

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**



Dissertação

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE
ALUMINATOS DE CÁLCIO: UMA ABORDAGEM
TEÓRICO/EXPERIMENTAL**

Tatiane Manke da Rocha

Pelotas, outubro de 2019

Tatiane Manke da Rocha

**INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E
ESPECTROSCÓPICA DE ALUMINATOS DE
CÁLCIO: UMA ABORDAGEM
TEÓRICO/EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais (área de concentração: Materiais Cerâmicos).

Orientador:
Prof. Dr. Mario Lucio Moreira

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

R672i Rocha, Tatiane Manke da

Investigação estrutural e espectroscópica de aluminatos de cálcio : uma abordagem teórico/experimental / Tatiane Manke da Rocha ; Mário Lúcio Moreira, orientador ; Sérgio da Silva Cava, coorientador. — Pelotas, 2019.

51 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. C3A. 2. Precursores poliméricos. 3. Análises microestruturais. I. Moreira, Mário Lúcio, orient. II. Cava, Sérgio da Silva, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Tatiane Manke da Rocha

INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE ALUMINATOS DE
CÁLCIO: UMA ABORDAGEM TEÓRICO/EXPERIMENTAL

Data da Defesa: 30/10/2019

Banca examinadora:

Prof. Dr. Mario Lucio Moreira (orientador), Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (coorientador), Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Prof. Dra. Cristiane Raubach Ratmann, Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski, Doutor em Engenharia e Metalúrgica e de Materiais pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim (suplente), Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Agradecimentos

Alguém já disse que “a gratidão é a lembrança do coração”?

Ao longo de nossas vidas sempre aparecem “anjos da guarda” que nos ajudam, e sem os quais nossos objetivos seriam difíceis de alcançar, ou seriam até inatingíveis. Por isso essa parte é tão especial.

Agradeço fundamentalmente a Deus por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades. Agradeço a Ele também, que me ajudou e tem me ajudado, meu companheiro eterno e que a cada instante dedica o privilégio de conceder minha vida e assim poder escrever minha história.

A minha mãe, Loraci Manke, pela dádiva da vida, que vêm me acompanhando nesta jornada, sempre ao meu lado, onde sequer um segundo deixou de acreditar que este sonho era possível.

Ao professor orientador, Mário Lúcio Moreira, por acreditar que era possível, pelas inúmeras vezes que você me enxergou melhor do que eu sou, pelas horas e dias me auxiliando a conduzir-me ao conhecimento desta ciência.

Aos professores pesquisadores e aos demais pesquisadores do grupo CCAF-UFPEL, que sem o apoio e suas contribuições não seria possível realizar este trabalho.

Aos amigos... Amigos que me acompanham nesta vida desde criança, amigos que fiz durante os últimos anos, amigos aos quais são meus colegas e educadores, amigos do grupo CCAF-UFPEL... Me arrisco a dizer que “amigos são anjos da guarda”, são anjos que estão sempre ao nosso lado, ou até mesmo distantes, são aqueles que compartilhamos nossas alegrias e minimizam nossas tristezas. Agradeço muito pelas risadas dadas ao longo destes meses, as ajudas que vieram de muitos aos quais não se minimizaram em me ajudar, onde de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço todas as dificuldades que enfrentei, se não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar e nos fazem ser mais fortes acreditando que foi possível superá-las e chegar em nossos objetivos.

Finalmente, faço questão de agradecer de coração a todas as pessoas que torceram ou intercederam por mim, mesmo que de forma anônima ou discreta. É como disse Vinícius de Moraes: “Você não faz amigos, você os reconhece”. A todos esses amigos e amigas meu muito obrigado de coração.

Estes são os meus sinceros Agradecimentos...

“Não existem sonhos impossíveis para aqueles que realmente acreditam que o poder realizador reside no interior de cada ser humano. Sempre que alguém descobre esse poder, algo antes considerado impossível, se torna realidade.”

(Albert Einstein)

Físico

1879 - 1955

EUA

Resumo

MANKE, Tatiane da Rocha. **INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE ALUMINATOS DE CÁLCIO: UMA ABORDAGEM TEÓRICO/EXPERIMENTAL**. 2019. 51f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

O principal componente do cimento Portland é o clínquer, que é uma mistura de diversos produtos, sendo que o principal é o aluminato de cálcio (CA), que acaba por ser o precursor do processo de pega/endurecimento do cimento. Este precursor pode ter mais de uma fase, onde cada uma destas acaba por alterar suas propriedades físicas e químicas, uma das fases presentes é o aluminato tricálcio (C_3A), sendo a mais reativa dentre os aluminatos, reagindo instantaneamente com a água em poucos segundos, apresentando rápido endurecimento. Além de ser utilizado no clínquer, o C_3A é um material muito refinado, e vem sendo muito estudado como base para aplicações de biomateriais, odontologia e campos ortopédicos. Apesar destes inúmeros estudos ainda há muito o que se descobrir sobre este composto, principalmente em áreas fotoelétricas, estudos sobre seu Band gap e variações do mesmo. Apesar dos estudos realizados com este composto, na literatura há uma carência em análises microestruturais que analisem o que ocorre quando a temperatura e proporções dos precursores são variadas, assim, este trabalho analisa o que ocorre com este material em análises de Difração de Raios X, espectroscopia micro-Raman, espectroscopia UV-vis e Band gap, e a partir destas análises poder obter uma discussão da utilização deste material em futuras aplicações. Os principais métodos de síntese descritas na literatura são definidas por três tipos: estado sólido, química úmida e hidrotermal. A utilização de métodos não usuais para a síntese dos CAs é justificado pelo fato de melhorar as qualidades e propriedades do produto final, obter menor custo para a produção e principalmente a redução da temperatura de formação do composto. O método dos precursores poliméricos, conhecido como uma variante do método Pechini, criado em 1967, permite uma diminuição significativa da temperatura em aproximadamente 40%, por este fato a utilização desta técnica vem sendo muito utilizada para compostos de CAs, preparos de materiais cerâmicos entre outras como as perovskitas. Partindo deste fato, foram feitas nove amostras de pós nanoparticulados de C_3A com três diferentes proporções do composto base, para três temperaturas de calcinação, obtidas pelo método dos precursores poliméricos. Para saber o que acontece quando se tem mudanças de proporções, foi estudado a variação na proporção de nitrato de alumínio e de nitrato de cálcio com diferentes temperaturas de calcinação para as nove amostras. Pelas análises feitas de Difração de Raios X, foi comprovada que as amostras possuem a presença do C_3A e de outras fases secundárias como a mayenita ($C_{12}A_7$) como era esperado, além da presença de materiais orgânicos e análogos aos materiais de mistura que são característicos do processo de obtenção dos pós. A medida em que a temperatura aumenta, a concentração de C_3A também aumenta, tornando-se a fase majoritária, como era o esperado. Partindo deste fato, a presença destes materiais secundários foi comprovada pela análise de microscopia

micro-Raman, mostrando vibrações características destes compostos secundários e principalmente da fase primordial a C_3A . Já para a análise de espectroscopia UV-vis foi identificado os Band gap's de energia característicos das duas fases principais das amostras, mostrando que a fase secundária $C_{12}A_7$ contendo um Band gap em torno de 5 eV, acaba modificando o Band gap de energia da fase C_3A , mas a medida em que a temperatura aumenta, C_3A acaba por ser a única fase e assim possuir seu Band gap de energia em torno de 5,9 eV. Para a complementação deste estudo foi feito um cálculo "ab initio" com o auxílio do programa de cálculo de estrutura CRYSTAL09. Foi determinada a presença de Bands gap do tipo indireto, onde na banda de valência e banda de condução partem dos 'pontos k' X para R , respectivamente. Pela falta de respostas na literatura, ainda não foi possível identificar todas as vibrações presentes em nossas espectroscopias micro-Raman. Entretanto é nítido que há mudanças severas dos espectros tanto em função da concentração de cálcio e alumínio quanto em relação as temperaturas. Observa-se que alguns modos vibracionais deixam de existir em detrimento do surgimento de outros indicando mudanças estruturais de ordem local para os compostos. Isto que indica que ainda há muito o que se pesquisar e descobrir sobre este composto. Tal fato justifica a investigação mais detalhada deste composto, utilizando-se de técnicas avançadas de cálculos "ab initio".

Palavras-chave: C_3A , Precursores Poliméricos, Análises Microestruturais.

Abstract

MANKE, Tatiane da Rocha. **STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF CALCIUM ALUMINATES: A THEORETICAL / EXPERIMENTAL APPROACH.** 2019. 51f. Dissertation (Master Degree em Ciência e Engenharia de Materiais) - Graduate Program in Materials Science and Engineering, Center for Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2019.

The main component of Portland cement is clinker, which is a mixture of several products, the main one being calcium aluminate (CA), which turns out to be the precursor of the cement setting/hardening process. This precursor may have more than one phase, where each of these ends up changing its physical and chemical properties, one of the present phases is tricalcium aluminate (C_3A), being the most reactive among aluminates, reacting instantly with the water within seconds, showing rapid hardening. In addition to being used in clinker, C_3A is a very refined material and has been widely studied as a basis for biomaterials, dentistry and orthopedic fields applications. Despite these numerous studies there is still much to discover about this compound, especially in photoelectric areas, studies on its Band gap and variations of it. Despite the studies with this compound, there is a lack of microstructural analyzes in the literature that analyze what happens when the temperature and proportions of the precursors are varied, thus, this work analyzes what happens with this material in X-ray Diffraction analyzes, micro-Raman spectroscopy, UV-vis and Band gap spectroscopy, and from these analyzes you can get a discussion of the use of this material in future applications. The main synthesis methods described in the literature are defined by three types: solid state, wet chemistry and hydrothermal. The use of unusual methods for the synthesis of CAs is justified by the fact that they improve the qualities and properties of the final product, obtain lower production costs and especially the reduction of the formation temperature of the compound. The polymeric precursor method, known as a variant of the Pechini method, created in 1967, allows a significant decrease in temperature by approximately 40 %. Therefore, the use of this technique has been widely used for CA compounds, ceramic materials preparations. among others as the Perovskites. From this fact, nine samples of C_3A nanoparticulate powders with three different proportions of the base compound were obtained for three calcination temperatures, obtained by the polymeric precursor method. To know what happens when there are changes in proportions, we studied the variation in the proportion of aluminum nitrate and calcium nitrate with different calcination temperatures for the nine samples. The X-ray diffraction analyzes showed that the samples have the presence of C_3A and other secondary phases such as mayenite ($C_{12}A_7$) as expected, besides the presence of organic and analogous materials. to mixing materials which are characteristic of the process of obtaining the powders. As the temperature increases, the concentration of C_3A also increases, becoming the majority phase, as expected. From this fact, the presence of these secondary materials was confirmed by micro-Raman microscopy analysis, showing characteristic vibrations of these secondary compounds and mainly of the primordial phase at C_3A . For the UV-vis spectroscopy analysis, the energy gaps characteristic of the two main phases of the samples were identified, showing that the

secondary phase $C_{12}A_7$ containing a Band gap around 5 eV, ends up modifying the C_3A phase energy, but as the temperature increases, C_3A turns out to be the only phase and thus has its power Band gap around 5,9 eV. To complement this study, an "ab initio" calculation was made with the aid of the CRYSTAL09 structure calculation program. The presence of indirect type Bands gap was determined, where in the valence band and driving band they go from the ' k points' X to R , respectively. Due to the lack of answers in the literature, it has not been possible to identify all the vibrations present in our micro-Raman spectroscopies. However, it is clear that there are severe changes in spectra as a function of calcium and aluminum concentration and temperatures. It is observed that some vibrational modes cease to exist in detriment of the emergence of others indicating local structural changes for the compounds. This indicates that there is still much to research and find out about this compound. This justifies the more detailed investigation of this compound using advanced ab initio calculation techniques.

Key-words: C_3A , Polymeric Precursors, Microstructural Analysis.

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Importância e justificativa do tema	15
1.2	Objetivos	17
2	Revisão Bibliográfica	18
2.1	Aluminatos de cálcio (CaO-Al ₂ O ₃)	18
2.2	Aluminato Tricálcio (C ₃ A)	18
2.3	Método dos Precursores Poliméricos	22
2.4	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	24
2.5	Pacote Computacional CRYSTAL	25
3	Metodologia	29
3.1	Reagentes Utilizados	29
3.2	Sínteses das nanopartículas de C ₃ A	29
3.3	Tratamento Térmico	31
4	Técnicas de Caracterização	32
5	Resultados e Discussões	34
5.1	Difração de Raios X	34
5.2	Espectroscopia Raman	37
5.3	Espectroscopia de absorção de luz UV-visível	39
5.4	Estrutura de bandas de energia	42
6	Conclusões	45
7	Sugestão Para Trabalhos Futuros	46
	REFERÊNCIAS	47

Lista de Figuras

- Figura 1: Diagrama de fase do sistema aluminato de cálcio ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) e suas fases. Para este esquema de diagrama de fases base, foi utilizada a seguinte relação das proporções dos precursores 40% mol de CaO e 60% mol de Al_2O_3 = 27% massa de CaO e 73% massa de Al_2O_3 , 50% mol de CaO e 50% mol de Al_2O_3 = 35% massa de CaO e 65% massa de Al_2O_3 , 60% mol de CaO e 40% mol de Al_2O_3 = 58% massa de CaO e 42% massa de Al_2O_3 . Figura adaptada (1)..... 19
- Figura 2: Esquema de reação para a formação de C_3A . Figura adaptada (2). 20
- Figura 3: Esboço do mecanismo de reação para composto de C_3A , a partir do carbonato de cálcio e do óxido de alumínio, mostrando suas estruturas cristalinas em relação aos tratamentos térmicos a temperatura ambiente, 900 °C, 1100 °C e a 1300 °C. Fonte: (3). .. 21
- Figura 4: Esquema de reações envolvidas no processo precursores poliméricos. a) Reação de complexação do metal com ácido cítrico, b) Reação de esterificação entre o citrato e o etileno glicol. Figura adaptada: (4) 23
- Figura 5: INPUT utilizado no pacote CRYSTAL para a utilização dos cálculos de estrutura. 26
- Figura 6: Bandas de valência e de condução juntamente com o Band gap gerado pela distância entre ambos. 28
- Figura 7: Fluxograma da síntese das Nanopartículas de C_3A 30
- Figura 8: Fluxograma do tratamento térmico de Sínteses das Nanopartículas de C_3A 31
- Figura 9: Difrátograma da amostra na proporção de 40% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 60% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para as temperaturas de a) 800 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C. As fichas 151369, 261586 e 28920 representam o C_3A , AlO e C_{12}A_7 34
- Figura 10: Difrátograma da amostra na proporção de 50% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 50% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para as temperaturas de a) 800 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C. As fichas 151369, 261586 e 28920 representam o C_3A , AlO e C_{12}A_7 35
- Figura 11: Difrátograma da amostra na proporção de 60% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 40% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para as temperaturas de a) 800 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C. As fichas 151369, 261586 e 28920 representam o C_3A , AlO e C_{12}A_7 35
- Figura 12: Espectros Raman dos pós de C_3A na proporção de 40/60% nas temperaturas de calcinação a) 800 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C. 38
- Figura 13: Espectros Raman dos pós de C_3A na proporção de 50/50% nas temperaturas de calcinação a) 800 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C. 38

Figura 14:	Espectros Raman dos pós de C_3A na proporção de 60/40% nas temperaturas de calcinação b) 1000 °C e c) 1200 °C, visto que para a temperatura de 800 °C não foi visualizado espectros devido a falta de cristalinidade.	39
Figura 15:	Espectro de UV-vis, com extrapolações de τ_{auc} dos pós de C_3A na proporção de 40/60% nas temperaturas de calcinação de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C.	41
Figura 16:	Espectro de UV-vis, com extrapolações de τ_{auc} dos pós de C_3A na proporção de 50/50% nas temperaturas de calcinação de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C.	42
Figura 17:	Espectro de UV-vis, com extrapolações de τ_{auc} dos pós de C_3A na proporção de 60/40% nas temperaturas de calcinação de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C.	43
Figura 18:	Estrutura de bandas de energia do C_3A , onde obtivemos um Band gap de energia indireto da banda de valência no ponto "X" e com a base da banda de condução no ponto "R", indicados pelas setas.....	44

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Composições teóricas e propriedades físicas de óxido de cálcio, óxido de alumínio, e diferentes compostos de aluminatos de cálcio.	19
Tabela 2:	Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados na preparação da síntese.	30
Tabela 3:	Gap de energias do C_3A experimental, nas temperaturas de 800°C, 1000°C e 1200°C nas proporções de 40/60%, 50/50% e 60/40% das nove amostras.....	41

Lista de abreviaturas e siglas

Ca	Cálcio
Al	Alumínio
O	oxigênio
C	Carbono
Ba	Bário
C_3A	Aluminato de tricálcio
C	CaO
A	Al_2O_3
$3CaO \cdot Al_2O_3$	Aluminato de Tricálcio
$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	Mayenita
$C_{12}A_7$	Mayenita
$CaO-Al_2O_3$	Aluminato de Cálcio
Al_2O_3	Óxido de Alumínio ou Alumina
CAC	Aluminato de Cálcio
CAs	Aluminatos de Cálcio
Eu	Európio
MTA	Agregado de Trióxido Mineral
PPGCEM	Ciência e Engenharia de Materiais da UFPel
$Ca(NO_3)_2$	Nitratos de Cálcio
$Al(NO_3)_3$	Nitratos de Alumínio
$CaCO_3$	Carbonato de Cálcio
$C_6H_8O_7$	Ácido Cítrico
$C_2H_6O_2$	Etileno Glicol
DRX	Difração de Raios X
UV-Vis	Ultra Violeta- Visível
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SO_4^{2-}	Sulfato
CA_6	Hexaaluminato de Cálcio
$C_{12}A_7$	Mayenita
CO_2	Dióxido de Carbono
CaO	Óxido de Cálcio
AlO	Óxido de Alumínio
$Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$	Gipsita
C_6ASH_{32}	Etringita
Al_2O_3	Nítrato de Alumínio
$Ca_4Al_2CH_{11}$	Monocarboaluminate
CEME-SUL	Centro de Microscopia Eletrônica do Sul
UFPEL	Universidade Federal de Pelotas
FURG	Universidade Federal do Rio Grande
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sincotrom
LDA	local Density Approximation
DFT	Density Functional Theory

1 Introdução

1.1 Importância e justificativa do tema

A partir da década de 1960, a pesquisa em materiais começou a se tornar uma área fascinante e acabou tendo uma atenção maior, tornando-se um ramo interessantíssimo para a criação, desenvolvimento e melhorias das diversas pesquisas da engenharia e ciência dos materiais (5). Contribuindo com inúmeros avanços no desenvolvimento e no domínio das propriedades físicas, químicas, biológicas além de diferenciar e distinguir diversas classes como polímeros, cerâmicos, metais e compósitos, permitindo ao homem o conhecimento e o uso das propriedades fundamentais da matéria para o desenvolvimento tecnológico.

