

## ALUMINATO DE CÁLCIO NA FASE PURA $C_{12}A_7$ VIA MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ANÁLISE DA DENSIDADE E RETRATÇÃO

THAYSSA HERPET CABRAL<sup>1</sup>; FAILI CINTIA TOMSEN VEIGA<sup>2</sup>; FLÁVIO JOSÉ  
TOMSEN VEIGA<sup>3</sup>; MÁRIO LÚCIO MOREIRA<sup>4</sup>; SERGIO DA SILVA CAVA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – [thayssahc@gmail.com](mailto:thayssahc@gmail.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](mailto:faili.cintia@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – [fflavio.v@hotmail.com](mailto:fflavio.v@hotmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – [mlucio3001@gmail.com](mailto:mlucio3001@gmail.com)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – [sergiocava@gmail.com](mailto:sergiocava@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

Os materiais compostos do sistema binário cálcia-alumina ( $CaO-Al_2O_3$ ) 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  $Al_2O_3$  (alumina), têm sido objeto de estudos com interesse em diversas aplicações, destacam algumas propriedades, tais como, ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas. (LAZÁU *et al*, 2012).

O  $C_{12}A_7$  ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ), de nome mineral mayenita é um constituinte minoritário nos cimentos de aluminatos de cálcio utilizados na tecnologia de refratários não conformados (*castables*) (BARTL *et al*, 1970). O  $O_{12}CaO_7Al_2O_3$  ( $C_{12}A_7$ ) é usado como um isolante elétrico natural, recentemente alcançou o status de um material avançado por sua vasta gama e como potenciais aplicações tecnológicas e assim recebendo especial atenção dos pesquisadores, devido a sua estrutura única. Tais características tornam o  $C_{12}A_7$  muito atraente como um material ativo eletrônico, e na fabricação de filmes de alta qualidade (MIYAKAWA, 2010 e INOUE, 2014).

Existem várias técnicas de síntese desenvolvidas para obter os aluminatos de cálcio com tamanho de partículas controladas, por exemplo, as sínteses: estado sólido, hidrotermal (RUSZAK, 2011), reação de combustão (McMILLAN, *et al* 1983) e o método de precursores poliméricos (RUSZAK, 2011), (GAKI *et al*, 2007) e (RAAB *et al*, 2011). A síntese da fase da mayenita em uma fase pura é muito difícil, pois apresenta como inconvenientes a presença de fases secundárias e terciárias (RUSZAK, 2011). A Sinterização por meio do método dos precursores poliméricos para a síntese de  $C_{12}A_7$ , é utilizados para a obtenção de pós monofásicos policristalinos e homogêneos, devido o valor econômico e melhoria das propriedades dos materiais (RUSZAK, 2011).

Para tanto o objetivo desde presente estudo foi realizar síntese do aluminato de cálcio em fase pura ( $C_{12}A_7$ ) em pós nanoparticulados e caracterizar estruturalmente, visando verificar a densidade teórica e aparente, além de medir a absorção de água e retração linear do material sinterizados em diferentes fornos: microondas e mufla a ar em distintas temperaturas.

### 2. METODOLOGIA

O Aluminato tricálcio foi sintetizado pelo método químico dos precursores poliméricos, chamado de Pechini (PECHINI, 1967). A síntese compreende a

mistura na proporção molar 3:1 e como agente complexação o ácido cítrico e como agente de poliesterificação etileno glicol.

Os sais de nitratos de Ca e Al foram dissolvidos em água destilada, além do ácido cítrico, esta mistura foi magneticamente agitada até que uma solução límpida foi obtida e em seguida, adicionou-se etileno glicol, correspondente a um molar proporção de ácido cítrico: etileno-glicol, 70:30. A solução final foi agitada a 70°C, 8h, até a formação de uma resina polimérica sólida ou gel viscoso de cor amarela transparente.

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: 700 - 1300°C. Desse modo resultou em um pó de cor branca chamado de pó precursor.

Após tratamento térmico, o pó resultante da temperatura de 1200°C foi conformado por prensagem uniaxial, pois o pó apresenta uma fases secundarias, nas pressões compreendidas entre 3 ton. na forma de discos medindo 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Nesta etapa, foi acrescentado etileno glicol como agente plastificante. As amostras conformadas foram submetidas à sinterização em um forno micro-ondas e forno tipo mufla, em diferentes temperaturas, visto que a esta temperatura ocorre à sinterização total e a densificação da amostra antes da fusão do material, durante 2 horas e com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós sintetizados calcinados foram analisados na Figura 1 por DRX.

