

# Universidade Federal de Pelotas

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



## Projeto de Dissertação

Investigação experimental das transições de fase do aluminato de cálcio e suas características óticas e estruturais.

**Faili Cintia Tomsen Veiga**

Pelotas, 2013

Failli Cintia Tomsen Veiga

Investigação experimental das transições de fase do aluminato de cálcio  
e suas características óticas e estruturais.

Pelotas, 2013

Faili Cintia Tomsen Veiga

Investigação experimental das transições de fase do aluminato de cálcio e suas características óticas e estruturais.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração Materiais Nanoestruturados da UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Pelotas, 2013

Dissertação de Mestrado sob o título “Investigação experimental das transições de fase do aluminato de cálcio e suas características óticas e estruturais”, defendida por Faili Cintia Tomsen Veiga e aprovada em 11 de Julho de 2013, em Pelotas, Rio Grande do Sul, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Centro de Desenvolvimento Tecnológico - UFPEL

(Orientador)

---

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira

Instituto de Física e Matemática – UFPEL

---

Prof. Dr. José Jurado Egea

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Ilhas Canárias, Espanha.

No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, ao nosso Deus, por permitir a realização de mais uma etapa da minha vida.

À minha mãe Faili Tomsen que, com muita luta e perseverança, conseguiu educar os dois filhos, e é a minha grande referência de vida, ao meu irmão pelo apoio e ao meu namorado Gustavo Fabro de Azevedo que, sempre com muito carinho e incentivo, não mediu esforços para me ajudar a concluir desta dissertação.

Ao professor e orientador Dr. Sergio da Silva Cava pelo seu apoio, confiança no meu trabalho e incentivo, e pelas discussões científicas sempre compartilhando do seu conhecimento e sua compreensão para que eu pudesse aperfeiçoar o meu modo de pensar, o que me levaram a execução e conclusão desta dissertação.

Aos professores Drs. César Antonio Oropesa Avellaneda, Margarete Regina Freitas Gonçalves e Antonio Shigueaki Takimi pelo apoio e incentivo sempre demonstrados.

Aos professores Drs. José Jurado Egea e Mário Lúcio Moreira pela ajuda, paciência e aconselhamento que tornaram possíveis a conclusão desta dissertação.

Ao professor Dr. Elson Longo por disponibilizar o Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC, e a doutoranda Cristiane Wienke Raubach Ratmann pelo auxílio, incentivo e paciência nas caracterizações.

Ao professor Dr. Marcelo Barbalho Pereira, do Grupo Laser & Óptica pela ajuda com as caracterizações de UV-visível realizada na UFRGS.

Ao Prof. Dr. Paulo Cardoso da FURG pela ajuda com as imagens obtidas no microscópio de transmissão.

Ao Gian Paganotto e Madalena Turssi pela ajuda com as medidas de DRX e ao Bruno Noremborg pela ajuda com as medidas de EDX.

À todos os professores e colegas do PPGCEM, pelo convívio, pelo apoio, pela dedicação e comprometimento com o curso.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A aquisição de materiais cerâmicos a partir de precursores poliméricos tem sido objeto de inúmeros estudos devido ao menor custo energético, morfologia de partículas e propriedades em relação ao processamento convencional. Os aluminatos de cálcio (CAs) são empregados para diferentes aplicações como: cimentos, biomateriais e componentes para células combustível de alta temperatura, por apresentarem varias propriedades, tais como, óticas, elétricas, térmicas e mecânicas. Além de apresentar bom desempenho em ambientes corrosivos e também são bioativo e biocompatível, visto que proporcionam uma menor toxicidade para o homem e para o meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi investigar e aprimorar o estudo de síntese de pós nanoparticulados de  $C_3A$ . Desse modo, foi investigada a influência da temperatura compreendida na faixa entre 700-1300°C na concentração de 70% de cálcio e 30% alumínio com a obtenção dos pós cerâmicos, além disso, outro objetivo foi desenvolver amostras na forma de pellets a partir do pó cerâmico. Para a realização da síntese foi pelo método químico dos precursores poliméricos, foram utilizados como precursores os nitratos de alumínio e de cálcio, além disso, utilizou-se etileno glicol e ácido cítrico nas proporções normalmente empregadas pela técnica para formar a resina polimérica. A mesma foi submetida à pré-calcinação, logo em seguida foi desaglomerada para obter o pó de partida, e este pó foi calcinado em diferentes temperaturas. Com esse método dos precursores poliméricos as partículas tornam-se mais homogêneas, desse modo, a síntese dos CAs podem ser obtidos em temperaturas mais baixas, resultando em pós monofásicos de alta pureza. Foi realizado um estudo da evolução das fases cristalinas por meio de difração de raios-X (DRX) e permitiu identificação do pó predominantemente monofásico, além disso, foram estudados os modos vibracionais de localização atômicas nas fases cristalinas por meio de espectroscopia micro-Raman e infravermelho. Análise química foi realizada por meio da espectroscopia de raios-X (EDX) e foi realizado um estudo da morfologia das partículas de  $C_3A$ , pelas medidas do tamanho de cristalito e tamanho da partícula, além de imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Estudos sobre propriedades óticas do  $C_3A$  através da espectroscopia UV-visível e propriedades térmicas com as análises térmicas de termogravimétrica, análise térmica diferencial e dilatométrica, para verificar a expansão térmica. A partir das caracterizações realizadas pode-se concluir que os resultados apontados relacionam-se com a literatura, visto que, a metodologia dos precursores poliméricos, apresenta-se com eficiência para sintetizar em fase pura o  $C_3A$ .

Palavras-chave: Aluminato tricálcio. Síntese química. Propriedades óticas. Propriedades térmicas. Nanopartículas.