As cerâmicas são eliminadas de muitas aplicações estruturais por serem materiais frágeis. Por conta deste fato, os materiais cerâmicos, como os óxidos mistos, podem passar a ser um compósito, na junção de materiais cerâmicos com outros materiais de espécies diferentes, onde esta união tem como principal objetivo a obtenção de um produto com maior qualidade e assim ampliar sua aplicabilidade em diversas áreas.

Um exemplo de compósito é o concreto, que é o segundo material mais utilizado, perdendo somente para a água, sendo o mais utilizado na construção civil. O concreto é composto por água, cimento e agregados, dentre estes está o cimento Portland (aglomerante), muito utilizado devido a resistência e alta durabilidade.

O principal componente do cimento Portland é o clínquer, presente em todos os tipos de cimento Portland. O clínquer tem como matérias-primas o calcário e a argila, cuja mistura é feita a partir da moagem do calcário com a adição da argila e em seguida colocado em um forno, onde a temperatura pode atingir 1450 °C, cujo intenso calor é o que forma o clínquer. Após o resfriamento do clínquer é feita outra moagem até a obtenção de um pó (6).

A formação do clínquer pode ter mais de uma fase, assim suas propriedades físicas e químicas variam com as proporções destas fases presentes na mistura. Deste modo, o conhecimento destas fases é fundamental para saber onde supostamente poderá ser aplicado este material.

Um dos aspectos principais para o desenvolvimento de concretos refratários como o Portland, está no aprimoramento dos conhecimentos sobre o cimento de alta alumina ou cimento de aluminato de cálcio (CAC ou CAs). Os CAs são uma das fases presentes em vários tipos de clínquer.

Estes CAs estão sendo aplicados em diversas áreas, e uma de suas principais características é a presença de inúmeras fases, dependentes principalmente de como é feita as sínteses destes CAs. Dentre algumas aplicações destacam-se as áreas de odontologia e traumatologia, boas condições de trabalhabilidade, resistente a corrosão e biocompatibilidade. Como se trata de um biomaterial, pode ser indicado para a ortopedia (7–9). A principal aplicação para os CAs são os concretos refratários, os quais podem ser encontrados em revestimentos de equipamentos industriais, operáveis em temperaturas elevadas. Essa aplicação é possível, em virtude da alta temperatura em

que são produzidas estes CAs (10).

Em alguns estudos, o clínquer recebe a adição de gesso, aluminato de cálcio (CAC) e aluminato de tricálcio (C_3A) (11), entre outros. Assim, permitindo diferentes tipos de cimento com diversas características, como a velocidade de hidratação e o desempenho da vida do cimento. A base do CAC e C_3A é o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3), que é um composto a base de alumínio e oxigênio, pertencente à família das cerâmicas, possuindo inúmeras propriedades. Dentre essas propriedades, destaca-se a sua estabilidade química em uma grande variedade de ambientes severos e o seu ponto de fusão significativamente mais alto ($2020^\circ C$), sendo um material muito resistente a altas temperaturas e muito usado na construção de fornos industriais, (5).

Devido ao baixo custo, por ser um material ecológico e por ser estável, o CAC é utilizado com outros elementos para criar materiais com características únicas, com a junção do melhor dos materiais utilizados. Um exemplo disso é o dopagem do aluminato de cálcio com íons de terras raras, originando um caráter luminescente neste material. Um elemento de terra rara que se destaca é o európio (Eu), devido a sua luminescência, e assim sendo um candidato promissor para futuras aplicações como marcador térmico, devido a ativação de sua luminescência termicamente (12, 13).

Além da utilização no clínquer, os CAs também são usados na fabricação de aço, onde o cálcio é utilizado na forma de um tratamento, modificando a composição, forma e o tamanho da inclusão. Como vantagens disso, permite a melhora das propriedades da usinagem, melhora na ruptura, aumento da dureza e a melhora da qualidade final da superfície do aço (14).

O aluminato de cálcio vem sendo muito estudado como base para biomateriais (15), na aplicação de odontologia e campos ortopédicos (10, 16), mostrando que os CAs simples, como CA_2 e CA, apresentam maior resistência compressiva (67MPa a 1,8 MPA) e maior reparação óssea em comparação a alguns produtos utilizados na odontologia, podendo ainda ser utilizado em implantes e enxerto ósseo, visto que possui combinações de propriedades, tais como, físicas e mecânicas, bioativo e biocompatível.

Em um estudo sobre os parâmetros controlados do aluminato tricálcio e reatividade na presença de gesso feito por Hélène Minard et al (17) foram analisados diferentes parâmetros, tais como fonte e espessura do C_3A , mostrando que essa “finura” e tipo de grão influencia diretamente no tempo necessário para que o C_3A consuma todo o gesso, onde este fato é atribuído a reatividade intrínseca de cada um dos componentes.

Além do aluminato de cálcio, existem outras fases, como o hexaaluminato de cálcio (CA_6), onde Junhong Chen (2016) (18) substituiu os átomos de Ca por Ba, obtendo assim outras propriedades. Uma das fases mais reativas dos CAs é o aluminato de tricálcio (C_3A) que reagindo instantaneamente com a água, libera rapidamente uma grande quantidade de calor (19), sendo muito usado como clínquer no cimento Portland.

Uma crescente demanda por materiais de fácil obtenção, com custo baixo, sustentável ao meio ambiente e contendo propriedades ópticas tem sido muito procurado. Propriedades de compostos de aluminatos de cálcio são pouco estudadas, deixando de lado diversas propriedades promissoras interessantíssimas, as quais po-

dem ser usadas em diversas áreas, tais como médicas, biomédicas, odontológicas, refratários, dentre outras, tornando a tecnologia cada vez mais eficiente e ao alcance de todos.

1.2 Objetivos

Estudar experimentalmente e teóricamente pós nanoparticulados de C_3A . Experimentalmente sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, a fim de estabelecer quais parâmetros eletrônicos são preponderantes sobre suas propriedades ópticas com análises espectroscópico/estrutural e teoricamente estudados a fim de se obter dados complementares.

1.2.1 Objetivos específicos

- Determinar as características fundamentais de sua estrutura por meio da difração de Raios X;
- Identificar as mudanças sobre as vibrações de rede em função da estrutura obtida a partir das concentrações de Cálcio e de alumínio;
- Analisar as propriedades ópticas em relação aos gaps de energia por meio da absorção de luz Uv-visível;
- Utilizar uma abordagem de cálculos de primeiros princípios a fim de corroborar com os dados experimentais;
- Calcular as vibrações e Band gap;
- Propor uma discussão que permite a compreensão sobre as propriedades do sistema C_3A como futuras aplicações.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Aluminatos de cálcio (CaO-Al₂O₃)

Desde os tempos do Egito e Roma já se utilizava o cimento nas construções, mas sua ação era lenta, pois era feito de uma pasta de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, o que dificultava o trabalho deles. Só na metade do século XIX que ocorreu o surgimento do cimento de CAs devido as necessidades do uso em meios com água do mar, por conta do alto índice de sulfato (SO⁻²₄) (20).

Os primeiros estudos realizados sobre este sistema (CAs) mostram a presença de quatro fases puras: Ca₃Al₂O₆ (C₃A), Ca₅Al₆O₁₄ (C₅A₃), CaAl₂O₄ (CA) e Ca₃Al₁₀O₁₈ (C₃A₅) identificadas por Shepherd, E.S. et al (1909) e Rankin, G.A. et al (1915), além dos pontos eutéticos para fases distintas e em diferentes temperaturas (14). Além disso, com a ajuda da difração de Raios X em 1937 foram identificadas outras fases tais como Ca₅Al₆O₁₄ (C₅A₃), Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (C₁₂A₇), Ca₃Al₁₀O₁₈ (C₃A₅), CaAl₄O₇ (CA₂) e Ca₃Al₃₂O₅₁ (C₃A₁₆) (14). A Figura 1 mostra o diagrama de fases do sistema binário CaO-Al₂O₃ e suas fases.

Atualmente, obtém-se CAs de alta pureza com diversas fases cristalinas, pensando para quais fins de aplicação será destinado o material a ser produzido. Estas fases possuem distintas propriedades no que se refere à reatividade em contato com a água, existindo uma regra para a proporção de CaO, onde quanto maior for a proporção mais reativo será o composto (21).

Existem cinco fases cristalinas principais presentes em cimentos comerciais, a fase C₃A (3CaO.Al₂O₃) que é a mais reativa, presente em quantidades muito pequenas ou não é observada (pois a produção de cimentos refratários possui altos teores de alumina, que dificulta a formação desta fase), a fase C₁₂A₇ (12CaO.7Al₂O₃) também se hidrata rapidamente (pode ser utilizada para controlar o tempo de pega de cimentos comerciais), a fase CA (CaO.Al₂O₃) se hidrata mais lentamente, mas apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega, a fase CA₂ (CaO.2Al₂O₃) requer um longo tempo para se hidratar (presença desta fase pode acelerar o processo de pega da fase CA) e a fase CA₆ (CaO.6Al₂O₃) é a única fase que não se hidrata (20).

A Tabela 1 mostra os possíveis compostos de aluminato de cálcio que podem ser formados por meio das reações e as informações como dos minerais, formas da estrutura cristalina, as propriedades físicas e proporções em peso de CaO e Al₂O₃ para cada composição de óxidos (14).

2.2 Aluminato Tricálcio (C₃A)

O aluminato de tricálcio possui uma estrutura cristalina cúbica, cujo parâmetro de rede é de 1.52Å, ele pode ser encontrado em três formas de escrita na literatura sendo que a mais encontrada é descrita pela abreviação C₃A, onde C = CaO e A = Al₂O₃, mas também pode ser encontrada na literatura de outras duas formas 3CaO.Al₂O₃ e Ca₃Al₂O₆, onde ambas formas de escrita descrevem o mesmo composto (22).

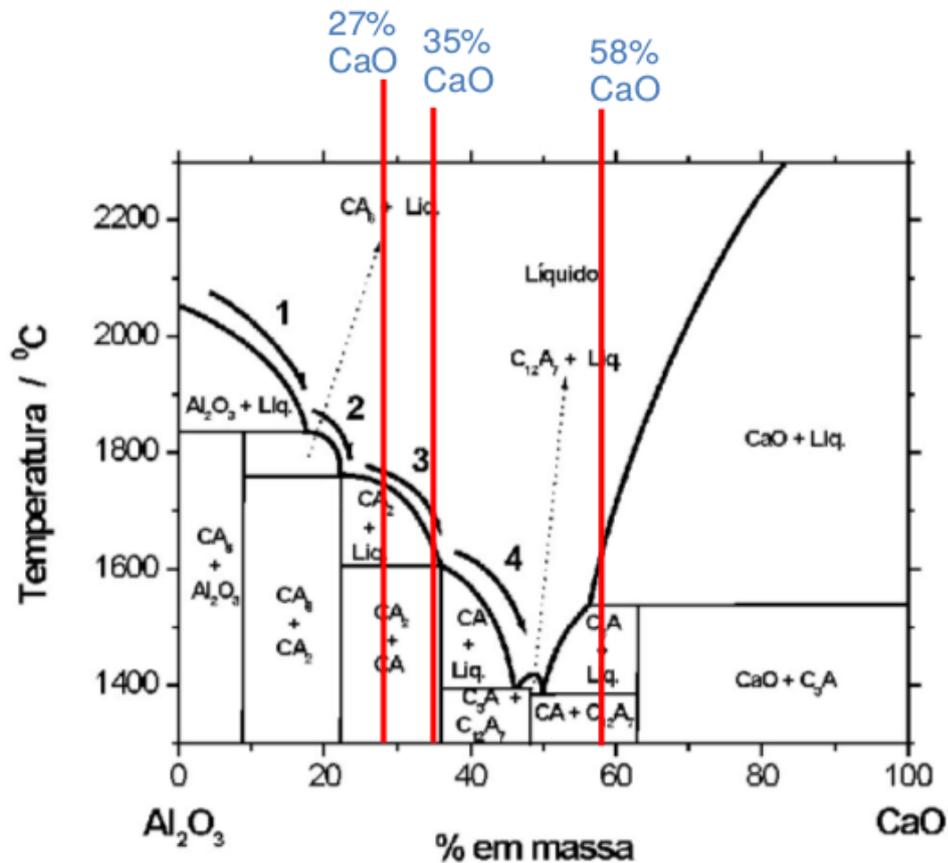


Figura 1: Diagrama de fase do sistema aluminato de cálcio ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) e suas fases. Para este esquema de diagrama de fases base, foi utilizada a seguinte relação das proporções dos precursores 40% mol de CaO e 60% mol de Al_2O_3 = 27% massa de CaO e 73% massa de Al_2O_3 , 50% mol de CaO e 50% mol de Al_2O_3 = 35% massa de CaO e 65% massa de Al_2O_3 , 60% mol de CaO e 40% mol de Al_2O_3 = 58% massa de CaO e 42% massa de Al_2O_3 . Figura adaptada (1).

Tabela 1: Composições teóricas e propriedades físicas de óxido de cálcio, óxido de alumínio, e diferentes compostos de aluminatos de cálcio ^a.

Composição de Óxidos	Nome do Material	CaO (% em peso)	Al ₂ O ₃ (% em peso)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Estrutura Cristalina
Al ₂ O ₃	Coríndon	0	100	2050	3,96	Hexagonal
CaO	Calcita	100	0	2570	3,34	Cúbica
C ₃ A	Não ocorre na natureza	62	38	1539	3,04	Cúbica
C ₁₂ A ₇	Mayenita	48	52	1395	2,83	Cúbica
CA	Krotite	35	65	1590	2,98	Monoclínica
CA ₂	Grossita	22	78	1775	2,91	Monoclínica
CA ₆	Hibonita	8	92	1833	3,38	Hexagonal

^aFonte: (14)

Sendo uma das fases mais reativas dos CAs, o C₃A é misturado ao clínquer no cimento Portland (19). Um exemplo disto ocorre no sistema aluminato de cálcio (CaOAl_2O_3), onde Maier menciona a existência de cinco fases de aluminato de cálcio:

C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 e CA_6 (21), sendo que a fase mais reativa é o C_3A , devido a sua proporção de Ca ser de 3:1.

Como o C_3A não é um material que se encontra na natureza, somente pode ser obtido com síntese química, esta fase dos aluminatos de cálcio é bastante difícil de sintetizar como uma fase pura, e em muitas das sínteses ela vem sempre acompanhada por pequenas quantidades das fases de CaO , CA , $C_{12}A_7$ e materiais orgânicos como carbono (C) (aparecendo somente se a temperatura de calcinação for baixa) (22).

Algumas destas fases foram demonstradas e analisadas por B.M. Mohamed, que obteve várias fases, dentre elas duas que ele denomina de intermediárias, $C_{12}A_7$ e CA , concluindo que as mesmas são formadas no aquecimento de calcinação a partir de $900^\circ C$, ele ainda faz uma especulação a respeito do mecanismo de formação do C_3A , como mostra na Figura 2, onde ao aquecer até $900^\circ C$ a calcita se decompõe em cal, tendo uma forma mais reativa, após seguir o aquecimento até a temperatura desejada parte deste cal reage com a alumina formando $C_{12}A_7$, a partir deste ponto a reação pode seguir em uma das duas direções representadas na Figura 2 (2). A fase $C_{12}A_7$ também foi obtida por Ragnar Strandbakke onde em seu trabalho o mesmo a caracteriza como a mayenita (23).