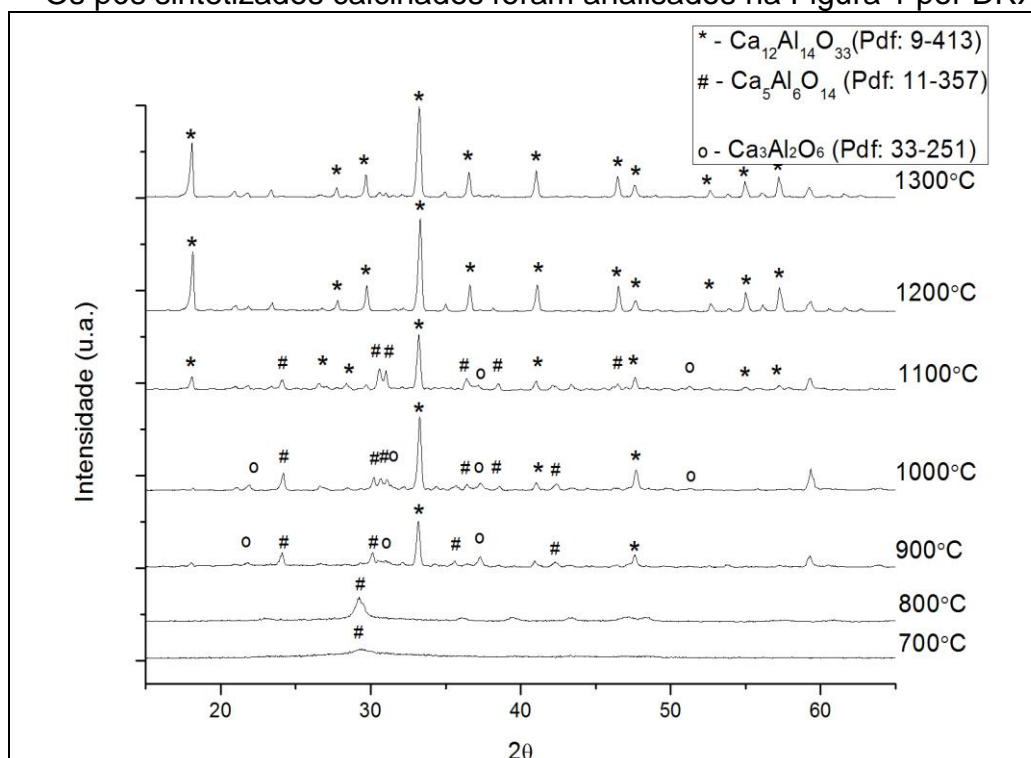


Figura 1 – (a) Difratogramas dos precursores de pós de  $C_{12}A_7$  calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C.

A difração de raios X (DRX) visa acompanhar a formação e a identificação das fases cristalinas, as amostras obtidas de  $\text{Ca}_{12}\text{A}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ),  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  ( $\text{C}_5\text{A}_3$ ) e  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ). Na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , o DRX apresenta uma desordem estrutural, apresentado um pico da fase  $\text{C}_5\text{A}_3$ , já em  $900^\circ\text{C}$  a amostra apresentou indícios de cristalização, porém muito fracos.

Logo na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , o início da cristalização do material foi identificado, pois apresenta a ocorrência de vários picos das fases  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_5\text{A}_3$  e  $\text{C}_3\text{A}$ , todos juntos com fases secundárias. À medida que aumenta a temperatura para  $1100^\circ\text{C}$ , fases secundárias de  $\text{C}_5\text{A}_3$  e  $\text{C}_3\text{A}$  desaparecem. No entanto, nas temperaturas de  $1200^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  estas fazem tendem a ser eliminadas obtendo-se um material monofásico a  $1200^\circ\text{C}$ .

A análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 2) dos pós de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  calcinados nas temperaturas de  $800$  e  $1200^\circ\text{C}$  permitiu observar a formação de partículas nanométricas aglomeradas, obtendo-se aglomerados de aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$ .