## ABSTRACT

The acquisition of ceramics from polymeric precursors has been the subject of numerous studies due to lower cost energy, particle morphology and properties compared to conventional processing. The calcium aluminates (CAs) are employed for different applications as cements, Biomaterials and components for high temperature fuel cells, which present various properties such as optical, electrical, thermal and mechanical properties. In addition to good performance in corrosive environments and are also bioactive and biocompatible since they offer a lower toxicity to man and the environment. The aim of this study was to investigate and improve the study of powder synthesis of nanoparticles  $C_3A$ . Thus, we investigated the influence of temperature in the range of 700-1300°C at a concentration of 70% calcium and 30% aluminum with the obtaining of ceramic powders in addition, another objective was to develop samples in tablet form from the ceramic powder. To perform the synthesis was by the method of chemical precursors of polymeric precursors were used as the nitrates of aluminum and calcium, further, we used ethylene glycol and citric acid in the proportions ordinarily employed technique to form the polymeric resin. The same was subjected to pre-calcination was soon desaglomerada for the starting powder and this powder was calcined at different temperatures. With this method the polymeric precursor particles become more homogeneous thereby, the synthesis of CAs can be obtained at lower temperatures, resulting monophasic powders of high purity. We carried out a study of the evolution of the crystalline phases by X-ray diffraction (XRD) and allowed identification of single phase powder predominantly Furthermore, studies on the vibrational modes of nuclear localization of the crystalline phases by micro-Raman spectroscopy and IR. Chemical analysis was performed by means of X-ray spectroscopy (EDX) and a study of the morphology of the  $C_3A$ , the measurements of the crystallite size and particle size, as well as images of scanning electron microscopy and transmission. Studies on optical properties  $C_3A$  by UV-visible spectroscopy and thermal properties with the thermal thermogravimetric analysis, differential thermal analysis and dilatometry to verify thermal expansion. From the characterizations carried out it may be concluded that the results presented relate to the literature, since the methodology of the polymeric precursor is presented efficiently to synthesize the  $C_3A$  phase pure.

Keywords: Tricalcium aluminate. Chemical synthesis. Optical properties. Thermal properties. Nanoparticles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fase do sistema binário CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e suas fases. Fonte: JEREBTSOV; MIKHAILOV, 2001; DOUY; GERVAIS, 2000; GARCIA et. al, 2007. ...	18
Figura 2 -Composto estequiométrico C <sub>3</sub> A, a partir do óxido de cálcio e do óxido de alumínio,.....	21
Figura 3 - (a) Modelo estrutural de C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> . CaF <sub>2</sub> . (b) Micrografia de SEM de C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> .Ca(OH) <sub>2</sub> . Fonte: PÖLLMANN, 2012. ....	23
Figura 4 - Estrutura representando três cavidades da célula unitária do C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> . (b) ..	24
Figura 5 -Esquema de reações envolvidas no processo precursores poliméricos. a) Reação de .....	31
Figura 6 - Fluxograma da síntese das Nanopartículas de C <sub>3</sub> A.....	32
Figura 7 – Fluxograma do tratamento térmico de Sínteses das Nanopartículas de C <sub>3</sub> A e o resumo procedimento experimental de preparação dos pellet por prensagem. ....	34
Figura 8 - Difractogramas dos precursores de pós de C <sub>3</sub> A calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C. As fichas 38-1429 e 9-413 representam diferentes formas alotrópicas de Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> e Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> . Maiores informações nos anexos 1 e 2. ....	46
Figura 9 - Espectros de micro-Raman dos precursores de pós de C <sub>3</sub> A calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C. ....	48
Figura 10 – Micrografia da amostra de 800°C com morfologia em cubos (a) com ampliação de 5.000X; (b) com ampliação de 15.000X; (c) com ampliação de 15.000X; (d) com ampliação de 19.809X; (e) com ampliação de 60.000X.....	51
Figura 11 - Micrografia da amostra de 800°C com morfologia em folhas (a) com ampliação de 2.000X; (b) com ampliação de 10.000X; (c) com ampliação de 10.000X.....	52
Figura 12 - Micrografia da amostra de 800°C com morfologia em folhas e agulhas de esttrigite (a) com ampliação de 24.000X; (b) com ampliação de 15.000X; (c) com ampliação de 30.000X.....	53
Figura 13 - Micrografia da amostra de 800°C com morfologia agulhas de esttrigite, com ampliação de 60.000X. ....	54
Figura 14 - Micrografia da amostra de 1200°C com morfologia de grãos (a) com ampliação de 10.000X; (b) com ampliação de 16.000X; (c) com ampliação de	

30.000X; (d) com ampliação de 14.000X; (e) com ampliação de 10524X; (f) com ampliação de 10.000X.....	56
Figura 15 - MET das nanoparticulas de C <sub>3</sub> A a temperatura de 800°C (a) com ampliação de 200 nm; (b) com ampliação de 200 nm; (c) com ampliação de 200 nm; (d) com ampliação de 200 nm; (e) com ampliação de 200 nm; (f) com ampliação de 0,5 µm. ....	58
Figura 16 - Microscopia das nanoparticulas de C <sub>3</sub> A na temperatura de 1200°C por MET. Espectros de UV-Vis, com extrapolações de Tauc para amostras de C <sub>3</sub> A.....	59
Figura 17 – Espectros de refletância difusa do UV-Vis .....	60
Figura 18 - Espectros de UV-Vis, com extrapolações de Tauc para amostras de C <sub>3</sub> A (a)800°C; (b)900°C; (c) 1000°C;(d)1100°C;(e)1200°C;(f)1300°C.....	62
Figura 19 - Análise por espectroscopia no infravermelho da amostra C <sub>3</sub> A .....	63
Figura 20 - TG e DTA simultâneos do pó C <sub>3</sub> A.....	65
Figura 21 - Micrografia da amostra de 800°C em forma de pellet de C <sub>3</sub> A (a) com ampliação de 6.000X; (b) com ampliação de 8.000X; (c) com ampliação de 16.000X. ....	67
Figura 22 - Micrografia da amostra de 1200°C em forma de pellet de C <sub>3</sub> A (a) com ampliação de 18.859X; (b) com ampliação de 27.953X. ....	68
Figura 23 – Dilatograma do C <sub>3</sub> A com temperatura máxima de 1200°C. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições teóricas e propriedades físicas de óxido de cálcio, óxido de alumínio, e diferentes compostos estequiométricos de CAs. Fonte: LIND, 2006. ....	19
Tabela 2 - Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados na preparação da síntese.....	30
Tabela 3 - Tamanhos médios de cristalitos de C <sub>3</sub> A (da fase da ficha 38-1429).....	47
Tabela 4- As bandas vibracionais das moléculas e sua identificação dos sinais de grupos funcionais da fase pura de C <sub>3</sub> A. vw= muito fraca, s= forte, m= médio, b= largo; w= fraco; sh= ombro; vs=muito forte. ....	64
Tabela 5 - Identificação e quantificação dos elementos químicos por EDX. ....	69
Tabela 6 - Tabela com massas, volumes, densidade aparente e porosidade da amostra C <sub>3</sub> A. ....	71