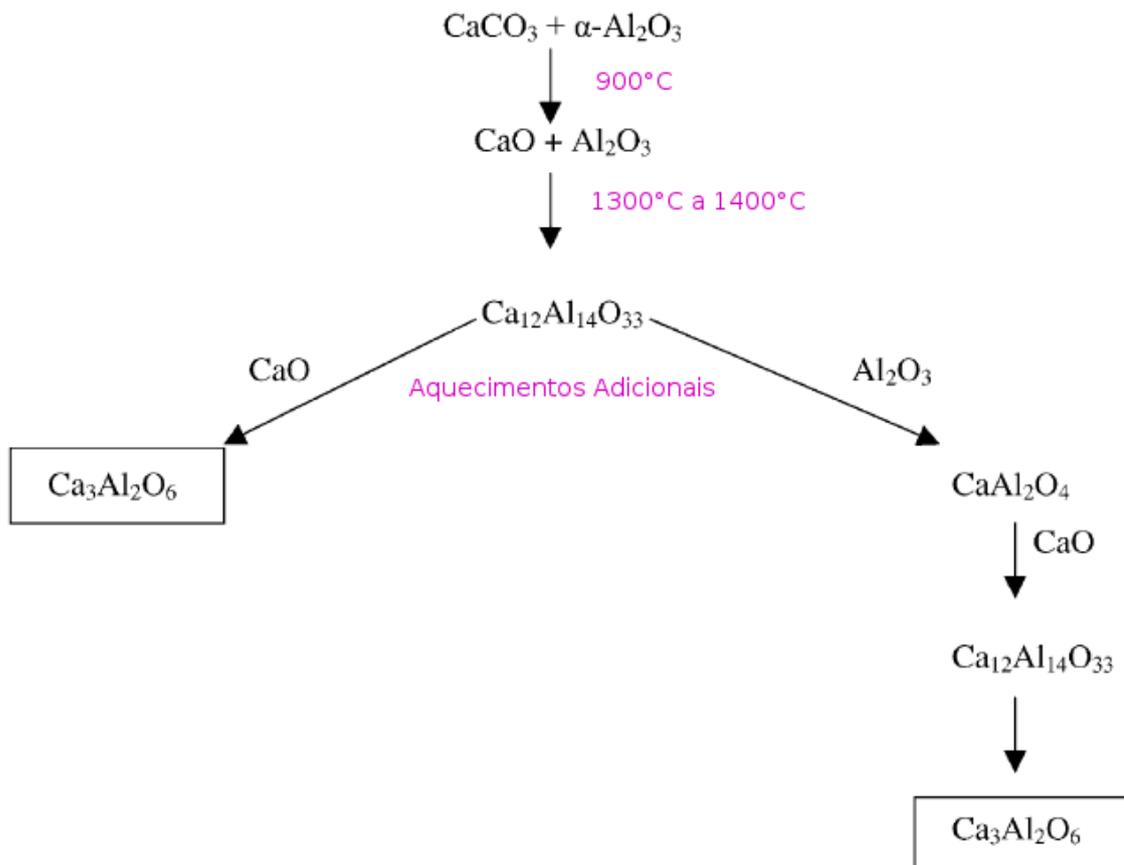


Figura 2: Esquema de reação para a formação de C_3A . Figura adaptada (2).

A Figura 3 mostra um esboço do mecanismo de reação, onde na temperatura ambiente podemos ver uma distribuição uniforme de carbonato de cálcio cristalino e hidróxido de alumínio, após, com o recozimento a $900^\circ C$ podemos ver que o $CaCO_3$ possui grãos maiores e se decompõe para produzir CaO , em alguns casos como clus-

ters, $\text{Al}_2\text{O}_3(\kappa)$ e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7), na temperatura de 1100°C o Ca^{2+} difunde para as fases ricas em alumina, para formar CaAl_2O_4 (CA) e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A) e na temperatura de 1300°C a única fase presente e predominante é a do aluminato de tricálcio (C_3A) (3).

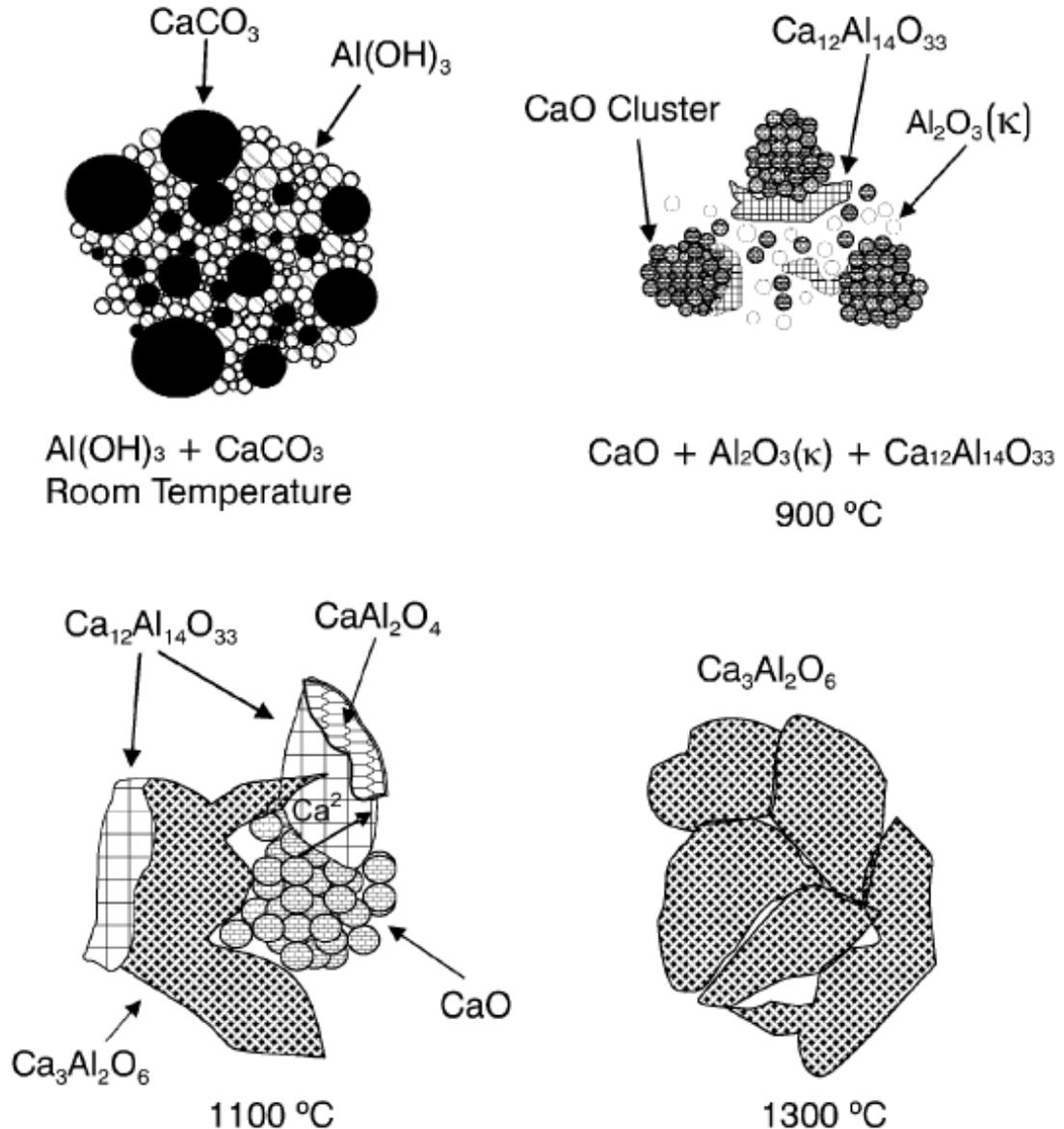


Figura 3: Esboço do mecanismo de reação para composto de C_3A , a partir do carbonato de cálcio e do óxido de alumínio, mostrando suas estruturas cristalinas em relação aos tratamentos térmicos a temperatura ambiente, 900°C , 1100°C e a 1300°C . Fonte: (3).

Nos últimos anos, novas aplicações do C_3A têm sido estudadas, como na área das biocerâmicas, sendo utilizado o C_3A como um reparador em defeitos ósseos, como implantes e enxerto ósseos (7) e ainda o C_3A faz parte da composição do Agregado de Trióxido Mineral (MTA) encontrado no mercado odontológico, sendo um pó branco ou cinza, de fácil manipulação, combinados com outras partículas minerais hidrofílicas, que cristalizam em presença de umidade que resulta em um gel coloidal que solidifica em aproximadamente três horas, criando uma barreira mineral. Possuindo qualidades favoráveis como biocompatibilidade, hidrofília, adaptação marginal,

apresenta um pH básico, tem boa resistência à compressão, endurece na presença de umidade, de duas a quatro horas depois de ser misturado tem uma elevada capacidade de selamento, alta estabilidade dimensional, é radiopaco (materiais em que os Raios X não conseguem atravessá-las, como dentes, estruturas metálicas, restaurações, entre outras) e é antimicrobiano, o que habilita sua utilização na odontologia (24, 25).

Outro estudo muito interessante mostra que biocerâmicas injetáveis são pesquisadas para aplicações ortopédicas tendo como vantagens a formação mais precisa na área de colocação e evitando assim o uso de cirurgias mais delicadas. Neste estudo uma camada intermediária de $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ foi formada na superfície de uma solução de fluido corporal simulado, mostrando que a bioatividade e resistência mecânica melhoraram na adição de C_3A em um cimento ósseo de CA, permitindo a aceleração de hidratação do CA de 180min para 4-40min, dependendo da quantidade de doping do C_3A (26). Alguns dos resultados indicam que o tempo de endurecimento do CAC é significativamente reduzido pela adição de C_3A , e a hemólise mostra que o as duas primeiras amostras são biocompatíveis de acordo com a taxa inferior a 5.0 para a citotoxicidade, indicando basicamente nenhuma hemólise (26).

O C_3A como observamos anteriormente apresenta uma estrutura cúbica, no entanto, há alguns estudos que estão modificando a estrutura de cúbica para ortorrômbica (19). Isto é possível pela incorporação do íon Na^+ na estrutura cristalina do C_3A , em substituição ao Ca^{2+} , levando à modificação da forma cristalina cúbica, para a ortorrômbica ($\text{Na-C}_3\text{A}$). Os resultados mostraram que existem grandes diferenças na hidratação de cada aluminato, sendo o C_3A ortorrômbico mais reativo nas primeiras idades quando em presença de gipsita química ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formando primeiro a etringita ($\text{C}_6\text{ASH}_{32}$), apresentando um calor total liberado no mínimo 10 vezes maior quando comparado ao C_3A cúbico. Já na falta da gipsita, o C_3A cúbico se mostrou mais reativo.

Existem vários métodos que foram desenvolvidas ao longo dos anos para se obter CAs, buscando sempre aprimorar as técnicas já existentes para que o tempo, materiais e a temperatura de síntese se tornem mais curtas e mais baratas para que se obtenha um produto final com custo menor e de altíssima qualidade com alguns parâmetros mais definidos como o tamanho de partículas/grãos controladas que podem ser empregadas em diversas aplicações e estudos como implantes ósseos e marcadores luminescentes.

2.3 Método dos Precursores Poliméricos

O Método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967. Em sua patente, é demonstrado a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool (27), havendo assim duas reações básicas nessa metodologia, que são a quelação entre os cátions metálicos e o ácido cítrico e a poliesterificação do excesso do ácido hidroxicarboxílico com o etileno glicol em uma solução ligeiramente ácida (4). Nos dias atuais, em escala nanométrica, esta técnica é uma das mais viáveis e bem sucedidas utilizadas em diversos materiais (27).

Possuindo uma enorme vantagem sobre os outros tipos de sínteses, a síntese

dos precursores poliméricos consiste na dissolução química de uma solução de etileno glicol, ácido cítrico e íons metálicos (como fontes de cátions metálicos podemos usar carbonatos, nitratos, hidróxidos, acetatos, cloretos, sulfatos, óxidos, complexos, entre outros), e se baseia na formação de quelatos entre os cátions metálicos com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) dissolvidos em solução aquosa (27).

São utilizados os sais de nitratos de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e sais de nitratos de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) como fonte de metais, sendo que, os íons metálicos são imobilizados em uma rede de poliéster rígida, reduzindo o desmembramento durante o processamento. O acréscimo do etileno glicol produz a formação de um éster orgânico, seguido por uma polimerização e em seguida é colocado para ser calcinado e assim obter os CAs (4).

A utilização deste método em pesquisas relacionadas a diversos materiais está cada vez mais difundida, apresentando boas vantagens, como síntese a baixas temperaturas, baixa contaminação, possibilidade de obtenção de pós nanométricos, alto controle estequiométrico, em nível molecular possuem pequeno tamanho de partículas, baixa temperatura de calcinação e de processamento, baixo custo, boa homogeneidade composicional e alta pureza (27), porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados (28, 29).

A descrição química do processo de síntese dos precursores poliméricos está baseada em reações de polimerização através da relação entre o ácido cítrico e cátions metálicos como ilustrado na Figura 4.

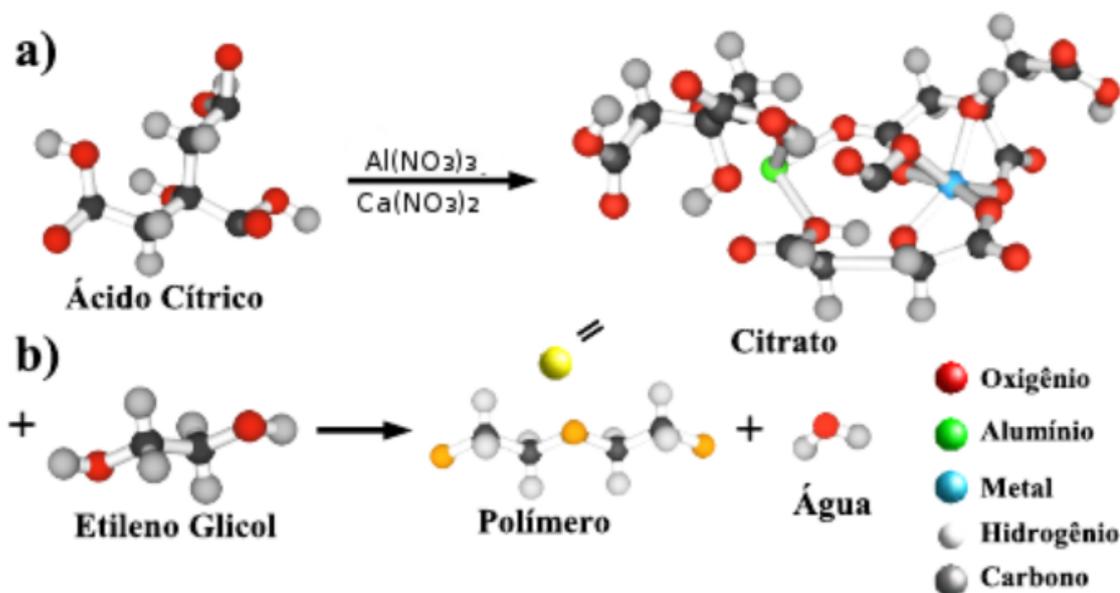


Figura 4: Esquema de reações envolvidas no processo precursores poliméricos. a) Reação de complexação do metal com ácido cítrico, b) Reação de esterificação entre o citrato e o etileno glicol. Figura adaptada: (4)

Após a homogeneização da solução é adicionado o etileno glicol na razão de 70/30 (% em massa) em relação ao ácido cítrico. A reação resultará na formação de uma resina polimérica com o citrato de alumínio e cálcio em forma de gel viscoso de cor amarela transparente (30).

2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A partir do século XX, com o desenvolvimento da mecânica quântica, grande parte dos problemas quânticos são resolvidos com a obtenção da função de onda, pois nela está contida toda a informação sobre o sistema. Como a maioria dos problemas trata-se de muitos corpos, a solução só é possível através de algumas aproximações. Dentre os métodos de solução mais utilizados, destacam-se os métodos baseados na função de onda e os métodos baseados na densidade eletrônica (31).

No método ou teoria do funcional da densidade (DFT - Density Functional Theory) há um constante aprimoramento computacional, tendo inúmeros avanços. As propriedades do estado fundamental de sistemas de muitos elétrons são expressas em termos da densidade de partícula e esta densidade de partícula pode ser calculada (ou obtida experimentalmente).

A DFT teve sua ideia fundamental primeiramente desenvolvida por Thomas e Fermi em 1927 e 1928 (32) (33), respectivamente. Baseado no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, tal teoria não foi completamente aceita na época, mas serviu de ponto de partida para futuros desenvolvimentos. Assim, podemos afirmar que a DFT foi estabelecida a partir de dois trabalhos, um de Hohenberg e Kohn (1964) propondo que a densidade eletrônica determina todos os aspectos da estrutura eletrônica associada ao estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o outro de Kohn e Sham (1965) (34), onde a teoria foi colocada em prática, mas apenas a partir do metade da década de 1970 a tecnologia dos computadores atingiu o desenvolvimento suficiente para permitir uma melhor exploração do método.

Grande parte dos problemas quânticos são resolvidos com a obtenção da função de onda, pois nela está contida toda a informação sobre um dado sistema. No entanto, como se trata de um problema multieletrônico, é extremamente difícil colocá-lo em prática, dificultando a solução exata do problema. Muitos pesquisadores contribuirão na busca da solução, porém, trata-se de um problema de muitos corpos de difícil solução (praticamente impossível), principalmente, por envolver o acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana.

No trabalho de 1964, Hohenberg e Kohn provaram que todos os aspectos da estrutura eletrônica associada ao estado fundamental de um sistema de muitos elétrons são determinados completamente pela densidade dos elétrons. Assim, em princípio, no método do funcional da densidade, calcula-se esta densidade da função de onda e da energia potencial de interação entre os constituintes do sistema e qualquer observável de interesse. Neste trabalho provou-se que a energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é um funcional da densidade de partícula e que esse funcional tem o valor mínimo quando essa densidade de partícula é a densidade correspondente do estado fundamental do sistema.

