

Evolução óptica e estrutural de óxido tricálcio (C₃A)

TATIANE MANKE DA ROCHA¹; SÉRGIO CAVA²; PEDRO LOVATO JARDIM²;
CRISTIANE WIENKE RAUBACH²; MÁRIO LÚCIO MOREIRA³

¹Nome Universidade Federal de Pelotas– tatianemanke@hotmail.com

^{2,3}Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O principal componente do cimento Portland é o clínquer, composto por aluminatos de cálcio (CAs), argila e dentre outros elementos (FARIAS, 2002). Os CAs são materiais que possuem mais de uma fase na sua composição, mudando assim as propriedades físicas e químicas. Uma das fases presentes é o aluminato tricálcio (C₃A), sendo a fase mais reativa dentre os aluminatos, reagindo instantaneamente com a água, apresentando rápido endurecimento. Além de ser utilizado como clínquer, o C₃A um particulado muito fino, e vem sendo muito estudado como base para aplicações em biomateriais, odontologia e campos ortopédicos (POMPEU, 2013; PARREIRA, 2016).

Devido ao baixo custo, por ser um material ecológico e por ser estável, os CAs são utilizados com outros elementos para criar materiais com características únicas, um exemplo disso é o dopagem do aluminato de cálcio com íons de terras raras, como o európio (Eu), originando um caráter luminescente neste material, e assim sendo um candidato promissor para futuras aplicações como marcador térmico, devido a ativação de sua luminescência termicamente (PARK, 2008).

Apesar dos estudos realizados com este composto, na literatura há uma carência em análises microestruturais para o C₃A, havendo uma necessidade em saber o que ocorre quando uma variação nas proporções do nitrato de alumínio e de nitrato de cálcio com diferentes temperaturas de calcinação é implementada. Partindo deste fato, as nossas amostras de C₃A foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos, na forma de um pó nanoparticulado, sendo caracterizado pelas análises de Difração de Raios-X.

Foi comprovada que as amostras possuem a presença do C₃A e de outras fases secundárias como a mayenita (STRANDBAKKE, 2017), além da presença de materiais orgânicos característicos do processo de obtenção dos pós. Entretanto, a expectroscopia Raman nos mostra que há mudanças vibracionais muito interessantes tanto em função da concentração de cálcio e alumínio quanto em relação as temperaturas o que pode ser visualizado na espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível Uv-visível a presença do óxido de alumínio (AlO). Pela falta de respostas na literatura, ainda não foi possível identificar todas as vibrações presentes em nossas espectroscopias micro – Raman, indicando que ainda há muito o que se pesquisar e descobrir sobre este composto que atrai a atenção em diversas áreas.

2. METODOLOGIA

As amostras dos pós nanoparticulados de C₃A foram preparadas em 2013, por uma aluna de mestrado do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFPel (PPGCEM) (VEIGA, 2013), as quais não foram utilizadas em sua pesquisa de dissertação.

As amostras foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos. Este método tem sido objeto de inúmeros estudos devido ao menor custo para sua obtenção, partículas de tamanho nanométrico e forma aproximadamente esférica podendo potencializar suas propriedades. Neste trabalho foram utilizados sais de nitratos de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e sais de nitratos de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) (40%, 50% e 60% mol de nitrato de alumínio e 60%, 50% e 40% mol de nitrato de cálcio, respectivamente) como fonte de metais (precursores), mais um ácido cítrico que produz um citrato, onde os íons metálicos são imobilizados em uma rede de poliéster rígida, reduzindo o desmembramento durante o processamento. Após é adicionado o etileno glicol produzindo a formação de um éster orgânico, seguido por uma polimerização, após isso é colocado para ser calcinado nas temperaturas de 800°C, 1000°C e 1200°C, obtendo assim as nove amostras dos pós de CAs (CAVA, 2003).

Para as nove amostras foram feitas duas caracterizações, raios-X, espectroscopia Raman e espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível (Uv-visível). As difrações de raios-X foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), a espectroscopia raman foi feita no Laboratório Nacional de Luz Sincrotrom (LNLS) em Campinas e o Uv-visível foi realizada nos laboratórios de espectroscopia laser e óptica de filmes pelo Grupo Laser Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS campos do Vale).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelas difrações é possível constatar as diferenças dadas pela variação da temperatura e das proporção dos nitratos de cálcio e de alumínio. Há uma grande mudança para cada difração, onde algumas apresentam mais picos de difração que as outras, indicando uma mudança nítida de estrutura. Além disso, nota-se para todas as amostras que ocorre uma elevação de “background” no inicio dos difratogramas, devido a espalhamentos de baixo ângulo.