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Ácido cítrico –  $C_6H_8O_7$

Alumina –  $Al_2O_3$

Aluminato monocálcio – CA –  $CaAl_2O_4$

Aluminato tricálcio –  $C_3A$  –  $Ca_3Al_2O_6$  –  $3CaO.Al_2O_3$

Aluminatos de cálcio – CAs

Alumínio – Al

Análise Térmica Diferencial – ATD

Bromo – Br

Cálcia-alumina –  $CaO-Al_2O_3$

Cálcio – Ca

Calcita –  $CaCO_3$

Cimento de aluminato de cálcio – CAC

Cloro – Cl

Cobre – Cu

Dialuminato monocálcio –  $CA_2$  –  $CaAl_4O_7$

Difração de Raios-X – DRX

Dióxido de carbono –  $CO_2$

Dispersão por Comprimento de Onda – WDX

Enxofre – S

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho – FTIR

Espectroscopia de Raios-X – EDX

Espectroscopia Eletrônica de Transmissão – MET

Espectroscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Espectroscopia UV-visível – Uv-vis

Etileno glicol –  $C_2H_6O_2$

Federal do Rio Grande – FURG

Fluorita –  $CaF_2$

Fúor – F

Hepta-aluminato dodecálcio –  $C_{12}A_7$  –  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$

Hexa aluminato de cálcio –  $CA_6$  –  $CaAl_{12}O_{19}$

Hidróxido de cálcio –  $C_{11}A_7$

Hidroxila – OH

Iodo – I

Laboratório de Química do Estado Sólido e Superfícies – LSS

Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC

Mayenita hidratada –  $C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$

Monóxido de carbono – CO

Nitrato de alumínio –  $Al(NO_3)_3$

Nitrato de cálcio –  $Ca(NO_3)_2$

Óxido de cálcio – CaO

Óxido de cromo –  $Cr_2O_3$

Óxido de estrôncio – SrO

Óxido de ferro –  $Fe_2O_3$

Óxido de vanádio –  $V_2O_5$

Óxido de zinco –  $ZrO_2$

Oxigênio – O

Sulfato –  $2O^{2-}$

Tamanho de cristalito – DXRD

Termogravimétrica – TG

Trialuminato pentacálcio –  $C_5A_3$  –  $Ca_5Al_6O_{14}$

Universidade Federal de Pelotas – UFPel

Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>1. SISTEMA BINÁRIO CÁLCIA-ALUMINA</b> .....	<b>18</b>
1.1. ALUMINATO TRICÁLCIO ( $C_3A$ ).....	20
1.2. HEPTA-ALUMINATO DODECÁLCIO ( $C_{12}A_7$ ) .....	22
<b>2. SÍNTESE DO ALUMINATO TRICÁLCIO (<math>C_3A</math>)</b> .....	<b>25</b>
2.1. SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS .....	26
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>28</b>
3.1. OBJETIVO GERAL .....	28
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	28
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>30</b>
4.1. REAGENTES UTILIZADOS.....	30
4.2. DESCRIÇÃO QUÍMICA DA SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS .....	30
4.3. SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE $C_3A$ .....	31
4.4. TRATAMENTO TÉRMICO .....	33
4.5. CONFORMAÇÃO EM PELLET .....	35
4.6. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	35
4.6.1. Difração de raios-X .....	36
4.6.2. Espectroscopia micro-Raman .....	37
4.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	38
4.6.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	39
4.6.5. Espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível .....	40
4.6.6. Espectroscopia no infravermelho .....	41
4.6.7. Termogravimétrica e análise térmica diferencial .....	42
4.6.8. Espectrometria de fluorescência de raios-X .....	43
4.6.9. Dilatometria .....	43
4.6.10. Porosidade .....	44
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>46</b>
5.1. CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS NANOPARTICULADOS DE $C_3A$ .....	46
5.1.1. Difração de raios-X .....	46
5.1.2. Espectroscopia micro-Raman .....	48

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	57
5.1.5. Espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível .....	60
5.1.5.1. Análise do <i>band gap</i> ótico .....	61
5.1.6. Espectroscopia infravermelho.....	63
5.1.6. Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) .	65
5.2. CARACTERIZAÇÕES DOS PELLETS DOS PÓS NANOPARTICULADOS DE C <sub>3</sub> A...66	
5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
5.2.2. Técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X .....	68
5.2.3. Dilatometria .....	70
5.2.4. Porosidade .....	71
CONCLUSÕES .....	72
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	74
ANEXO.....	75
ANEXO 1.....	76
REFERÊNCIAS.....	78

## INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia de materiais têm contribuído com extraordinários avanços e domínio da natureza, permitindo ao homem o conhecimento das propriedades fundamentais da matéria e do uso desta na tecnologia. Os materiais compostos do sistema binário cálcia-alumina ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ) desempenham papel muito importante nas aplicações refratárias (BRAULIO et. al., 2011).

Atento a essa questão, os aluminatos de cálcio (CAs), onde C refere-se à  $\text{CaO}$  (óxido de cálcio) e A representa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina), têm sido objeto de estudos com interesse em diversas aplicações, além das variações composicionais e suas diversas propriedades, tais como, óticas, elétricas, térmicas e mecânicas (LAZÁU, I.; PÁCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. 2012).