Em 1965, Kohn e Sham provam (35), a partir do princípio variacional, que o problema de N elétrons interagentes pode ser mapeado de maneira exata em um conjunto de N equações de partícula única. A solução autoconsistente dessas N equações é que fornece a densidade de partícula do estado fundamental do sistema em questão.

2.5 Pacote Computacional CRYSTAL

CRYSTAL (*AbinitioModellinginSolidStateChemistry*) é um programa de uso geral para o estudo de sólidos cristalinos, teve a sua primeira versão lançada em 1988. O software se encontra disponível no cluster do departamento de física, a licença para a utilização do CRYSTAL 09 foi comprada pela Universidade Federal de Pelotas. Esta ferramenta oferece diversas vantagens com a sua utilização, dentre elas, calcula a estrutura eletrônica de sistemas periódicos dentro de Hartree Fock, densidade funcional ou várias aproximações híbridas (global, intervalo separado e duplo híbrido). O código pode ser usado para realizar estudos consistentes das propriedades físicas e químicas de moléculas, polímeros, nanotubos, superfícies e sólidos cristalinos: características estruturais, propriedades vibracionais, estrutura eletrônica, propriedades magnéticas, propriedades dielétricas (susceptibilidades elétricas lineares e não lineares até à ordem), propriedades elásticas, piezoelétricas e fotoelásticas, propriedades Termodinâmicas (Aproximação Quase-Harmônica), propriedades de transporte na ordem local do composto.

Os primeiros cálculos serão os de informações de geometria do cristal, para obtermos uma estrutura molecular em equilíbrio dinâmico. Inicialmente serão fornecidos ao Crystal 09 os parâmetros de simulação, chamado de *INPUT*, com base dos elementos que compõem o nosso material (C_3A) e os critérios de convergência que utilizaremos. Como parâmetros de convergência dos cálculos, pretendemos utilizar o termo de troca e correlação B3LYP, que é um funcional híbrido, que tem se mostrado bastante eficiente na resolução de problemas estruturais característicos em perovskitas. Os pseudopotenciais dos átomos participantes da simulação também serão fornecidos. A seguir, calculam-se as funções de onda das partículas do sistema com base na configuração inicial. Depois, o software resolve as equações de Kohn-Sham (KS) para obter as novas funções de onda, e assim obter a nova configuração geométrica para o cálculo das forças atômicas. Se o somatório das forças atômicas for maior que o critério de convergência, o processo retorna e calcula um novo funcional da densidade com as novas funções de onda. Caso seja satisfeito o critério das forças atômicas, o processo será finalizado fornecendo a configuração otimizada e as propriedades energéticas obtidas. Esse método de cálculo é chamado de auto-consistente.

Após isso, inicia-se o cálculo vibracional com a configuração molecular otimizada, nesta etapa o programa calcula as constantes de força da interação entre todos os átomos do sistema em todas as direções de vibração, um átomo é retirado da sua posição de equilíbrio por um deslocamento em uma de suas direções. Novamente é feito o cálculo da energia do sistema, como na primeira fase, mas sem a otimização. A diferença entre as energias do sistema relaxado e da nova configuração, é utilizada para o cálculo da força agindo sobre o átomo. Esse processo é realizado para todos os átomos do sistema em todas as direções x, y e z. Finalmente são obtidas as frequências e vetores dos modos vibracionais do material estudado.

Por fim, pretende-se comparar os resultados obtidos pela simulação descrita com os dados experimentalmente obtidos, e assim podermos compreender melhor as suas propriedades.

2.5.1 Input

Para que as estruturas possam ser estudadas e posteriormente analisadas, precisamos usar da linguagem usual do Crystal a qual deve-se ter uma estrutura mostrando os dados do componente juntamente com o que se deseja calcular, esta estrutura é denominada de "*INPUT*" como mostra a imagem 5.

```

cubic structure B3LYP
CRYSTAL 163.1 0.1697
0 0 0 54.48 0.3688
221 19.05 0.3546
7.6240 5.402 0.0443
6 0 1 6 8.0 1.0
20 0.0 0.0 0.0 239.668000 -0.292619000E-02 0.460285000E-02
20 0.24 0.24 0.24 57.4419000 -0.374080000E-01 0.331990000E-01
13 0.5 0.5 0.0 18.2859000 -0.114487000 0.136282000
13 0.5 0.0 0.0 6.59914000 0.115635000 0.330476000
8 0.31 0.5 0.5 2.49049000 0.612595000 0.449146000
8 0.25 0.0 0.5 0.944540000 0.393799000 0.265704000
FREQCALC 0 1 2 3.0 1.0
INTENS 1.27790000 -0.227606000 -0.175130000E-01
END 0.3975900000 0.144583000E-02 0.244533000
END 0 1 1 0.0 1.0
20 7 0.160095 1.0 1.0
0 0 8 2. 1. 0 3 1 0.0 1.0
191300. 0.0002204 0.60 1.0
26970. 0.001925 8 4
5696. 0.01109 0 0 8 2.0 1.0
1489.4 0.04995 8020.0 0.00108
448.3 0.17014 1338.0 0.00804
154.62 0.3685 255.4 0.05324
60.37 0.4034 69.22 0.1681
25.09 0.1452 23.90 0.3581
0 1 6 8. 1. 9.264 0.3855
448.6 -0.00575 0.00847 3.851 0.1468
105.7 -0.0767 0.06027 1.212 0.0728
34.69 -0.1122 0.2124 0 1 4 6.0 1.0
13.50 0.2537 0.3771 49.43 -0.00883 0.00958
5.820 0.688 0.401 10.47 -0.0915 0.0696
1.019 0.349 0.198 3.235 -0.0402 0.2065
0 1 5 8. 1. 1.217 0.379 0.347
20.75 -0.0020 -0.0365 0 1 1 0.0 1.0
8.40 -0.1255 -0.0685 0.4764 1.0 1.0
3.597 -0.6960 0.1570 0 1 1 0.0 1.0
1.408 1.029 1.482 0.1802 1.0 1.0
0.726 0.944 1.025 99 0
0 1 1 2. 1. ENDBS
0.453 1. 1. DFT
0 1 1 0. 1. EXCHANGE
0.295 1. 1. PBE
0 3 2 0. 1. CORRELAT
3.1910 0.160 PBE
0.8683 0.313 END
0 3 1 0. 1. TOLINTEG
0.2891 0.406 7 7 7 7 14
13 5 TOLDEE
0 0 8 2. 0 1. 8
70510.0 0.000226 EXCHSIZE
100000.0 0.0019 2463687
2131.0 0.00110 BIPOSIZE
547.5 0.0509 5270575
163.1 0.1697 SHRINK
54.48 0.3688 8 8
19.05 0.3546 LEVSHIFT
5.402 0.0443 18 1
0 1 6 8.0 1.0 MAXCYCLE
239.668000 -0.292619000E-02 0.460285000E-02 5000
57.4419000 -0.374080000E-01 0.331990000E-01 FMIXING
18.2859000 -0.114487000 0.136282000 95
6.59914000 0.115635000 0.330476000 END

```

Figura 5: INPUT utilizado no pacote CRYSTAL para a utilização dos cálculos de estrutura.

Para que o "*INPUT*" esteja de maneira correta segundo a metodologia do *CRYSTAL* ele deve obedecer a seguinte ordem: i) Título, ii) Sistema periódico, iii) Informação cristalina, iv) Grupo espacial, v) Parâmetro de estrutura (dado em Å), vi) Posições de todos os átomos não equivalentes, vii) Conjunto de bases, viii) Qual o cálculo que se deseja, ix) parâmetros computacionais. De acordo com o "*INPUT*" utilizado na imagem 5 podemos definir o significado dos comandos utilizados: *CRYSTAL* - colocado quando o sistema é cristalino (3D); 000 - informação cristalina;

END- Termina o processamento do bloco, definição de geometria e entrada;
ENDBS- Finaliza o processamento de palavras-chave da definição do conjunto de bases;
DFT - É um código de Kohn-Sham;
EXCHSIZE- Tamanho do buffer para integrais de troca de expansão bipolar. Tamanho do buffer para expansão bipolar de integrais de troca (o valor padrão é 4000000, isto é 32 Mb, por núcleo);
FMIXING - Uma matriz da mistura de Fock/KS, no ciclo i é definida como: $F'_i = (1 - p)F_i + pF'_{(i-1)}$ onde p , dado de entrada IPMIX, é a % da mistura. Um valor muito alto de p ($> 50\%$) causa maior número de ciclos de SCF e pode forçar a estabilização do valor total de energia;
LEVSHIFT - Deslocamento do nível de valor próprio;
MAXCYCLE - Número máximo de ciclos de convergência;
SHRINK - Fatores de encolhimento, para gerar uma grade proporcional de k pontos no espaço recíproco;
TOLDEE - Tolerância na mudança na energia total;
TOLINTEG - Critérios de truncagem para integrais bielectrônicas (série de troca de Coulomb e HF);
EXCHANGE e *CORRELAT* - Permitem a seleção dos funcionais de troca e correlação. Se o potencial de correlação não for definido (palavra-chave *CORRELAT*), um potencial somente de troca é usado no Hamiltoniano. Se o potencial de troca não estiver definido (palavra-chave *EXCHANGE*), o potencial de Hartree-Fock é usado;
PBE - Funcional GGA, Perdew-Becke-Ernzerhof;
FREQCALC - Entrada de cálculo de frequências harmônicas;
INTENS- Cálculo de intensidades de infravermelho;
BIPOSIZE - Tamanho do buffer para expansão bipolar de integrais de Coulomb.

A escolha do conjunto de bases é o passo mais crítico na realização de cálculos "ab-initio" de periódicos sistemas, com Hamiltonians Hartree-Fock ou Kohn-Sham. Um conjunto de bases (BS) deve ser dado para cada átomo com número atômico convencional diferente definido na entrada da estrutura cristalina. A entrada do conjunto de bases para cada elemento começa da seguinte forma, por exemplo para o cálcio (Ca): 20 7, onde 20 é o número atômico convencional e 7 é a quantidade de shell. As bases as quais foram usadas foram retiradas das sugestões que estão disponíveis no site do "CRYSTAL unito" (<http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>), para o átomo de Ca foi utilizada a base referente a utilizada na bibliografia (36), para o átomo de alumínio (Al) foi usado a base referente a (37, 38) e por último foi adicionado a base do átomo de oxigênio (O) (39, 40)

2.5.2 Estrutura de Bandas

Em uma estrutura sempre há a proximidade dos átomos, para os sólidos isso faz com que seus elétrons ocasionem uma perturbação nos elétrons dos átomos vizinhos. Essa perturbação é tão influenciável que resulta na divisão do estado eletrônico em uma série de estados eletrônicos espaçados entre si, o que acaba resultando no que chamamos de Banda de Energia Eletrônica ou Band gap.

As bandas de energia dependem da distância interatômica entre os átomos, onde existem bandas de condução e bandas de valência de elétrons, como mostrado na Figura 6. Em materiais condutores, os elétrons preenchem todos os estados pos-

síveis da banda de valência e como o espaçamento é nulo ou há pouco espaço entre a banda de valência e a banda de condução, nenhuma energia é requerida para excitar um pequeno ou grande número de elétrons, possuindo alta condutividade. Em materiais semicondutores, o espaçamento entre as bandas de valência e condução é pequeno, porém suficiente para excitar alguns, isso os dá a característica de serem, normalmente isolantes, mas sob alguma ação externa, como temperatura, iluminação ou campo elétrico, passam a conduzir. Já nos materiais isolantes, o espaçamento entre as bandas de valência e de condução é grande, dificultando a transferência dos elétrons.

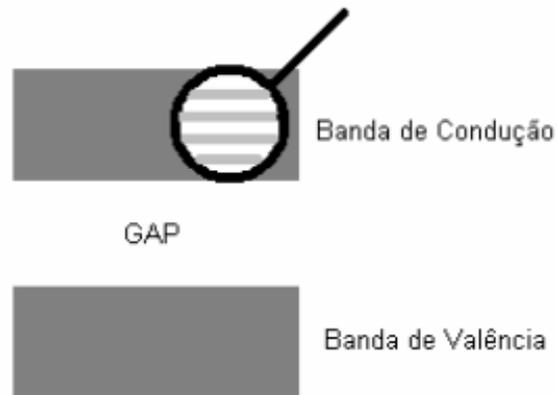


Figura 6: Bandas de valência e de condução juntamente com o Band gap gerado pela distância entre ambos.

3 Metodologia

Os principais métodos de síntese descritas na literatura são definidas por três tipos: estado sólido, química úmida e hidrotermal (13, 16, 17). A utilização de métodos não usuais para a síntese dos CAs é justificado pelo fato de melhorar as qualidades e propriedades do produto final, obter menor custo para a produção e principalmente a redução da temperatura de formação do composto, geralmente as temperaturas usadas na formação deste composto estão acima de 1400 °C (28).

O método dos precursores poliméricos, conhecido como uma variante do método Pechini, criado em 1967, permite uma diminuição significativa da temperatura em aproximadamente 40%, por este fato a utilização desta técnica vem sendo muito utilizada para compostos de Cas, materiais cerâmicos entre outras como as perovskitas (17, 41).

Existem cinco fases cristalinas principais presentes em cimentos comerciais, sendo a mais reativa delas o C_3A que só pode ser obtida experimentalmente em temperaturas altas acima de 1300 °C, como descrevem Mohamed e Mercury (2, 3). Partindo deste fato houve uma procura por um método de síntese ao qual diminui-se significativamente a temperatura do processo de obtenção deste pó nanoparticulado de C_3A .

As amostras dos pós de aluminato de cálcio utilizadas neste trabalho, foram preparadas em 2013, por uma aluna de mestrado do programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFPel (PPGCEM) (30), as quais não foram utilizadas em sua pesquisa de dissertação.

Partindo com o fato de as amostras já estarem prontas, e assim poder economizar material e tempo de preparação, este trabalho foca na parte de caracterização as quais não são muitas utilizadas para este composto e assim, ampliar mais o conhecimento sobre este material que atrai inúmeras pesquisas em diversas áreas.

3.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes aos quais foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho possuem grau analítico de pureza, e não são submetidos a qualquer tratamento prévio. As procedências e o grau de pureza dos reagentes utilizados são mostrados na Tabela 2, de forma que, quando sintetizados, apresentem uma relação entre 3 mols de ácido cítrico para um mol de metal, ocorrendo assim a participação do metal na formação do citrato, na proporção estequiométrica para obtenção do C_3A (30).

3.2 Sínteses das nanopartículas de C_3A

Antes de fazer o processo de síntese é preciso estabelecer quais concentrações são utilizadas, opta-se pela de concentração dos cátions metálicos necessários para a síntese como sendo de 40%, 50% e 60% mol de nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3$) e 60%, 50% e 40% mol de nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2$), respectivamente. Após decidida

Tabela 2: Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados na preparação da síntese ^a.

Reagentes de Partida	Fórmula Química	Marca	Pureza %
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Vetec	99.0
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Vetec	98.0
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec	99.5
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Vetec	99.0

^aFonte: (30)

a proporção das concentrações, pode ser feita a execução da síntese das nanopartículas de C_3A pelo método dos precursores poliméricos, para esta utilização deste método foi utilizado uma relação de ácido cítrico e cátions metálicos na proporção de 3 mols para 1 mol.

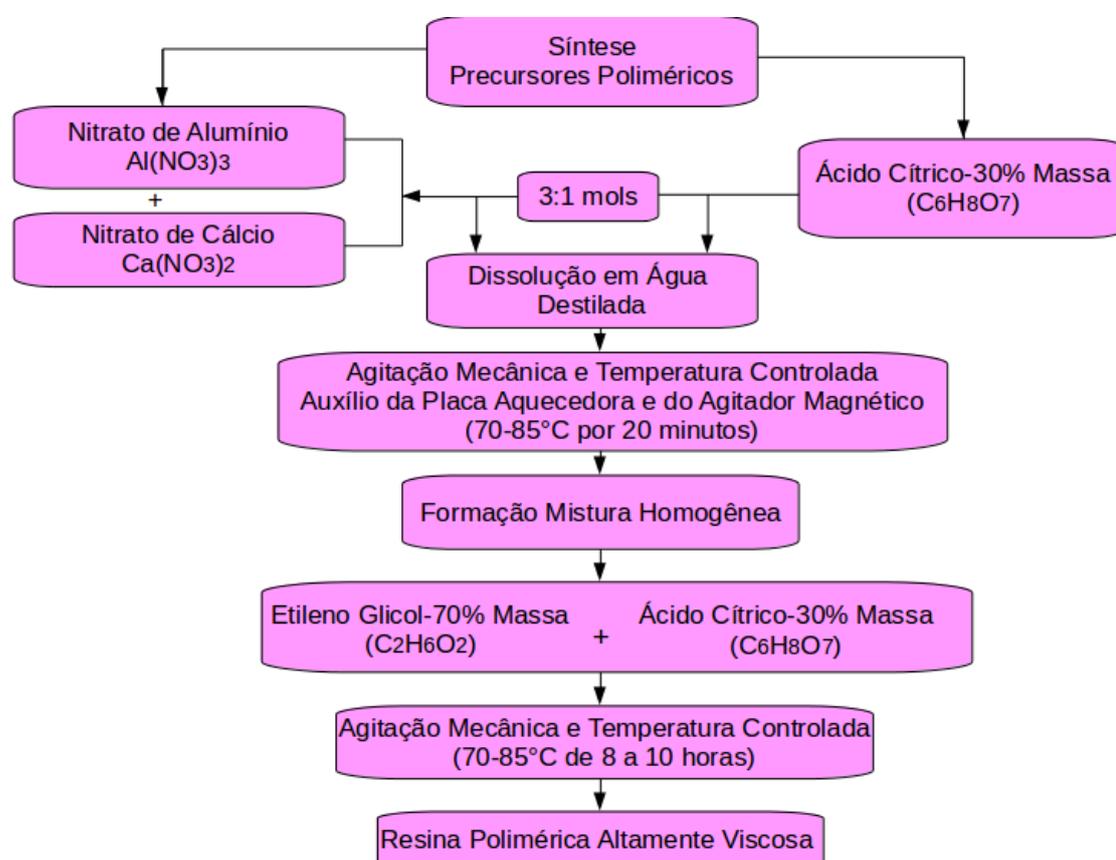


Figura 7: Fluxograma da síntese das Nanopartículas de C_3A .