Podemos perceber que na temperatura de 800°C começam a surgir alguns picos, mostrando o inicio da cristalização do material. Estes picos são identificados como alguns compostos orgânicos como a fase monocarboaluminate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CH}_{11}$) (BLACK, 2006) encontrada nitidamente em $2\theta \sim 12^\circ$, devido a temperatura de calcinação ainda ser baixa, mas, a associamos à existência de picos agudos próprios da fase do aluminato de cálcio e da fase da mayenita C_{12}A_7 (STRANDBAKKE, 2017). Podemos ver no difratograma da Figura 1 que pertence a proporção de 40% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 60% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que a medida que se aumenta as temperaturas, de 800°C até 1200°C, é observado o aparecimento de vários picos de difração, os quais pertencem a fase do CA, tornando-se mais agudos e com maior quantidade com o aumento da temperatura, correspondente ao aluminato tricálcio (C_3A).

Com a espectroscopia Raman foi comprovada pelas vibrações que correspondem ao CaO e CaCO_3 , comprovando assim que o nosso material possui a fase C_3A , devido ao consumo do cálcio e formação do C_3A . A partir dos espectros pode-se concluir que o CaO (carbonato de cálcio) possui uma elevada angulação 180°, sendo o primeiro a se organizar na rede cristalina, ocorrendo este processo na temperatura de 800°C e 1000°C, mas na temperatura de 1200°C observamos apenas um leve ondulação no espectro, sendo o cálcio o primeiro elemento a se organizar nas redes cristalinas depois o alumínio e por último os oxigênios.

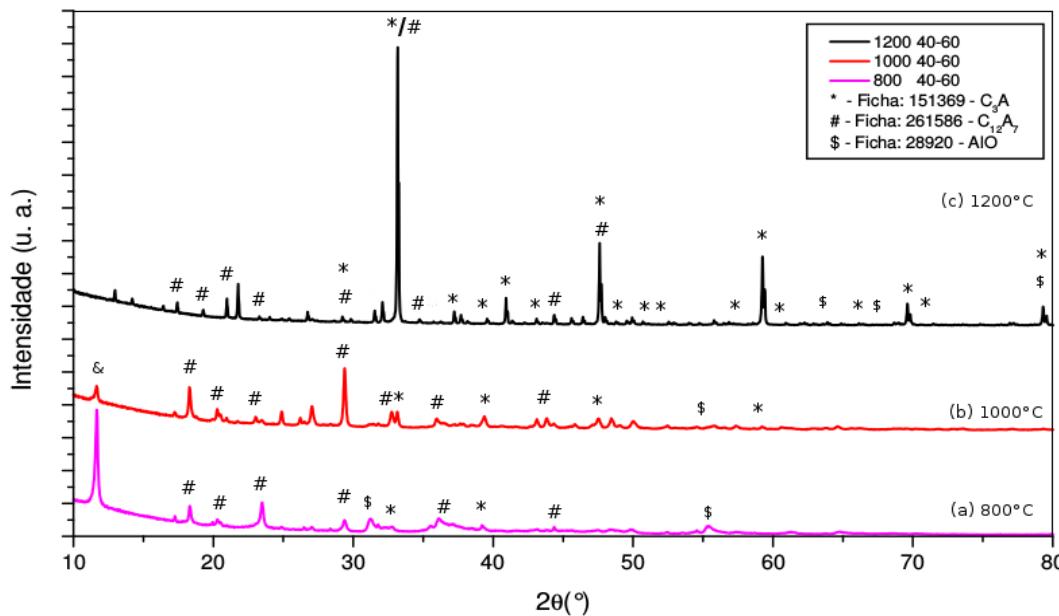


Figura 1: Difratograma da amostra na proporção de 40% de Al(NO₃)₃ e 60% de Ca(NO₃)₂, para as temperaturas de a) 800°C, b) 1000°C e c) 1200°C.

Os valores dos bandgaps foram obtidos a partir do coeficiente de absorção pela técnica gráfica de Woodd Tauc, obtidas por uma extrapolação linear de uma reta até o eixo de energia, onde o ponto em que a reta cruza o eixo de energia resulta no valor do band gap das amostras de C₃A. Pelas análises dos espectros UV podemos observar nas temperaturas de 800°C e 1000°C a presença de um gap na ordem de 2,6 eV a 3,4 eV pertencente ao AlO, ao qual já era esperado pelas difrações de raios-x, que nos mostram a presença desse óxido de alumínio devido a temperatura de calcinação ainda ser baixa (SHI, 2018). Desta forma, os resultados são apenas qualitativos para amostras entre 800°C e 1000°C, pois, os Gap's são muito baixos.