Os CAs além de apresentarem as propriedades térmicas, possuem bom desempenho em ambientes corrosivos, além disso, possuem fases com excelente capacidade de hidratação, que conferem ao material uma resistência mecânica considerável em temperatura ambiente (MERCURY et. al. 2004). Sendo assim, na indústria do cimento e dos concretos refratários, estes CAs, são utilizados como agentes ligantes ou aglutinantes em argamassas e em concretos refratários para aplicações especializadas (NONNET et. al., 2001; LOOF et. al., 2003).

Em virtude destas características, os CAs estão sendo aplicados no campo da cerâmica avançada, pois podem apresentar, por exemplo, a capacidade de resistir altas temperaturas, sem fundir ou mesmo deformar, mantendo sua capacidade e seu desempenho de proporcionar isolamento térmico, são quimicamente inertes quando expostos a ambientes rigorosos (YANG et. al., 2012; JANA; GANESAN, 2011).

Nesse contexto, o principal foco de aplicação dos CAs são os concretos refratários encontrados em revestimentos de equipamentos industriais que operam em temperaturas elevadas. Além disso, são usados no cimento Portland, onde o aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) é uma das fases do clínquer, sendo que é a mais reativa,

reagindo instantaneamente com a água, liberando rapidamente grande quantidade de calor (KIRCHHEIM, 2008).

Neste sentido, esta dissertação tem como objetivo preparar, caracterizar e aprimorar o estudo de síntese de pós de  $C_3A$ , com o intuito de se obter pós nanoparticulados e pellets em temperaturas compreendidas nas faixas de 700 - 1300°C e com a concentração de 70% de Ca e 30% de Al.

A dissertação está dividida em seis capítulos. No capítulo 1 é descrito o sistema binário cálcia-alumina. No capítulo 2 é descrita a técnica de síntese de obtenção de aluminato tricálcio ( $C_3A$ ). Já, no capítulo 3, são trazidos os objetivos do trabalho. Por conseguinte, no capítulo 4, a metodologia utilizada é apresentada. Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 5, e as conclusões.

## 1. SISTEMA BINÁRIO CÁLCIA-ALUMINA

O sistema binário cálcia-alumina ( $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) possui fases puras, sendo que todas são chamadas de aluminatos de cálcio (CAs). Os primeiros estudos a respeito dos CAs mostram a presença de quatro fases puras:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ),  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$  ( $\text{C}_5\text{A}_3$ ),  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (CA) e  $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$  ( $\text{C}_3\text{A}_5$ ), além dos pontos eutéticos para fases distintas e em diferentes temperaturas (LIND, 2006).

Em 1937, estudos sobre o sistema binário cálcia-alumina com auxílio da difração de raio-X, permitiu a identificação das fases  $\text{C}_5\text{A}_3$  e  $\text{C}_3\text{A}_5$ , sendo que também descreveram outras fases do CAs, tais como,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  ( $\text{CA}_2$ ),  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) e  $\text{Ca}_3\text{Al}_{32}\text{O}_{51}$  ( $\text{C}_3\text{A}_{16}$ ) (LIND, 2006). Os cientistas Filonenko e Lavrov (1949) estudaram amostras congeladas de CAs e conseguiram identificar mais uma fase:  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{CA}_6$ ). A Figura 1 mostra o diagrama de fases do sistema binário  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  e suas fases.

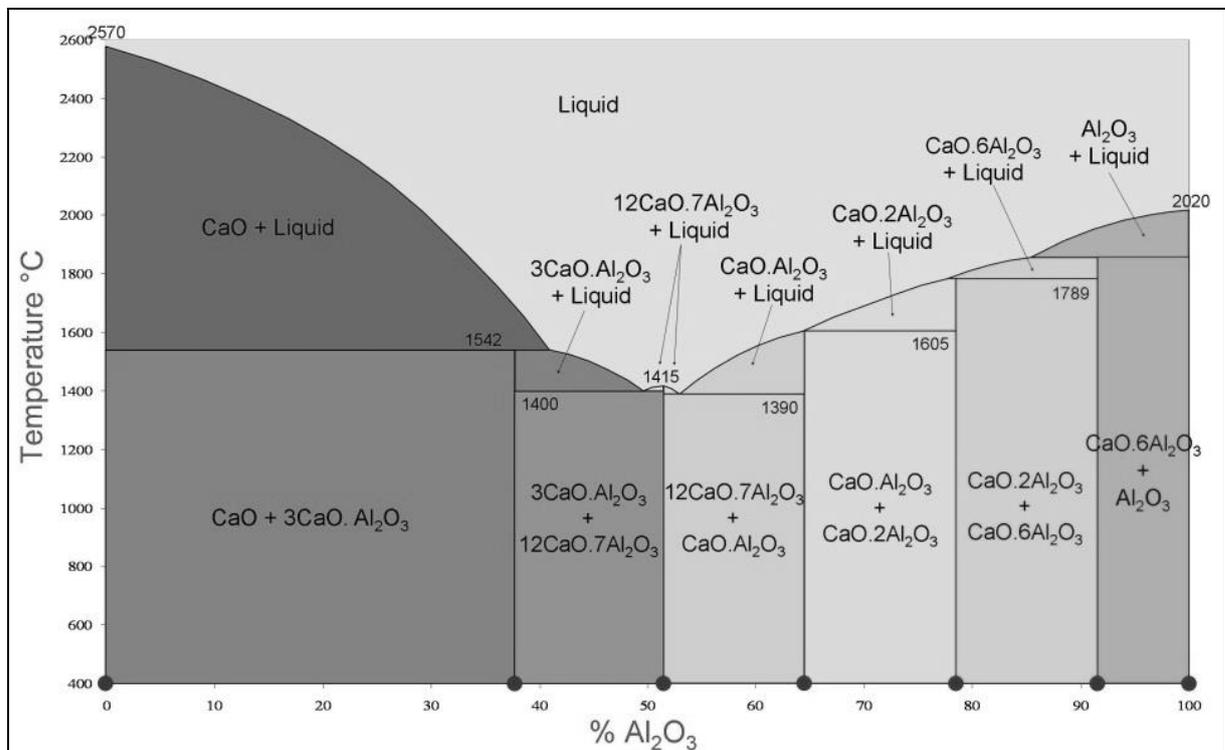


Figura 1 - Diagrama de fase do sistema binário  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  e suas fases. Fonte: JEREBSOV; MIKHAILOV, 2001; DOUY; GERVAIS, 2000; GARCIA et. al, 2007.