O citrato formado pelos precursores e o ácido cítrico são colocados em um béquer com adição de água destilada, sob agitação constante, com o auxílio da placa aquecedora e do agitador magnético, para garantir a homogeneização de todos os reagentes, em uma temperatura compreendida entre 70 e 85 °C durante 20 minutos como ilustrado no fluxograma da Figura 7.

Após a solução ficar homogênea, foi adicionado o etileno glicol em uma razão de 70% (em massa) e ácido cítrico 30% (em massa), permanecendo sob agitação constante e temperatura em torno de 70 °C a 85 °C, por um período de 8 a 10 horas, de modo que se obtenha a evaporação da água em excesso e ocorra a polimerização (4, 42). No final a síntese resulta na formação de uma resina polimérica sólida ou gel

viscoso de cor amarela transparente (30).

3.3 Tratamento Térmico

Após a síntese das nanopartículas é feito um tratamento térmico da resina polimérica viscosa. Este tratamento térmico foi realizado em um forno tipo câmara em atmosfera oxidante a uma temperatura de 400 °C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 0,5%/min para ser pré-calcinado, ocorrendo a remoção total da água e de materiais orgânicos (30, 43).

Com a pré-calцинаção o polímero é decomposto dando origem a uma resina expandida, um material de reticulado macroscópico, frágil e de coloração escura semelhante a um material esponjoso, denominada de precursor, sendo conhecido como “puff”, formado devido ao aprisionamento de gases como CO e CO₂ (4, 42). 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 precursor (4, 42, 44).

Em seguida, o pó de partida foi calcinado no mesmo forno para obter as amostras que serão investigadas nas temperaturas de: 800 °C, 1000 °C e 1200 °C em um patamar de 2 horas e com uma taxa de aquecimento de 0,5%/min, como mostrado no fluxograma da Figura 8.

Durante este processo ocorreu à completa eliminação do resto da matéria orgânica proveniente da síntese, resultando em um pó de cor branca chamado de pó precursor, produto final, que será caracterizado posteriormente (4).

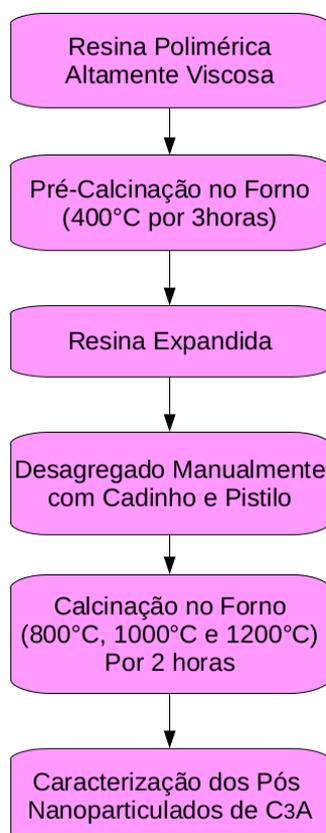


Figura 8: Fluxograma do tratamento térmico de Sínteses das Nanopartículas de C₃A.

4 Técnicas de Caracterização

Foram feitas caracterizações para nove amostras nas três proporções de concentração, 40/60, 50/50 e 60/40 de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente, sendo três para a temperatura de 800 °C, três para a temperatura de 1000 °C e três para a temperatura de 1200 °C, com patamar de 2h em todos os casos.

Nas caracterizações dos pós de C_3A , foram utilizadas as técnicas de difração de Raios X (DRX), espectroscopia micro-Raman e espectroscopia de absorção de luz UV-vis. Posteriormente serão feitas outras análises como microscopia eletrônica de varredura (MEV), absorção de Raios X na borda do cálcio e espectroscopia de luminescência, para analisar características morfológicas, estruturais e ópticas da amostra.

4.0.1 Difração de Raios X

Difração de Raios X é o fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de Raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. Esta técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado (45).

Os pós de C_3A após a calcinação à diferentes temperaturas: 800 °C, 1000 °C e 1200 °C foram caracterizados pela técnica de difração de Raios X. Esta técnica permite determinar os parâmetros cristalográficos e os arranjos dos átomos na rede cristalina, sendo que os materiais cerâmicos apresentam, normalmente, microestruturas, que podem ser caracterizadas por tamanho de domínio e coerência cristalográfica, quantidades de fases cristalinas presentes, existência de fases amorfas e orientação (5, 45).

Neste trabalho, as nove amostras de C_3A , sendo três para cada temperatura, foram caracterizados na forma de pó no difratômetro de Raio X localizado no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Foram utilizados os seguintes parâmetros: equipamento- D8 ADVANCE BRUKER, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, tubo de cobre (Cu), passo de 0.02° com acumulação de 1s/ponto e comprimento de onda (λ) = 1,5418.

4.0.2 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia micro-Raman é baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria, permitindo a identificação de minerais de um composto orgânico ou inorgânico de maneira rápida e sem preparação preliminar. Esta técnica não danifica superficialmente o material, proporcionando a obtenção de informações qualitativas da transformação estrutural e química do material (46).

Neste trabalho, os C_3A foram caracterizados por meio de micro-Raman com o objetivo de identificar a estrutura e fases dos compostos presentes no sistema $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, e o espectro vibracional das amostras em função da concen-

tração de cálcio e alumínio.

As medidas de micro-Raman foram realizadas em um equipamento que se encontra instalado no Laboratório Nacional de Luz Sincotrom (LNLS). O experimento foi realizado com a linha de excitação 780 nm de um laser de argônio como fonte de excitação. A energia foi mantida com uma potência de 15 mW e foi utilizada uma lente de 50 x. O sistema de detecção da luz espalhada foi detectada por um detector CCD acoplado ao espectrômetro.

As amostras em pó foram analisadas sem preparação e em temperatura ambiente. No micro-Raman foi utilizado o auxílio do microscópio, para realizar o foco do feixe de laser com aumento de 500 vezes, selecionou-se a aquisição da região 3,7 luminescência.

4.0.3 Espectroscopia de absorção de luz UV-visível

A espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível (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), com um equipamento da marca Varian, modelo CARY 500.

A espectroscopia ultravioleta e visível (UV-vis) tem como objetivo analisar as propriedades óticas em relação à absorção e refletância, sendo um dos métodos analíticos mais usados em diversas áreas, e vem sendo empregada há mais de 50 anos para identificação e determinação quantitativa de muitas espécies moleculares inorgânicas, orgânicas e bioquímicas em diferentes tipos de materiais. A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para a identificação dos grupos funcionais na molécula e permitem determinar a largura aproximada Band gap ótico de energia (47). Gap de energia é a diferença em energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução em semicondutores cristalinos, sendo um parâmetro físico fundamental e que pode ser medido. Sendo que a técnica de espectrofotometria no visível e ultravioleta permitem determinar a largura aproximada Band gap ótico de energia, sendo calculado através do método de Tauc. Para os gráficos, foi feita uma extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva obtida, até o eixo de energia e o eixo y de refletância.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol⁻¹ para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.

5 Resultados e Discussões

5.1 Difração de Raios X

Os pós de C_3A foram obtidos em diferentes temperaturas de calcinação, 800°C, 1000°C e 1200°C, com as diferentes concentrações de nitrato de cálcio $Ca(NO_3)_2$ e de nitrato de alumínio $Al(NO_3)_3$ nas proporções de 40/60%, 50/50% e 60/40% respectivamente, foram analisados por meio de difração de Raios X, para acompanhar a formação do início da cristalização do C_3A e a identificação das demais fases cristalinas. As Figuras 9, 10 e 11 para as concentrações de 40/60%, 50/50% e 60/40% respectivamente, ilustram os difratogramas das nove amostras em estudo.

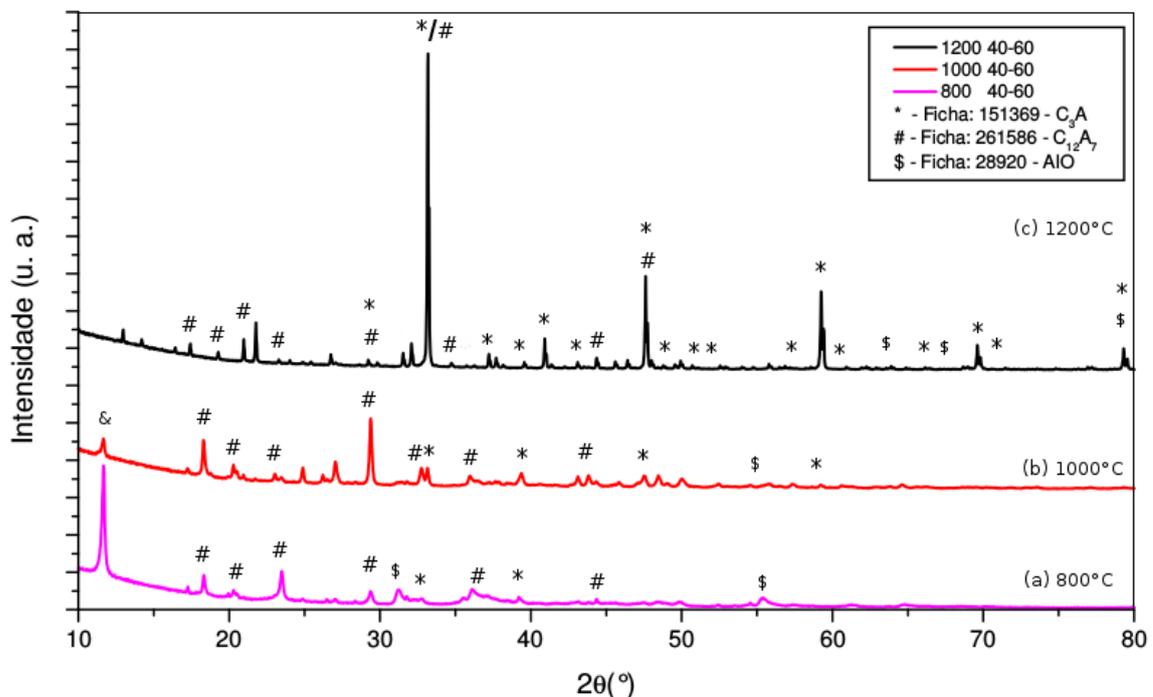


Figura 9: Difratograma da amostra na proporção de 40% de $Al(NO_3)_3$ e 60% de $Ca(NO_3)_2$, para as temperaturas de a) 800°C, b) 1000°C e c) 1200°C. As fichas 151369, 261586 e 28920 representam o C_3A , AlO e $C_{12}A_7$.

É possível constatar nas difrações obtidas, as diferenças dadas pela variação da temperatura e das proporção de $Ca(NO_3)_2$ e de $Al(NO_3)_3$. Há uma grande mudança para cada difração, onde algumas apresentam mais picos de difração pertencentes a diferentemente fases do que as outras, indicando uma mudança nítida de estrutura.

Além disso, nota-se para todas as amostras que ocorre uma elevação de “background” no início dos difratogramas, devido a espalhamentos de baixo ângulo. Podemos perceber que na temperatura de 800°C começam a surgir alguns picos, mostrando o início da cristalização das diferentes fases. Estes picos são inicialmente como alguns compostos orgânicos não completamente degradados, devido a temperatura de calcinação ainda não ser muito alta, mas, a associamos à existência de picos agudos na região entre $2\theta = 20^\circ$ a $2\theta = 35^\circ$ próprios da fase do

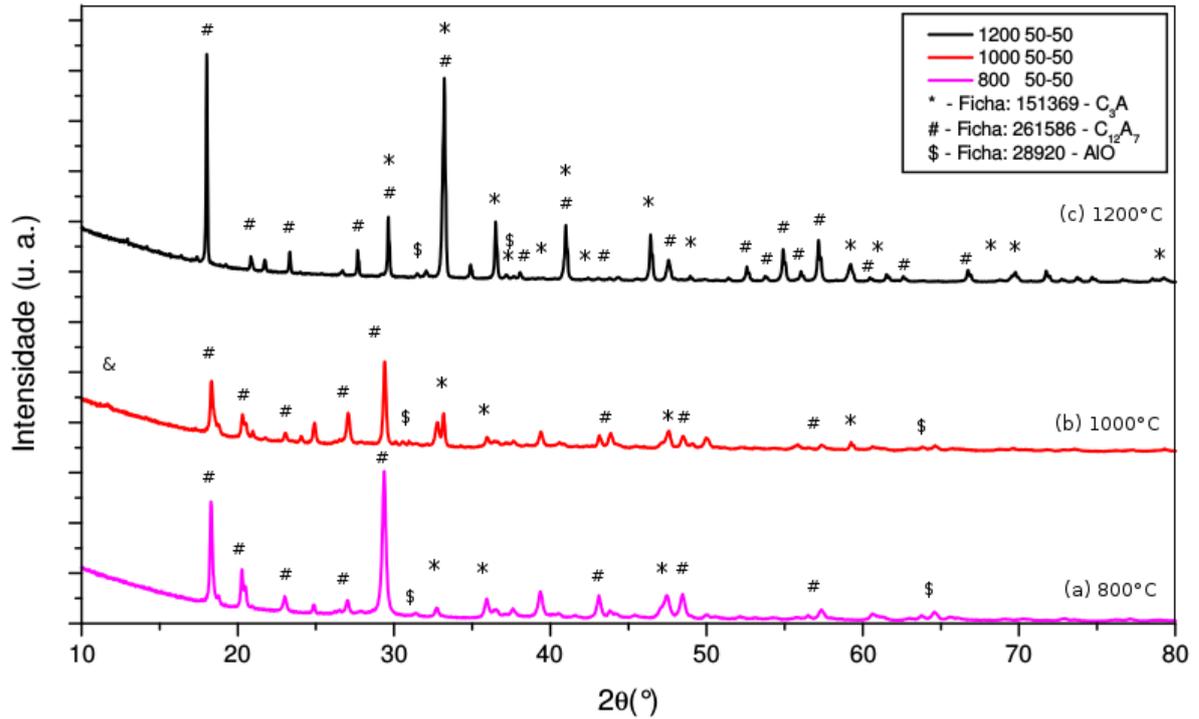


Figura 10: Difratograma da amostra na proporção de 50% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 50% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para as temperaturas de a) 800°C, b) 1000°C e c) 1200°C. As fichas 151369, 261586 e 28920 representam o C_3A , AlO e C_{12}A_7 .

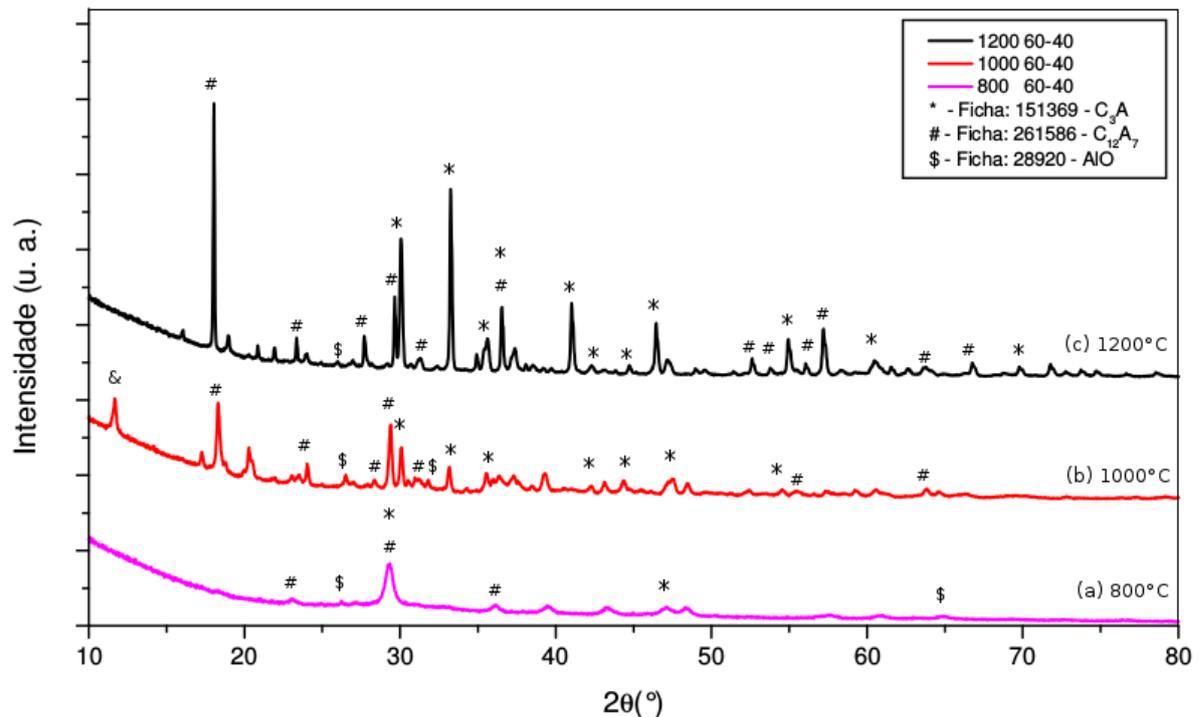


Figura 11: Difratograma da amostra na proporção de 60% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 40% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para as temperaturas de a) 800°C, b) 1000°C e c) 1200°C. As fichas 151369, 261586 e 28920 representam o C_3A , AlO e C_{12}A_7 .

aluminato de cálcio e da fase do C_{12}A_7 , identificados pela ficha cristalográfica 261586 (48).