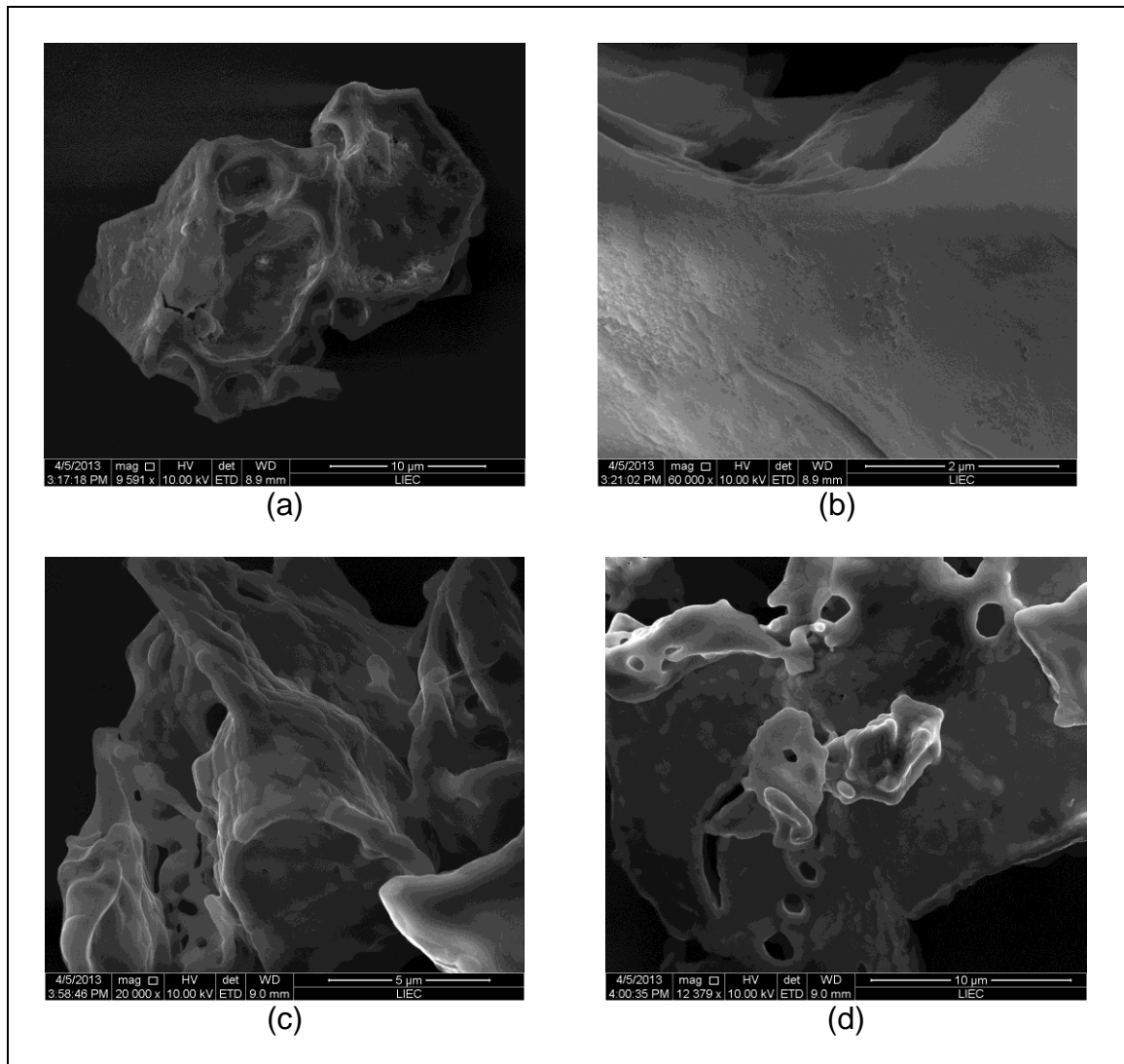


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  a temperatura de  $800^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  (a) Micrografia da amostra de  $800^\circ\text{C}$  com ampliação de  $9.591\times$ ; (b) Micrografia da amostra de  $800^\circ\text{C}$  com ampliação de  $60.000\times$ ; (c) Micrografia da amostra de  $1200^\circ\text{C}$  com ampliação de  $20.000\times$ ; (d) Micrografia da amostra de  $1200^\circ\text{C}$  com ampliação de  $10.000\times$ ;

As amostras conformadas em pastilhas sinterizadas em diferentes fornos serão usadas para verificar a densidade teórica e aparente, além de medir a absorção de água e retração linear do material sinterizado em diferentes fornos: microondas e mufla a ar em distintas temperaturas, estas análises estão em andamento.

#### 4. CONCLUSÕES

O processo de síntese denominado precursores poliméricos possibilitou a obtenção de pós de aluminatos de cálcio,  $C_{12}A_7$ , monofásico após tratamento térmico a 1200°C.

Também observa-se a formação de pós nanoparticulados em temperaturas compreendidas nas faixas de 700 - 1300°C. Neste sentido, com esse método dos precursores poliméricos, a síntese dos CAs pode ser realizada em temperaturas mais baixas, resultando em pós monofásicos de alta pureza.

A análise de microscopia eletrônica de varredura dos pós de  $C_{12}A_7$  calcinados nas temperaturas de 800 e 1200°C permitiu observar a formação de partículas nanométricas aglomeradas. As análises da densidade teórica e aparente, além de medir a absorção de água e retração linear do material, estão em andamento.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARTL, H.; SHELLER, T. Zur Struktur des  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ . **Neues Jahrb Mineral Monatsh**, v. 35, p. 546-551, 1970.

BRAULIO, M. et al. Spinel-containing alumina-based refractory castables. **Ceramics International, Elsevier**, v. 37, n. 6, p. 1705–1724, 2011.

INOUE, Yasunori. Highly Dispersed Ru on Electride  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]_{4+}(e^-)_4$  as a Catalyst for Ammonia Synthesis. **ACS Catal.** 4, 674–680, 2014.

LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. The thermal behavior of some polymeric precursors used in  $CaAl_{12}O_{19}$  synthesis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Springer**, p. 1-6, 2012.

MIYAKAWA, Masashi. Fabrication and electron transport properties of epitaxial films of electron-doped  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  and  $12SrO \cdot 7Al_2O_3$ . **Journal of Solid State Chemistry** 183, 385–391, 2010.

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.

RUSZAK, M. The role of intermediate calcium aluminate phases in solid state synthesis of mayenite ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ), **Functional Materials Letters**, 4, 2, 183–186, 2011.