcium Ion Release of a Dual-cure Bisphenol A Ethoxylate Dimethacrylate/Mineral Trioxide Aggregate–based Root-end Filling Material, **JOE**. v. 39, n.12, 2013.
- MERCURY, J.M. Rivas et al. The synthesis mechanism of Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> from soft mechanochemically activated precursors studied by time-resolved neutron diffraction up to 1000°C. **Journal of solid state chemistry**, Elsevier, v.177, n.1, p.866-874, 2004.
- YANG, J. et al. Solid particle impact erosion of alumina-based refractories at elevated temperatures. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 32, n. 2, p. 283–289, 2012.