Podemos observar a presença de uma fase monocarboaluminato (*monocarboaluminate*), identificada pelo símbolo “&”, aparecendo mais nitidamente para a amostra de proporção 40/60% na temperatura de 800 °C, e sua presença ocorre em todas as três amostras de 1000 °C com uma intensidade singela, mas que demonstra a presença da mesma, que para as outras duas. Esta fase & é encontrada nitidamente em $2\theta \sim 12^\circ$, correspondente a fase monocarboaluminato ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CH}_{11}$), uma fase que contém carbono, descrita por Leon Black (49). Black relata que na síntese de seu composto ele tenta excluir o dióxido de carbono, mas mesmo assim ele obteve um produto final que estava presente esta substância (49). Partindo deste fato, temos uma prévia conclusão de que esta fase a qual foi obtido nas difrações, podemos ver que o carbono está presente nas vibrações de raman, é correspondente a esta fase, visto que não se teve a preocupação de excluir das amostras o dióxido de carbono (CO_2). Esta estrutura porém desaparece para temperaturas maiores que 1000 °C, devido o calor ter consumido todo o carbono presente.

À medida que se aumenta as temperaturas, de 800 °C até 1200 °C, é observado o aparecimento de vários picos de difração, os quais pertencem majoritariamente a fase do C_3A , tornando-se mais agudos com o aumento da temperatura, correspondente à ficha cristalográfica 15369 (50) do aluminato tricálcio (C_3A). Como observa-se nos difratogramas das figuras 11, 10 e principalmente na figura 9.

Podemos ver pelo difratograma nas temperaturas de 1000 °C e 1200 °C das Figuras 9, 10 e 11, que está nítida a presença da fase C_3A e a fase C_{12}A_7 (secundária). As fases C_3A e C_{12}A_7 foram identificadas por diversos pesquisadores, em diferentes temperaturas de calcinação e até mesmo para as mesmas utilizadas nesse estudo (3, 15, 21, 51, 52).

Podemos observar pelas difrações, que em $2\theta \sim 18^\circ$, ocorre uma difração que corresponde a fase C_{12}A_7 , chamada de mayenita, a qual está presente em todas as difrações. Cinmay Ghoroi (2007) (51) a caracteriza como sendo uma fase intermediária em condições de bom contato interpartícula. A fase secundária C_{12}A_7 está presente desde o começo da cristalização em 800 °C, apresentando picos bastante intensos, mas, podemos notar que somente a proporção 60/40% apresentou um pequeno pico, diferentemente das outras duas. Este fato nos mostra que as proporções de cada componente da mistura pode e alterar a estrutura cristalina do material.

Assim como diversos autores relatam que o pico principal do aluminato de tricálcio é o de $2\theta \sim 33^\circ$ (3, 15, 21, 51–53), também o identificamos como o principal, sendo o mais intenso de todos, seguido de outros menores que indicam a presença desta fase para todas as amostras.

O aluminato tricálcio também é encontrado no pico $2\theta \sim 39^\circ$, principalmente notado para as amostras 40/60, figura 9(a), onde podemos ver que o mesmo está presente em todas as difrações, segundo que só a intensidade varia. Xuerun Li et al (15) nas suas análises observou a presença desta fase como C_3A cúbica.

Podemos observar que os nove difratogramas das Figuras 9, 10 e 11, a medida em que se aumenta a temperatura, a quantidade de C_3A aumenta, assim como quando se aumenta os tempos de calcinação, as quantidades de C_3A aumentam. Podemos chegar a uma prévia conclusão de que quando se aumenta ainda mais esta temperatura, a fase do aluminato de tricálcio seja predominante até que ela seja a única fase presente no material, entretanto, temperaturas muito elevadas podem ser

necessárias (15, 51).

É importante destacar que a proporção que favorece o aluminato tricálcio é a de 40/60%, a qual contém maior parte da mistura de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, com seu pico de maior intensidade em 33° . Visto isso, a proporção que favorece a fase mayenita é a proporção de 60/40%, contendo maior parte de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ na mistura, com seu pico de maior intensidade na faixa de 18° deixando como fase secundária o C_3A . Já para a proporção intermediária 50/50% temos a presença das duas fases principais, mostrando picos de intensidade iguais. Estes dados de proporção parecem muito adequados visto a que a estequiométrica do composto final C_3A .

Podemos notar ainda um fato curioso sobre as proporções, quando há maior presença de cálcio, isto ocorre para a figura 9, observa-se que há mais picos de difração, mostrando que nesta condição as amostras ficam mais cristalinas, diferentemente da figura 11 onde há menor cristalinidade pelo fato de ter maior proporção de alumínio. Em alguns estudos a adição de alumínio é feita a fim de limitar e diminuir a formação de C_3A nas composições (54), mas o que não é o caso do presente, cujo o mesmo foi feito a fim de ver qual a melhor proporção para a obtenção do C_3A .

Embora muitos picos já foram identificados, ainda há alguns que precisam ser definidos para que se tenha a composição exata do material as quais se é estudado, porém são de difícil definição, devido ao número de picos de difração de mesma intensidade.

5.2 Espectroscopia Raman

As espectroscopias Raman, ilustradas nas Figuras 12, 13 e 14, foram feitas para as amostras nas temperaturas de 800°C , 1000°C e 1200°C , a partir das concentrações de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nas proporções de 40/60%, 50/50%, 60/40%, respectivamente, os dados de raman da concentração 60/40%, estão incompletas devido a dificuldade em medir o pó da amostra de 800°C . Isto se deve há algumas características como pouca cristalinidade, dificultando a visibilidade dos espectros determinada por difração.

As vibrações do espectro em 500cm^{-1} e 750cm^{-1} , são nítidas e mais fortes, o que corresponde a vibração simétrica do AIO, a mesma encontrada por Leon Black (49). Associada a estas, observa-se bandas em $\sim 270\text{cm}^{-1}$ e $\sim 1065\text{cm}^{-1}$, que correspondem a vibração CaO e CaCO_3 respectivamente, comprovando assim que nosso material possui a fase C_3A , devido ao consumo do cálcio e formação do C_3A .

Podemos observar a presença de um modo Raman da fase monocarboaluminato, podendo ser visualizada em todas as espectroscopias Raman pelas vibrações do carbontao de cálcio (CaCO_3), Figuras 12, 13 e 14, comprovando a presença fase monocarboaluminato descrita na literatura e vista nos difratogramas de Raios X.

Na figura 13, em $\sim 350\text{cm}^{-1}$, $\sim 600\text{cm}^{-1}$ e $\sim 840\text{cm}^{-1}$ surgem bandas fracas, correspondentes à vibração degenerada do oxigênio nas temperaturas entre 800°C a 1200°C (52), sendo que na figura 12 as vibrações do oxigênio ocorrem somente em $\sim 320\text{cm}^{-1}$, 540cm^{-1} e 710cm^{-1} .

A partir dos espectros pode-se concluir que o CaO (Óxido de cálcio) possui uma elevada angulação 180° , sendo o primeiro a se organizar na rede cristalina,

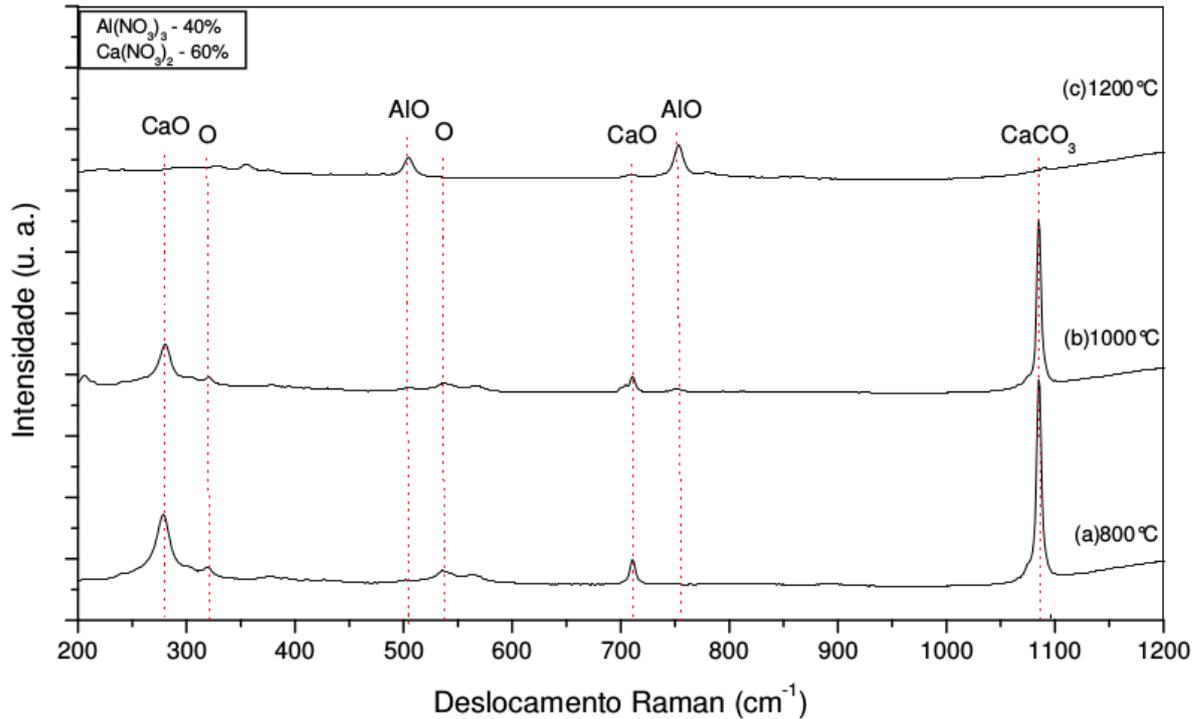


Figura 12: Espectros Raman dos pós de C_3A na proporção de 40/60% nas temperaturas de calcinação a) 800 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C.

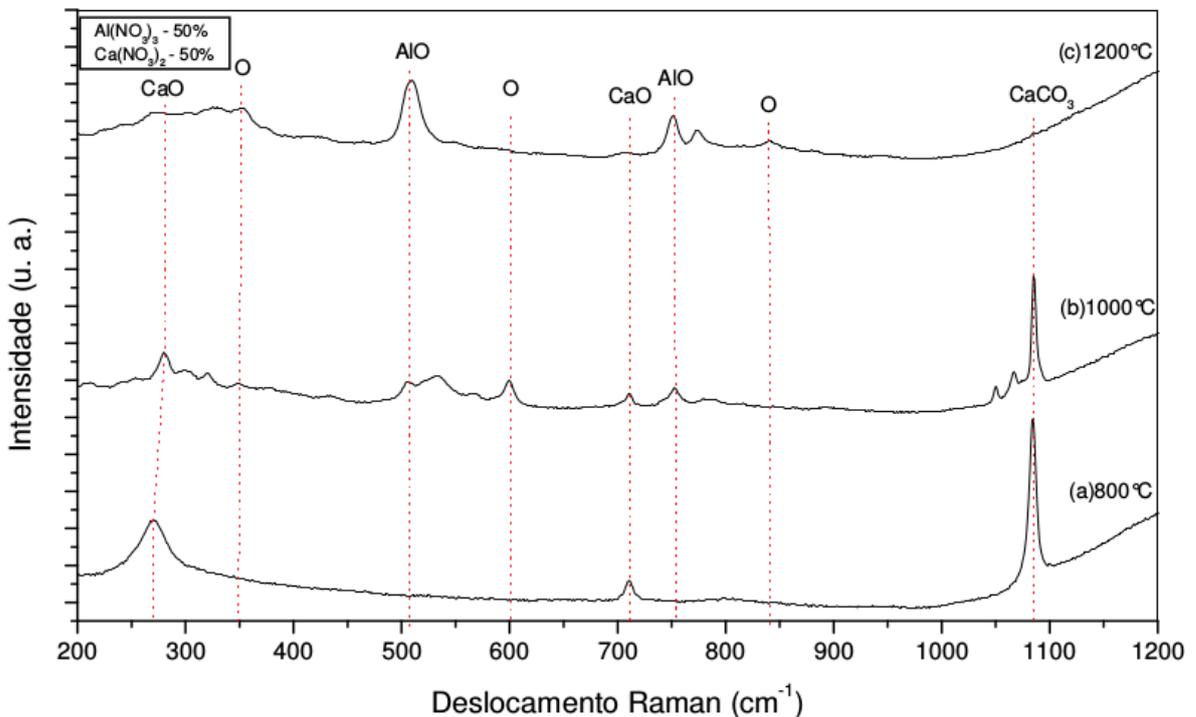


Figura 13: Espectros Raman dos pós de C_3A na proporção de 50/50% nas temperaturas de calcinação a) 800 °C, b) 1000 °C e c) 1200 °C.

ocorrendo este processo na temperatura de 800 °C e 1000 °C, mas na temperatura de 1200 °C observamos apenas um leve ondulação no espectro (52).

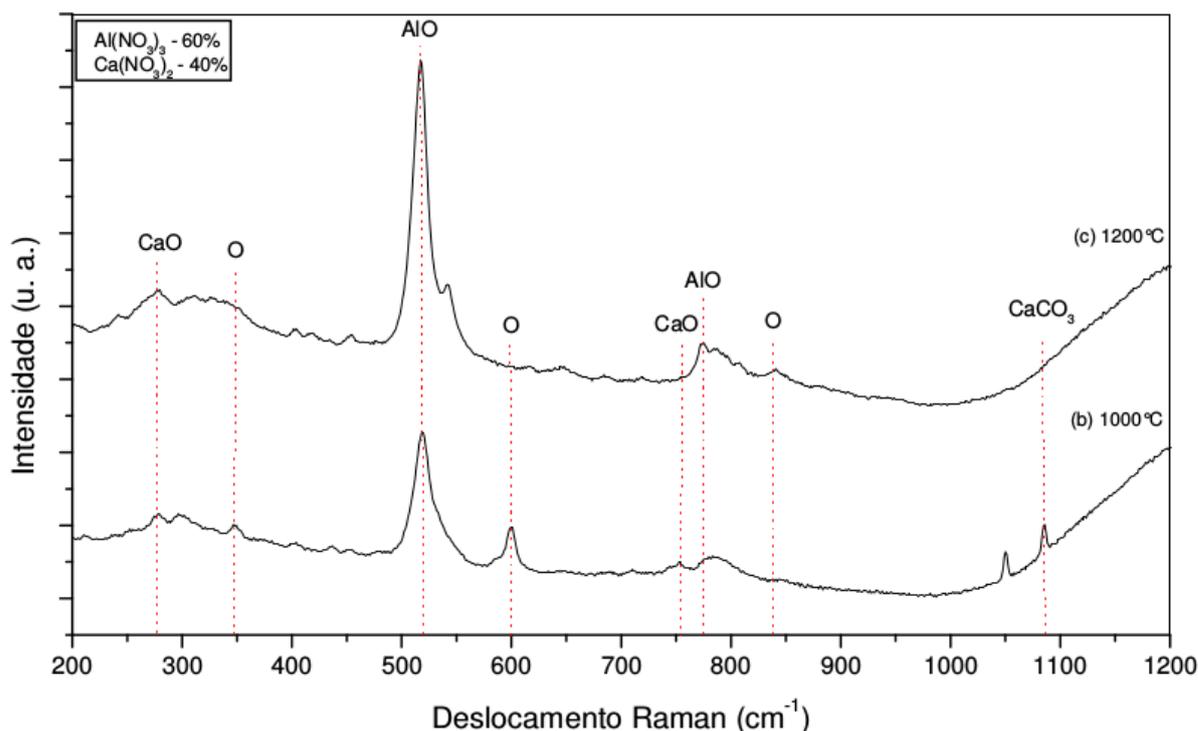


Figura 14: Espectros Raman dos pós de C_3A na proporção de 60/40% nas temperaturas de calcinação b) 1000°C e c) 1200°C, visto que para a temperatura de 800°C não foi visualizado espectros devida a falta de cristalinidade.