O diagrama de fase é fundamental no estudo e pesquisa do sistema binário cálcia-alumina, tais como os pontos estéticos, a solidificação, o crescimento cristalino, as transformações de fase. Representa as relações entre: a temperatura, as composições possíveis e as quantidades de cada fase em condições de equilíbrio. O equilíbrio das fases pode ser descrito por parâmetros termodinâmicos e considerações a seu respeito, fornecem informações importantes sobre suas características, porém não indicam o tempo necessário para que ele seja atingido. (CALISTER, 2002).

A Tabela 1 mostra as composições teóricas e as propriedades físicas de óxido de cálcio, óxido de alumínio e os possíveis compostos estequiométricos de CAs, que podem ser formados através de reações.

Tabela 1 - Composições teóricas e propriedades físicas de óxido de cálcio, óxido de alumínio, e diferentes compostos estequiométricos de CAs. Fonte: LIND, 2006.

Composição de óxidos	Nome do mineral	CaO (% em peso)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% em peso)	Ponto de fusão (°C)	Densidad e a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	Estrutura Cristalina
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coríndon	0	100	2050	3,96	Hexagonal
CaO	calcita	100	0	2570	3,34	Cúbica
C <sub>3</sub> A	não ocorre na natureza	62	38	1539	3,04	Cúbica
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	mayenita	48	52	1395	2,83	Cúbica
CA	dmitryivanovite ou krotite	35	65	1590	2,98	Monoclínica
CA <sub>2</sub>	grossita	22	78	1775	2,91	Monoclínica
CA <sub>6</sub>	hibonita	8	92	1833	3,38	Hexagonal

### 1.1. ALUMINATO TRICÁLCIO (C<sub>3</sub>A)

O aluminato tricálcio possui estrutura cristalina cúbica, com parâmetro de rede de 1:52 Å, além disso, pode ser formulado com 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Visto que, não ocorre na natureza, somente com síntese química, portanto, esta fase dos CA é bastante difícil de sintetizar, como uma fase pura, já que muitas vezes acompanhada por pequenas quantidades de CaO ou C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (também conhecido como mayenita) (MONDAL; JEFFERY, 1975).

Entre os inúmeros relatos publicados sobre a síntese de C<sub>3</sub>A; há alguma confusão, ou pelo menos inconsistências, principalmente sobre as fases intermediárias. Por exemplo, Williamson e Glasser (1962) relataram C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> a ser a principal fase de não-equilíbrio, embora CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> também foi observado nesse estudo. Porém em uma publicação posterior, Singh et. al. (1990) também mencionou a presença em várias fases de aluminato tais como CA<sub>2</sub>; CA e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.

Finalmente, vale a pena fazer alusão a um trabalho recente de síntese de C<sub>3</sub>A por Mohamed e Sharp analisado por difração de raio-X nas temperaturas entre 1150-1350°C. Observou-se neste trabalho a formação de fases transitórias C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> e CA (MOHAMED, 2002).

A Figura 2 mostra o composto estequiométrico de C<sub>3</sub>A a partir do óxido de cálcio e do óxido de alumínio, aparecendo suas estruturas cristalinas em relação aos tratamentos térmicos. A reação ocorre à temperatura ambiente e pode-se observar que a distribuição dos carbonatos de cálcio e dos hidróxidos de alumínio é uniforme, após tratamento térmico a 900°C, o CaCO<sub>3</sub> possui maiores grãos, que decompõem para o produto de CaO, observado na Figura 2 (a) e (b), nesta temperatura também aparece a fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> ocorrendo entre os pequenos agregados de CaO e as partículas amorfas de alumina.

À temperatura de 1100°C, conforme Figura 2 (c), os aglomerados se espalham através da temperatura alta, para formar outras fases ricas em alumina, como CA e C<sub>3</sub>A. Finalmente na temperatura de 1300°C, Figura 2 (d), acontece o processo de sinterização, e assim permitindo formar uma única fase predominante do C<sub>3</sub>A (MERCURY et. al. 2004).