Os resultados obtidos pelos espectros e pelo cálculo do gap indicam que o aumento da temperatura leva a presença de apenas um gap de energia pertencente ao C₃A, para a temperatura de 1200°C, indicando o aumento da ordem estrutural pelo tratamento térmico, como esperado. Para as proporções de 40/60% e 60/40% podemos observar um gap de 5,9 eV o qual pertence ao C₃A, e um gap intermediário de 5,5 eV para 50/50% ao qual pertence a uma média entre os gaps do C₃A (5,9 ev) e da mayenita (5 eV).

4. CONCLUSÕES

Obtivemos o C₃A em todas as proporções, e como a fase majoritária na proporção de 40/60% de Al₂O₃ e CaO, diferentemente das outras duas concentrações onde a fase majoritária é a mayenita, sendo considerada uma fase secundária. Além do C₃A e da mayenita foi observada a presença de uma outra fase em 2θ ~12°, correspondente ao monocarboaluminate (Ca₄Al₂CH₁₁), onde pode-se observar vibrações nos espectros Raman correspondentes a esta fase.

Podemos observar que os nove difratogramas nos comprovam que a medida em que se aumenta a temperatura, a quantidade de C₃A aumenta, assim como quando se aumenta os tempos de calcinação, as quantidades de C₃A aumentam, e a partir deste fato pode-se imaginar que aumentando ainda mais a

temperatura de calcinação, a fase do aluminato de tricálcio seja predominante até que ela seja a única fase presente no material.

A partir dos espectros pode-se concluir que o CaO é o primeiro a se organizar na rede cristalina, depois o alumínio e por último os oxigênios e pelas vibrações de CaO e CaCO₃ podemos comprovar que após o consumo do cálcio na síntese ocorre a formação do C₃A.

Pelas análises dos espectros UV podemos observar a presença do AlO ao qual já era esperado a sua presença a partir das difrações de raios-x, devido a temperatura de calcinação ainda ser baixa. Ao aumentar essa temperatura até 1200°C, observa-se apenas um gap de energia indicando o aumento da ordem estrutural pelo tratamento térmico, como já era esperado.

Foi obtido para as proporções de 40/60% e 60/40% um gap de 5,9 eV o qual pertence ao C₃A, e um gap intermediário de 5,5 eV para 50/50% ao qual pertence a uma média entre os gaps do C₃A (5,9 eV) e da mayenita (5 eV).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FARIAS, C. E. G. Mineração e meio ambiente no brasil. **Relatório do CGEE/PNUD**, 2002.

POMPEU, L. et al. Calcium aluminates potential for endodontics and orthopedic applications. **Cerâmica, SciELO Brasil**, v. 59, n. 350, p. 216–224, 2013.

PARREIRA, R. et al. Calcium aluminate cement-based compositions for biomaterial applications. **Ceramics international, Elsevier**, v. 42, n. 10, p. 11732–11738, 2016.

PARK, Y. J.; KIM, Y. J. Effects of crystal structures on luminescent properties of Eu doped Ca-Al-O systems. **Ceramics International, Elsevier**, v. 34, n. 4, p. 1109–1112, 2008.

STRANDBAKKE, R. Karakterisering av høytemperaturregenskaper i Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Dissertação (Mestrado), 2007.

VEIGA, F. C. T. **Investigação experimental das transições de fase do alumínato de cálcio e suas características óticas e estruturais**. Dissertação (Mestrado), PPGCEM, UFPel, 2013.

CAVA, S. **Síntese de pigmentos nanométricos de Al₂O₃ dopado com cobalto e cromo**. São Carlos-SP. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos-UFSCAR, 2003.

BLACK, L. et al. Hydration of tricalcium aluminate (C₃A) in the presence and absence of gypsum—studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 13, p. 1263–1272, 2006.

SHI, S; SHUO, Q; XIAOJUAN, H; JILiang, M; JIAN, H; XIUJIAN, C. Structural and Optical Properties of Amorphous Al₂O₃ Thin Film Deposited by Atomic Layer Deposition. **Advances in Condensed Matter Physics**, North University of China, Taiyuan, China, v.2018, n. 7598978, 10pages, 2018.