O fato mencionado nas difrações de Raios X sobre as proporções de alumínio e cálcio alterarem as concentrações das fases presentes é comprovado pelas vibrações Raman apresentadas. Podemos observar para a proporção 40/60%, figura 12, contendo mais cálcio, os espectros mostram a presença de maior número de vibrações na faixa de bandas de $\sim 1090\text{cm}^{-1}$ que pertencem ao CaO. Já para a amostra de 60/40%, figura 14, contendo maior quantidade de alumínio na mistura, os espectros mostram as vibrações na faixa de bandas de $\sim 520\text{cm}^{-1}$ do óxido de alumínio (AIO). Na figura 13 pode-se observar que as vibrações pertencentes ao CaO vão diminuindo a mesma proporção em que aumentam as vibrações do AIO, como era o esperado.

Como conclusões prévias, pode-se observar que o cálcio foi o primeiro na concentração a se organizar nas redes cristalinas, depois o alumínio e por último os oxigênios.

5.3 Espectroscopia de absorção de luz UV-visível

Os valores dos bandgaps foram obtidos a partir do coeficiente de absorção pela técnica gráfica de Wood Tauc. As Figuras 15, 16, 17, apresentam os gráficos para todas as absorções das amostras, obtidos por uma extrapolação linear de uma reta, traçada a partir da tangente à curva, 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 C_3A . Este método é útil pois leva em consideração os estados intermediários, os quais contribuem para a absorbância ao alargar o range de absorções. Tais estados são identificados pelo fato de que a curva de absorbância não alcança o valor zero no eixo de intensidade.

Estas transições secundárias e portanto menos prováveis, participam diretamente da taxa com que o fóton é absorvido e com qual energia. Assim também, podem levar a espectros de emissão luminescentes. Neste trabalho não foi abordado a resposta luminescente do C_3A , visto que ainda é necessária uma abordagem teórica mais robusta que a presente neste documento para compreender os processos. Tudo se torna ainda mais complicado devido a presença de fases adicionais como a mayenita.

Pelos espectros UV das Figuras 15, 16, 17 podemos observar para as temperaturas de 800 °C e 1000 °C a presença de um Band gap na ordem de 2,62 eV a 3,42 eV pertencente ao AIO (55), devido a sua predominância como já era esperado pelo observado nas difrações de raios-x, que nos mostram a presença desse óxido de alumínio devido a temperatura de calcinação ainda ser baixa. Desta forma, os resultados são apenas qualitativos para amostras entre 800 °C e 1000 °C, pois, os band gap's são ainda muito baixos.

Os resultados obtidos pelos espectros e pelo cálculo do Band gap indicam que o aumento da temperatura leva a presença de apenas um Band gap de energia, para a temperatura de 1200 °C, indicando o aumento da ordem estrutural pelo tratamento térmico, como esperado (2, 3). Para as proporções de 40/60% e 60/40% podemos observar um Band gap de 5,97 eV o qual pertence ao C_3A , e um Band gap intermediário de 5,58 eV para 50/50% ao qual pertence a uma média entre os gaps do C_3A (5,9 eV) e da mayenita (5 eV) (56).

Podemos observar um fato curioso no UV-vis referente a figura 16 (50/50%), esta foi a amostra que se mostrou com a menor concentração de C_3A , onde o Band gap de energia medido foi de 4.41 eV, o qual acaba se aproximando da mayenita. Isto pode ser observado pela difração de Raios X na figura 10, sendo a mayenita a fase predominante e o C_3A a secundária.

Observa-se na figura 15 à medida em que a temperatura aumenta a Band gap do C_3A cresce, como era o esperado para esta proporção conforme vimos nas análises anteriores.

Na figura 16 para a temperatura de 800 °C temos o menor Band gap de energia, por conta da menor concentração de C_3A na composição. Já quando a temperatura aumenta para 1000 °C temos o aumento da Band gap, mas já para a temperatura de 1200 °C temos um redução nesta energia, o que pode estar sendo causado pelo aumento da concentração de mayenita presente nestas amostras, conforme podemos observar na figura 10.

É importante notar que para as amostras de 800 °C com a proporção de 60/40%, na figura 17 o segundo Band gap de energia é irrelevante, pois a inflexão da curva não é pronunciada como para as demais amostras, nos parece que neste caso o regime de dois Band gap é menos significativo ou os dados serão menos precisos por isso não foi feita a extrapolação neste caso. O mesmo ocorre para as amostras de 1200 °C, como visto na revisão bibliográfica, a partir do aumento da temperatura, aumenta a quantidade de C_3A presente na amostra, conseqüentemente diminuindo a proporção das outras fases, neste caso a mayenita.

É observado neste caso que o regime de dois Band gap é certamente suprimido se comparado as amostras de menor temperatura do tratamento térmico.

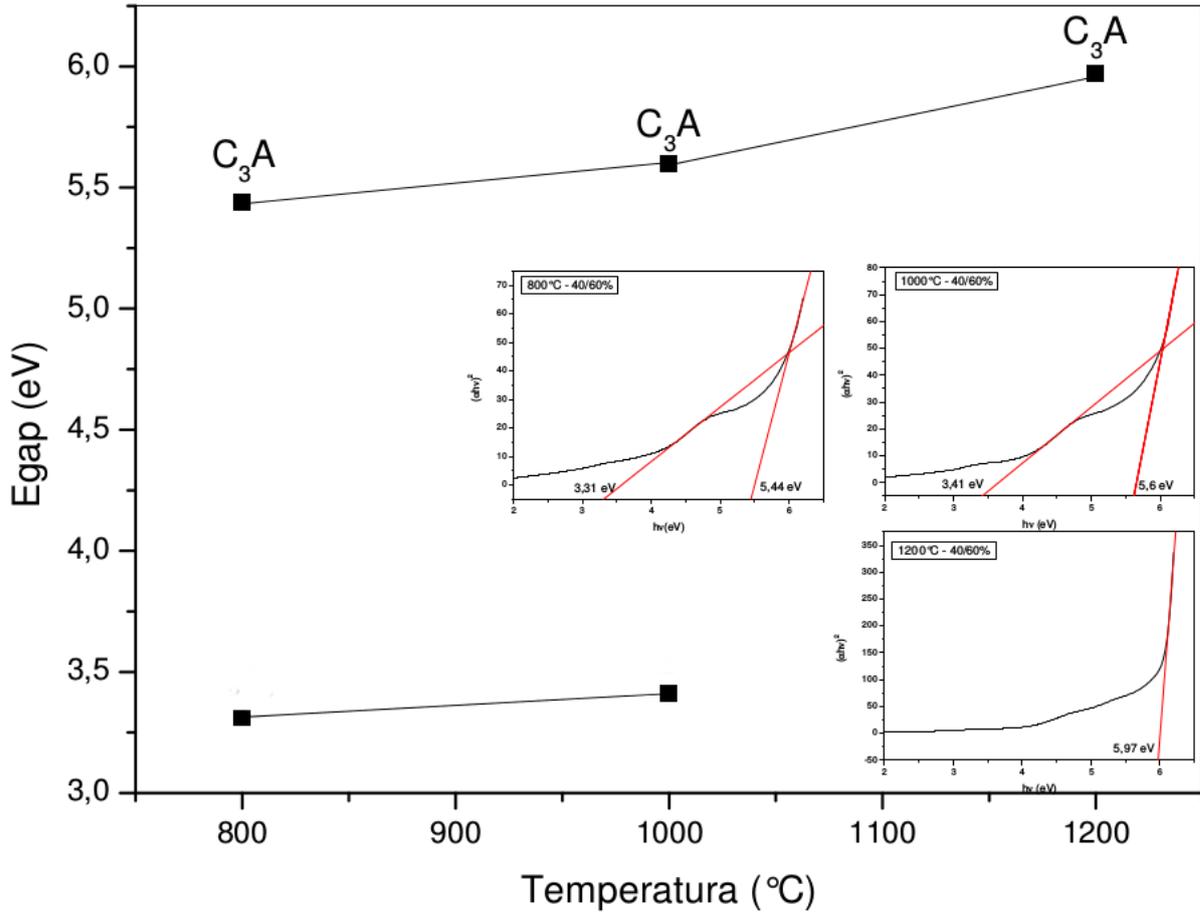


Figura 15: Espectro de UV-vis, com extrapolações de Tauc dos pós de C_3A na proporção de 40/60% nas temperaturas de calcinação de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C.

Pela tabela 3 podemos ver com mais clareza o que está acontecendo com os Band gap de energia conforme é feita a variação das proporções de mistura e das temperaturas. Na proporção de 40/60% podemos observar conforme a temperatura cresce, ocorre o aumento da Band gap do C_3A , fechando a discussão pelas difrações na figura 9. Mas diferentemente, as outras duas proporções, 50/50% e 60/40%, podemos observar um fato curioso, onde na temperatura de 800 °C para 1000 °C temos uma suba nesta energia, mas a passagem de temperatura de 1000 °C para 1200 °C temos um leve decaimento da energia, que não é difícil de ser explicado, já que com esta análise fechamos a explicação sobre o aumento da concentração da maynenita na composição conforme aumentamos a concentração de alumínio na estrutura.

Tabela 3: Gap de energias do C_3A experimental, nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C nas proporções de 40/60%, 50/50% e 60/40% das nove amostras.

$Al(NO_3)_3$ $Ca(NO_3)_2$ (%)	800 °	1000 °C	1200 °C
40/60	5,44 eV	5,6 eV	5,97 eV
50/50	4,41 eV	5,68 eV	5,58 eV
60/40	5,39 eV	5,5 eV	5,53 eV

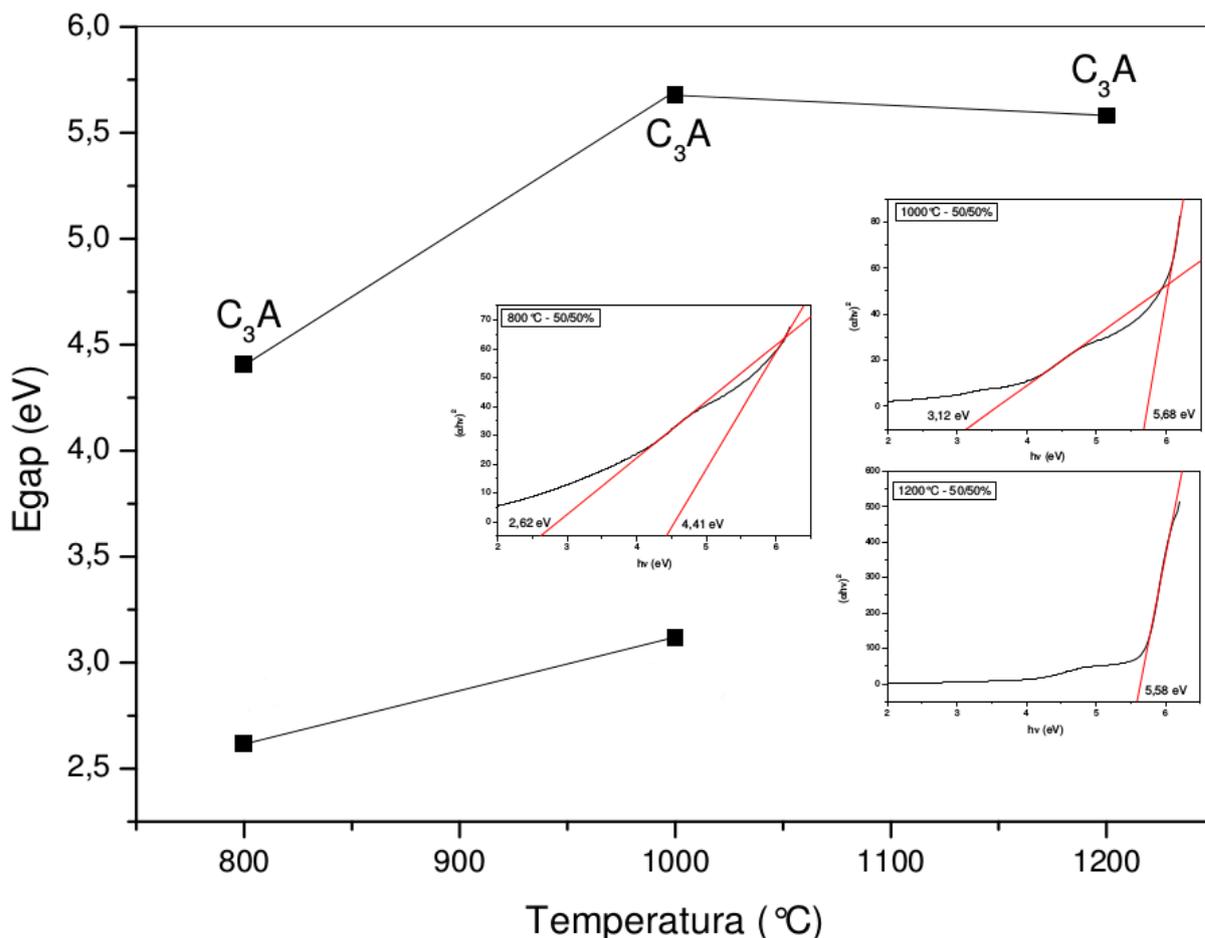


Figura 16: Espectro de UV-vis, com extrapolações de Tauc dos pós de C_3A na proporção de 50/50% nas temperaturas de calcinação de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C.

5.4 Estrutura de bandas de energia

Dentre todas as propriedades dos materiais, será dado ênfase, neste estudo, à estrutura de bandas e a estrutura de bandas de energia do material está apresentada na figura 18. Para esta análise foi utilizado o servidor cristalográfico de *Bilbao* (57), cujo é um site com programas e bancos de dados cristalográficos disponíveis gratuitamente on-line (<http://www.cryst.ehu.es>). O servidor dá acesso a informações gerais relacionadas a grupos de simetria cristalográfica (geradores, posições gerais e especiais, subgrupos máximos, zonas de Brillouin etc.). Além das ferramentas simples para recuperar os dados armazenados, existem programas para a análise das relações grupo-subgrupo entre grupos espaciais. Os pontos da zona de Brillouin escolhidos foram os mesmos propostos por CracknerII (58).

Os tipos de vetores- k do grupo espacial $Pa-3$ foram os utilizados, definidos na figura de estrutura de bandas por Γ , R , M , X . Podemos observar que o *bandgap* de energia do tipo é indireto, passando da banda de valência no ponto X e indo para a banda de condução no ponto R .

Pode-se observar na figura 18 que o topo da banda de valência ocorre no ponto k designado como " X " no espaço recíproco e a base da banda de condução no ponto " R ", caracterizando este como um Band gap indireto. A diferença de energia

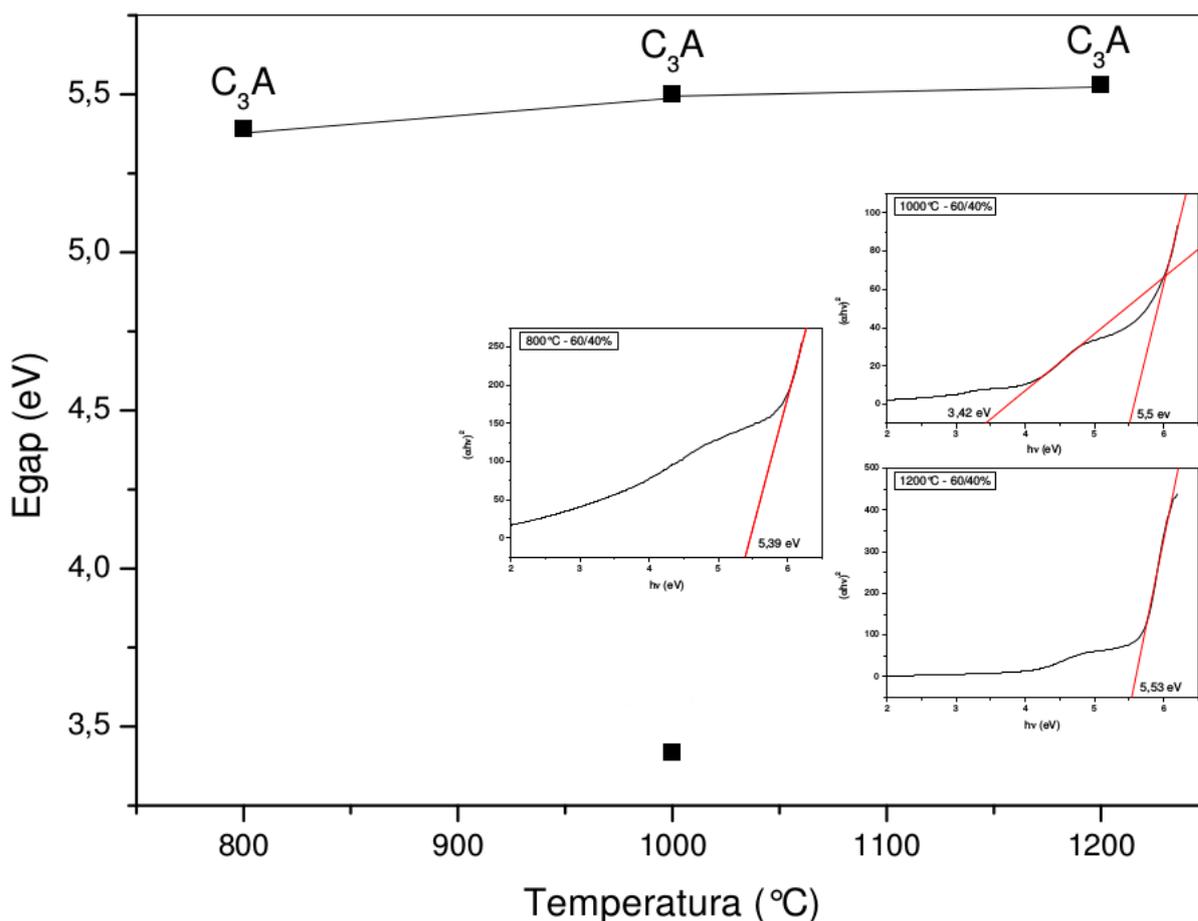


Figura 17: Espectro de UV-vis, com extrapolações de Tauc dos pós de C_3A na proporção de 60/40% nas temperaturas de calcinação de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C.

estimada para esta separação foi de 5,8 eV, a qual esta ligeiramente subestimada.