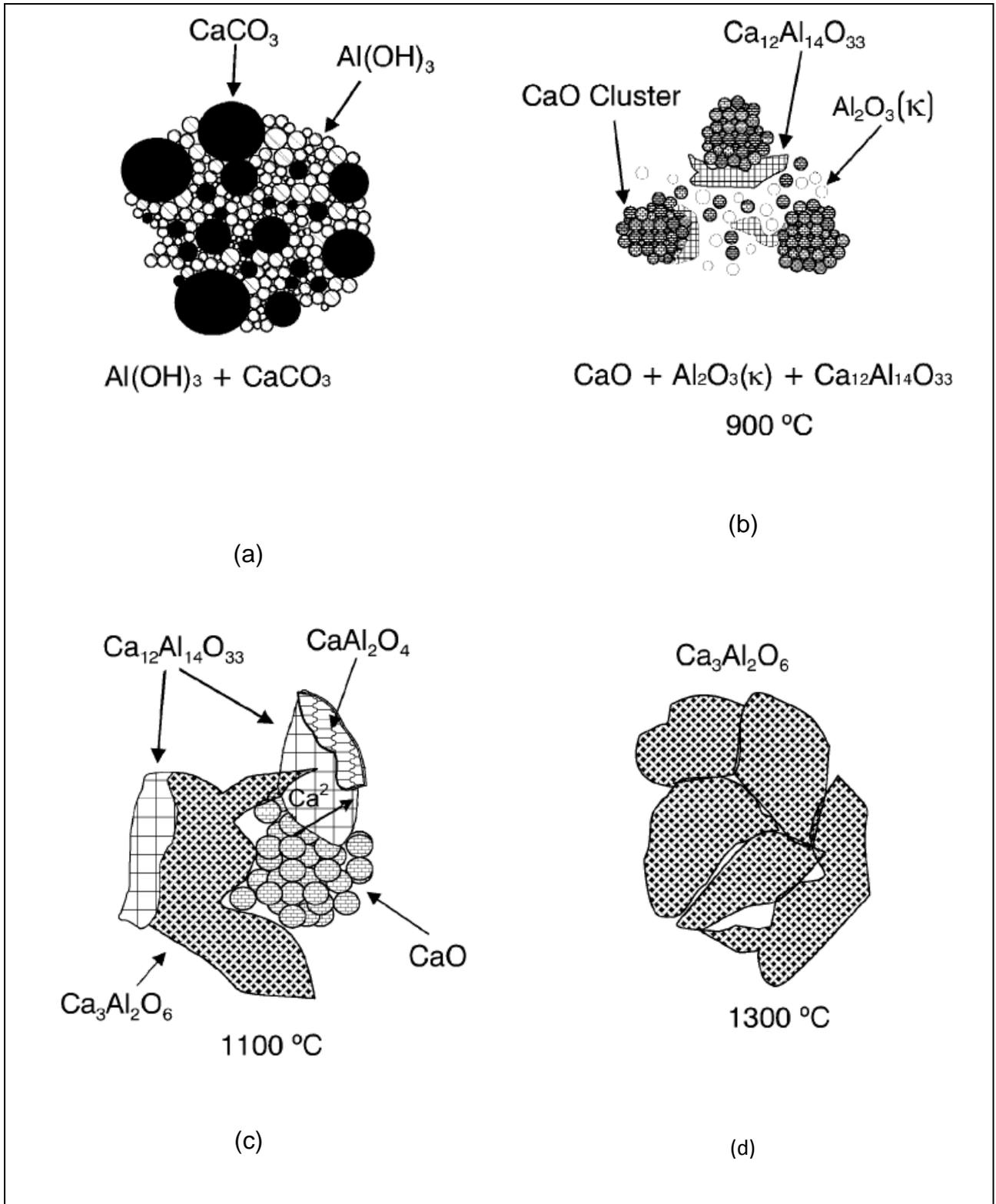


Figura 2 -Composto estequiométrico  $\text{C}_3\text{A}$ , a partir do óxido de cálcio e do óxido de alumínio, mostrando suas estruturas cristalinas em relação aos tratamentos térmicos. Fonte: MERCURY et. al. 2004.

O  $C_3A$  é uma fase importante constituinte do cimento Portland (TAYLOR, 1997). Visto que é a fase mais reativa entre as possíveis fases formadas pelo sistema binário cálcia-alumina, portanto, este composto reage prontamente com água em poucos segundos, para se obter a formação de hidratos cúbicos, dessa maneira apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega (LEE et. al., 2001).

Ainda o  $C_3A$  está presente em quantidades muito pequenas no CAC, que podem ser chamados de cimento de aluminato de cálcio, cimento aluminoso ou cimento de alta alumina, pois são utilizados para a produção de cimentos refratários e concretos refratários usados em revestimento de equipamentos industriais (ZAWRAH et. al., 2011).

Nos últimos anos, novas aplicações do  $C_3A$  têm sido estudadas, como na área das biocerâmicas, sendo utilizado o CAC como um reparador em defeitos ósseos, podendo ainda ser utilizado em implantes e enxerto ósseo, visto que possui combinações de propriedades, tais como, físicas e mecânicas, bioativo e biocompatível. (KALITA et. al., 2002; BÜRGER, 2010).

## 1.2. HEPTA-ALUMINATO DODECÁLCIO ( $C_{12}A_7$ )

Conhecido como mayenita, na sua composição definitiva não é uma fase real no sistema binário cálcia-alumina, porque a fórmula deve ser escrita como  $C_{11}A_7.CaX_2$  com X assumindo elementos como: OH, F, Cl, I, Br, S (ZHMOIDIN; CHATTERJEE, 1984).

Conforme Williams (1973), a estrutura foi determinada, por meio de refinamentos, utilizando a fluorita ( $CaF_2$ ), como, por exemplo os modelos apresentados na Figura 3 (a) e (b).

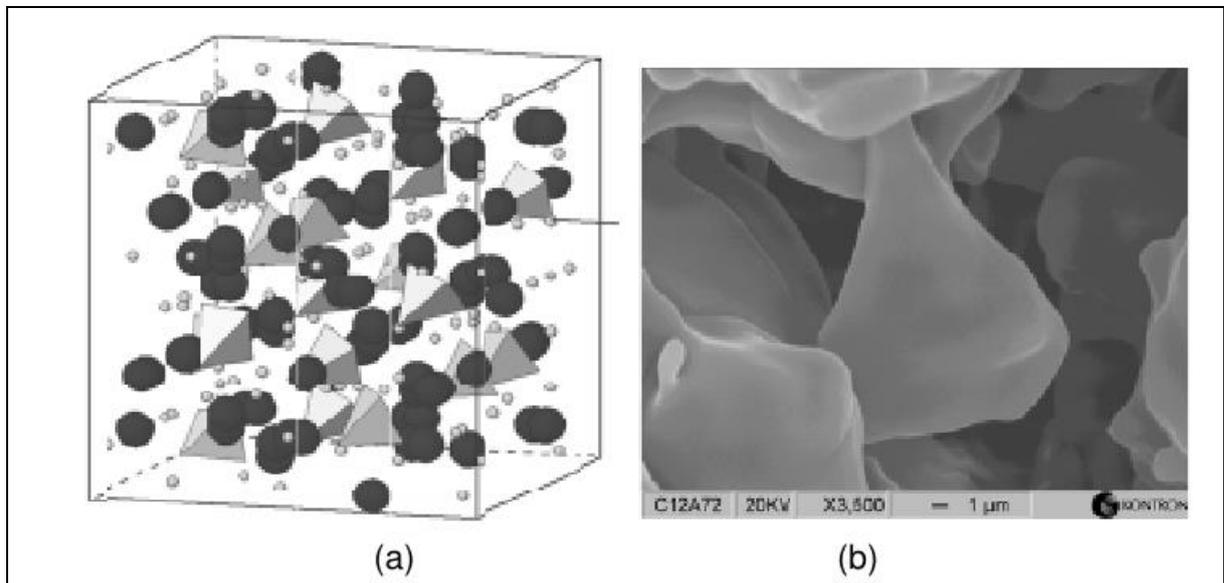


Figura 3 - (a) Modelo estrutural de  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ . (b) Micrografia de SEM de  $C_{11}A_7 \cdot Ca(OH)_2$ . Fonte: PÖLLMANN, 2012.