Foi encontrada uma deficiência no número de estados na banda de valência, sendo este um fato a ser estudado, pois limita a quantidade de elétrons disponíveis para serem fotoemitidos e prejudica a estatística da população no decaimento. Assim o regime de dois Gap's é mais difícil de ser determinado, pois a contribuição passa a ser nítida da fase C_3A somente quando está é claramente predominante.

O Gap indireto observado para o C_3A leva a outro fato interessante, consistindo no processo de excitação e decaimento eletrônico que acabam por ser retardados, ocorrendo isto por ser necessária a migração entre pontos "K" diferentes na rede recíproca. Assim, caso em um estudo futuro, adicionar o C_3A a elementos de terras raras, como o európio (Eu) criando materiais que podem ter características fosforescentes e tendo tempos de vida que vão desde milissegundos até horas, ou a materiais fluorescêntes tendo um tempo de vida curto, da ordem de pico ou nanossegundos (59).

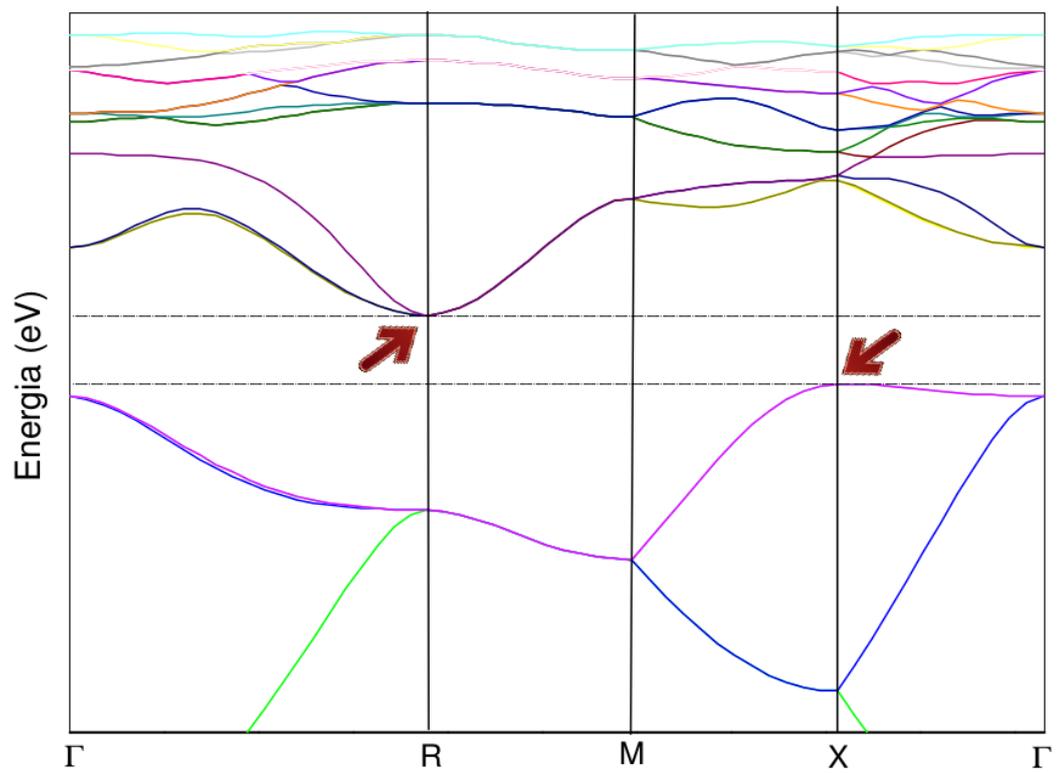


Figura 18: Estrutura de bandas de energia do C_3A , onde obtivemos um Band gap de energia indireto da banda de valência no ponto "X" e com a base da banda de condução no ponto "R", indicados pelas setas.

6 Conclusões

O C_3A além de ser um material muito usado na indústria cimentícia em pequenas concentrações, pode ser tratado como um material refinado e usado como matéria prima em áreas médicas ou até mesmo odontológicas. Com esse estudo, acabamos de ver como isso é possível, pelas análises feitas, chega-se a conclusão de que as possibilidades são infinitas desde que a química, física sejam usadas com sabedoria.

Com as diversas análises feitas no presente trabalho, chegamos a um fato interessantíssimo, o de que este material sendo estudado sem (presença somente da fase C_3A) ou com a presença de outras fases é capaz de nos trazer diversas aplicabilidades que podem auxiliar no nosso dia-a-dia e no futuro de nossas gerações.

Usando a variação das proporções dos reagentes, pode-se ter inúmeras características específicas, dentre elas um Band gap de energia controlável, fases que mudam conforme adicionemos agentes externos, como atmosferas diferentes, concentrações diferentes, entre outros. Além disso podemos transformar ainda mais nosso material com o recurso da variação da temperatura, com temperaturas mais baixas pode-se criar materiais que contenham elementos com quantidades significativas de carbono, tornando nosso material diferente, e com a adição de temperatura mais elevadas no tratamento do material, podemos obter um produto final mais puro, com suas características, tanto energéticas como estruturais, mais controláveis.

Para nos surpreender tivemos a presença de uma fase inesperada, as difrações de Raios X mostraram a presença de uma fase que em algumas técnicas de síntese se torna algo raro e difícil, mas não impossível, a presença da fase corresponde ao monocarboaluminato ($Ca_4Al_2CH_{11}$), descrita por Leon Black, a qual a mesma fase é vista nas vibrações Raman, com a qual só ocorrem com certas concentrações de $Ca(NO_3)_2$ $Al(NO_3)_3$, para este estudo com as proporções de 50/50% e 60/40%.

Como já era o esperado através de uma vasta revisão bibliográfica, encontramos em todas as nossas amostras a presença de uma fase, que aqui neste estudo chamamos de secundária, $C_{12}A_7$, chamada de mayenita. Observando os nove difratogramas, e as demais análises, podemos comprovar a partir de mais de uma técnica de caracterização que a medida em que se aumenta a temperatura, a quantidade de C_3A aumenta, assim como quando se aumenta os tempos de calcinação, as quantidades de C_3A aumentam.

As análises espectrais ajudaram a mostrar como ocorre a formação do nosso material, assim pode-se concluir que o CaO é o primeiro a se organizar na rede cristalina, depois o alumínio e por último os oxigênios. Como era esperado que o aumento da temperatura iria aumentar a quantidade e proporção do C_3A e os resultados obtidos pelos espectros e pelo cálculo do Band gap leva a presença de apenas um Band gap de energia, para a temperatura de $1200^\circ C$, indicando o aumento da ordem estrutural pelo tratamento térmico, indicando com o auxílio de uma abordagem computacional que nosso material tem uma estrutura de bandas com regime indireto, indicando que os vetores- k do grupo espacial $Pa-3$ passam da banda de valência no ponto X e vão para a banda de condução no ponto R , o que torna este material muito promissor para aplicações que utilizem a fosforescência e fluorescência.

7 Sugestão Para Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi desenvolvido a síntese pelo método Pechine do composto C_3A com variações de concentrações e de temperatura. Com base nos resultados encontrados, pode-se ter a ideia de inúmeros trabalhos futuros, abaixo há as seguintes propostas para estudos futuros:

- a) Sintetizar o composto com taxas de aquecimentos maiores, com atmosfera variadas com o intuito de controlar sua taxa de aumento de concentração do C_3A ;
- b) Fazer refinamento de Rietveld, a fim de caracterizar todas as fases existentes na amostra;
- c) Utilizar outro programa de cálculo de estrutura a fim de obter dados mais quantitativos e com um tempo de cálculo menor;
- d) Calcular as frequências e fim de corroborar com os dados já obtidos;
- e) Utilizar o programa de cálculo de estrutura e calcular o quanto a fase secundária mayenita interfere no composto; raios

REFERÊNCIAS

- 1 GHOSH, S. **Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing**. [S.l.]: Crc Press, 2003.
- 2 MOHAMED, B.; SHARP, J. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, ca 3 al 2 o 6. **Thermochimica acta**, Elsevier, v. 388, n. 1, p. 105–114, 2002.
- 3 MERCURY, J. R. et al. The synthesis mechanism of ca3al2o6 from soft mechanochemically activated precursors studied by time-resolved neutron diffraction up to 1000 c. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 177, n. 3, p. 866–874, 2004.
- 4 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.
- 5 SHACKELFORD, J. F. Introdução à ciência dos materiais para engenheiros. **Tradução) São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6ª edição**, 2008.
- 6 FARIAS, C. E. G. Mineração e meio ambiente no brasil. **Relatório do CGEE/PNUD**, 2002.
- 7 OLIVEIRA, I.; ANDRADE, T.; PANDOLFELLI, V. Caracterização de composições a base de cimento de aluminato de cálcio em contato com solução simuladora de fluido corporal. **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 1668–1679, 2016.
- 8 ALONSO, L. **Avaliação de cimentos ósseos de fosfato de calcio com adições de aluminato e silicato de calcio**. Porto Alegre. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas . . . , 2011.
- 9 CAMPORÊS, K. L. Avaliação de blendas à base de cimento de aluminato de cálcio como substitutos ósseos: estudo in vivo e microbiológico. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2018.
- 10 POMPEU, L. et al. Calcium aluminates potential for endodontics and orthopedic applications. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 59, n. 350, p. 216–224, 2013.
- 11 GENG, G. et al. Ca l2, 3-edge near edge x-ray absorption fine structure of tricalcium aluminate, gypsum, and calcium (sulfo) aluminate hydrates. **American Mineralogist**, v. 102, n. 4, p. 900–908, 2017.
- 12 RAO, J. et al. Mechanism of superior luminescent and high-efficiency photocatalytic properties of eu-doped calcium aluminate by low-cost self-propagating combustion synthesis technique. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 2906, 2017.
- 13 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.

- 14 LIND, M. et al. Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions in steel by calcium treatment. Helsinki University of Technology, 2006.
- 15 LI, X. et al. Kinetics of calcium sulfoaluminate formation from tricalcium aluminate, calcium sulfate and calcium oxide. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 55, p. 79–87, 2014.
- 16 PARREIRA, R. et al. Calcium aluminate cement-based compositions for biomaterial applications. **Ceramics international**, Elsevier, v. 42, n. 10, p. 11732–11738, 2016.
- 17 MINARD, H. et al. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 37, n. 10, p. 1418–1426, 2007.
- 18 CHEN, J. et al. Substitution of ba for ca in the structure of caal₁₂o₁₉. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 100, n. 1, p. 413–418, 2017.
- 19 KIRCHHEIM, A. P. Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados. 2008.
- 20 GARCIA, J.; OLIVEIRA, I. de; PANDOLFELLI, V. Hidration process and the mechanisms of retarding and accelerating the setting time of calcium aluminate cement. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 53, n. 325, p. 42–56, 2007.
- 21 MAIER, A.-K. et al. Three-dimensional printing of flash-setting calcium aluminate cement. **Journal of materials science**, Springer, v. 46, n. 9, p. 2947–2954, 2011.
- 22 MONDAL, P.; JEFFERY, J. The crystal structure of tricalcium aluminate, ca₃al₂o₆. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, International Union of Crystallography, v. 31, n. 3, p. 689–697, 1975.
- 23 STRANDBAKKE, R. **Karakterisering av høytemperaturregnskaper i Ca₁₂Al₁₄O₃₃**. Dissertação (Mestrado), 2007.
- 24 COSTA, D. D. et al. Mineral trioxide aggregate-a reviewing of its composition, mechanism of action and clinical indicatios. **Revista Saude. com**, Directory of Open Access Journals, v. 8, n. 2, p. 31–41, 2012.
- 25 MONTENEGRO, T. S. V. Uso de mineral trioxide aggregate (mta) em odontopediaria: revisão de literatura. **Porto-Portugal. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências da Sa**̃de. Universidade Fernando Pessoa., 2017.
- 26 OH, S. et al. Influence of tricalcium aluminate phase on in vitro biocompatibility and bioactivity of calcium aluminate bone cement. **Journal of materials research**, Cambridge University Press, v. 19, n. 4, p. 1062–1067, 2004.
- 27 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. [S.l.]: Google Patents, jul. 11 1967. US Patent 3,330,697.
- 28 BĂBUȚĂ, R.; LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C. Study of cao· 2al₂o₃ formation by polymeric precursor method. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, Springer, v. 112, n. 1, p. 339–344, 2013.

- 29 FAROU, M. H. E.; MIYAHARA, R. Método pechini para preparação de nanopartículas. **IX Semana de estudos de física do Unicentro, Guarapuava, Pr**, 2011.
- 30 VEIGA, F. C. T. Investigação experimental das transições de fase do aluminato de cálcio e suas características ópticas e estruturais. **Pelotas-RS. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas**, 2013.
- 31 GUEDES-SOBRINHO, D. et al. Structure, electronic, and magnetic properties of binary $\text{Pt}_{1-n}\text{TM}_n$ ($\text{TM} = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) nanoclusters: A density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 119, n. 27, p. 15669–15679, 2015.
- 32 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.
- 33 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.
- 34 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 35 KOHN, W. W. kohn and lj sham, phys. rev. 140, a1133 (1965). **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133, 1965.
- 36 VALENZANO, L. et al. Ab initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO_3 calcite. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, De Gruyter Oldenbourg, v. 220, n. 7/2006, p. 893–912, 2006.
- 37 MONTANARI, B. et al. Influence of the exchange-correlation functional in all-electron calculations of the vibrational frequencies of corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). **International journal of quantum chemistry**, Wiley Online Library, v. 106, n. 7, p. 1703–1714, 2006.
- 38 DEMICHELIS, R. et al. The vibrational spectrum of $\alpha\text{-AlOOH}$ diaspore: An ab initio study with the crystal code. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 111, n. 31, p. 9337–9346, 2007.
- 39 APRA, E. Ab initio study of MnO and NiO . **PHYSICAL REVIEW B**, v. 50, n. 8, p. 11, 1994.
- 40 FERRARI, A. M.; FERRERO, M.; PISANI, C. An ab initio periodic study of NiO supported at the $\text{Pd}(100)$ surface. part 2: The nonstoichiometric Ni_3O_4 phase. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 15, p. 7918–7927, 2006.
- 41 HUÍZAR-FÉLIX, A. et al. Sol–gel based pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite 0.1×0.5 . **Powder technology**, Elsevier, v. 229, p. 290–293, 2012.

- 42 CAVA, S. et al. Structural and spectroscopic characterization of Al_2O_3 powders obtained by polymeric precursor method. **Journal of sol-gel science and technology**, Springer, v. 43, n. 1, p. 131–136, 2007.
- 43 CAVA, S.; LONGO, E. e. a. Influência da cinética de oxidação no controle da atmosfera de fornos de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, Associação Brasileira de Cerâmica, p. 56–60, 2000.
- 44 GAKI, A.; PERRAKI, T.; KAKALI, G. Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 27, n. 2-3, p. 1785–1789, 2007.
- 45 JR, W. C.; RETHWISCH, D. **Livro: Ciência e Tecnologia de Materiais: uma introdução**. [S.l.]: Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora SA 705p, 2008.
- 46 HINRICHS, R.; VASCONCELLOS, M. A. Z. Espectroscopia micro-raman. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: IGeo/UFRGS, 2014. p. 145-157, 2014.**
- 47 NASCIMENTO, J. A. et al. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia uv-vis e quimiometria. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 351–357, 2010.
- 48 SAKAKURA, T. et al. Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 67, n. 3, p. 193–204, 2011.
- 49 BLACK, L. et al. Hydration of tricalcium aluminate (C_3A) 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.
- 50 STEELE, F. A.; DAVEY, W. P. The crystal structure of tricalcium aluminate. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 51, n. 8, p. 2283–2293, 1929.
- 51 GHOROI, C.; SURESH, A. Intermediate conversion kinetics in tricalcium aluminate formation. **AIChE journal**, Wiley Online Library, v. 53, n. 9, p. 2399–2410, 2007.
- 52 TORRÉNS-MARTÍN, D.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by raman spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 47, p. 43–50, 2013.
- 53 IANOŞ, R. et al. Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ powders. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 39, n. 7, p. 566–572, 2009.
- 54 EBBINGHAUS, S. G.; KRAUSE, H.; SYROWATKA, F. Floating zone growth of large and defect-free $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ single crystals. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 13, n. 7, p. 2990–2994, 2013.
- 55 SHI, S. et al. Structural and optical properties of amorphous Al_2O_3 thin film deposited by atomic layer deposition. **Advances in Condensed Matter Physics**, Hindawi, v. 2018, 2018.

- 56 HAYASHI, K. et al. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 419, n. 6906, p. 462, 2002.
- 57 AROYO, M. I. et al. Bilbao crystallographic server. ii. representations of crystallographic point groups and space groups. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 62, n. 2, p. 115–128, 2006.
- 58 CRACKNELL, A. P.; DAVIES, B. **General introduction and Tables of irreducible representations of space groups**. [S.I.]: IFI/Plenum, 1979.
- 59 KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2010.