Um análogo desta estrutura é o cloreto de mayenita, que foi descoberto em meteoritos e chamado brearleyita (MA et. al., 2010). Da mesma maneira, a mayenita é um mineral natural, descoberto nos xenólitos de calcário em lavas do vulcão Bellerberg Ettringer, na cadeia vulcânica das montanhas Eifel, localizado perto da cidade de Mayen na Alemanha (HENTSCHEL, 1964).

Conforme o autor Montes (2009) afirma que a célula unitária do  $C_{12}A_7$  contém duas unidades moleculares ( $Z=2$ ) que podem ser expressas como  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} + 2O^{2-}$ . Sendo que o componente  $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]$  forma uma estrutura reticular cristalina tridimensional, contendo 12 cavidades e em cada cavidade tem uma carga efetiva de  $+1/3$ . Já o componente  $2O^{2-}$ , é chamado de oxigênio livre, que ocupa duas cavidades diferentes na célula unitária, pode-se constatar na Figura 4 (a) (MALAVASI; FISHER; ISLAM, 2010).

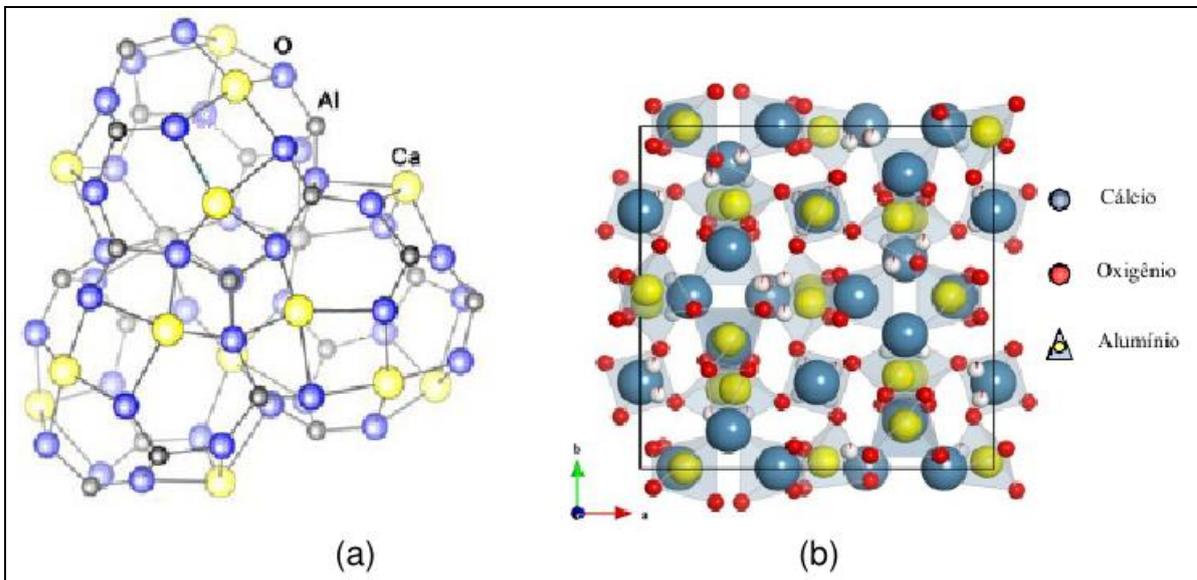


Figura 4 - Estrutura representando três cavidades da célula unitária do  $C_{12}A_7$ . (b) Estrutura cúbica do  $C_{12}A_7$ . Fonte: (MONTES, 2009).

Esta característica apresentada pelo autor é um atributo único da mayenita, permitindo uma grande flexibilidade para substituir os íons de oxigênio livre por outros ânions mediante tratamentos térmicos adequados, ilustrado na Figura 4 (b), desse modo surgindo assim novas aplicações para este composto. (HAYASHI et. al., 2002).

Recentemente, o  $C_{12}A_7$  tem chamado atenção pela sua estrutura cristalina, visto que apresenta novas propriedades incomuns, ainda pode ser utilizado como óxido condutor transparente empregado como catalisadores para a combustão de compostos orgânicos voláteis e como condutor iônico de oxigênio altamente eficiente. (BOYSEN; KAISER-BISCHOFF; LERCH, 2008). Além disso, se hidrata rapidamente e possui temperatura de fusão relativamente baixa em relação aos outros CAs. (LEE et. al., 2001). Essas propriedades fazem o  $C_{12}A_7$  um material interessante para aplicações tecnológicas, tais como, área da eletrônica, ótica, química e células a combustível de óxido sólido (SOFCs). (HOSONO, 2004; MALAVASI; FISHER; ISLAM, 2010).

## 2. SÍNTESE DO ALUMINATO TRICÁLCIO (C<sub>3</sub>A)

Existem várias técnicas de síntese desenvolvidas para obter CAs com tamanho de partículas controladas, sendo que as principais metodologias discutidas na literatura são três tipos de sínteses: de estado sólido, de química úmida e de hidrotermal. Entretanto, em alguns casos, pode-se optar por sínteses de baixas temperaturas, como a reação de combustão e o método de precursores poliméricos. Estes métodos são selecionados conforme o interesse econômico e melhoria das propriedades dos materiais (RAAB; POELLMANN, 2011; GAKI; CHRYSAFI; KAKALI, 2007; FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996; KUTTY; JAGANNATHAN; RAO, 1990; LAZÃU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R, 2012).

Vale a pena destacar, que na maioria destes estudos, os CAs foram sintetizados pelo método de síntese de reação do estado sólido, entretanto, este método apresenta vários inconvenientes entre eles fases indefinidas, ou seja, intermédias com a formação de fases secundárias no produto final, o processo é demorado e, no caso do CAs a síntese chega a temperaturas superiores a 1400°C. Ainda os pós sintetizados por este método são geralmente aglomerados, possuem tamanhos e formas irregulares, além de terem uma sinterização pobre. (TAS, 1998; FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996).

No entanto, outro método de preparar CAs é pela síntese química úmida, este método pode ser aplicado para a preparação de pós cerâmicos com características especiais, tais como: sinterização elevada, área de superfície elevada e bem definida, além de composições químicas controladas e uma distribuição homogênea dos elementos, entretanto é uma síntese com valor elevado (FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996).

Uma alternativa para a síntese de CAs com baixas temperaturas são as metodologias por síntese de reação de combustão e pelos precursores poliméricos, em vez de utilizar as duas técnicas citadas anteriormente. Visto que, nos últimos anos, várias rotas de síntese química vêm sendo utilizadas para a obtenção de pós monofásicos policristalinos e homogêneos, é o método dos precursores poliméricos, se destaca por sua simplicidade (CHOI; HONG, 2010; POPOOLA; KRIVEN, 1992; GÜLGÜN; NGUYEN; KRIVEN, 1999).

A solução dos precursores poliméricos foi realizada com embasamento na metodologia de Pechini original (PECHINI, 1967), que se baseia na formação de quelatos entre os cátions metálicos com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) dissolvidos em solução aquosa. O acréscimo do etileno glicol conduz à formação de um éster orgânico, seguido por polimerização. Em seguida, a resina polimerizada é calcinada para se obter CAs.

O método dos precursores poliméricos, possui uma importante vantagem sobre os demais métodos, visto que os pós cerâmicos podem ser preparados com um alto controle estequiométrico em nível molecular (PENA; AZA, 1999). Além desta vantagem, apresenta uma temperatura mais baixa na síntese de materiais cerâmicos de elevada pureza (HERNÁNDEZ; GONZÁLEZ, 2002).

## 2.1. SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

A obtenção dos precursores poliméricos consiste na dissolução da síntese química que se baseia em uma solução de etileno glicol, ácido cítrico e íons metálicos como as fontes de cátions metálicos podem ser carbonatos, nitratos, hidróxidos, acetatos, cloretos, sulfatos, óxidos, complexos, etc. (PECHINI, 1967; CAVA et al., 2007), nesse experimento é utilizado os sais de nitratos de cálcio -  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e de alumínio -  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  como fonte de metais e os íons metálicos são imobilizados em uma rígida rede poliéster, reduzindo a segregação durante o processamento (CAVA, 2003).

Este processo foi desenvolvido por Pechini, chamado de método dos precursores poliméricos, também conhecido por Pechini (PECHINI, 1967), sendo que existe duas reações básicas envolvidas nessa metodologia para a síntese dos precursores (CAVA, 2003):

- 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.

Essa metodologia possui várias vantagens marcantes sobre os demais métodos, visto que os pós-cerâmicos produzidos possuem um alto controle estequiométrico em nível molecular (PECHINI, 1967), possuem pequeno tamanho de partículas, por causa da baixa temperatura de calcinação, incluindo baixo custo, boa homogeneidade composicional, alta pureza, e baixa temperatura de processamento (CAVA et. al., 2007). A solução preparada pelo método dos precursores poliméricos possui alta estabilidade, inclusive durante a estocagem, visto que o processo de polimerização ou gelação depende primariamente da temperatura de tratamento (CAVA, 2003; PECHINI, 1967).

O principal objetivo do método Pechini é obter uma distribuição randômica dos cátions, em escala atômica, em uma resina sólida e reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos (MERCURY et. al. 2004; DOUY; GERVAIS, 2000; CHEN et. al., 2006).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Obtenção e caracterizações, quanto a sua morfologia e as propriedades óticas e térmicas de pós nanoparticulados de  $C_3A$ , sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, além disso, conformação de pellets a partir do mesmo pó e caracterizar, quanto estrutural e propriedades térmicas.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obtenção de pós nanoparticulados de  $C_3A$ , por meio do método dos precursores poliméricos, com a aplicação de diferentes temperaturas de calcinação;
- ✓ Caracterização dos pós nanoparticulados de  $C_3A$  por meio de:
  - Difração de Raios-X (DRX) para analisar as transições de fases cristalinas presentes e cálculo de tamanho do cristalito;
  - Espectroscopia micro Raman para identificar os materiais orgânicos e inorgânicos presentes e determinar a estrutura local e de médio local do material;
  - Espectroscopia UV-Visível para analisar as propriedades óticas em relação à absorbância e refletância;
  - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) para observar as bandas vibracionais das moléculas e as ligações químicas;
  - Análises térmicas, Termogravimétrica (TG) e Diferencial (ATD) para acompanhar o efeito da temperatura no  $C_3A$ ;
- ✓ Obtenção de pellets de  $C_3A$ , a partir de prensagem das nanopartículas de aluminato de cálcio obtidas;

- ✓ Caracterização dos pellets de  $C_3A$  por meio de:
  - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para obter informações de morfologia;
  - Espectroscopia de Raios-X (EDX) para identificar e quantificar os elementos químicos constituintes da amostra;
  - Análise dilatométrica para quantificação das variações dimensionais dos pellets submetidas a um ciclo de aquecimento definido;
  - Análise de porosidade da amostra.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho possuem grau analítico de pureza, e não foram 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  $C_3A$  com fórmula geral  $Ca_3Al_2O_6$ .

Tabela 2 - Procedência e grau de pureza dos reagentes utilizados na preparação da síntese.

Reagentes de partida	Fórmula química	Marca	Pureza %
Nitrato de Cálcio	$Ca(NO_3)_2$	Synth	99.0
Nitrato de alumínio	$Al(NO_3)_3$	Synth	98.0
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth	99.5
Etileno glicol	$C_2H_6O_2$	Synth	99.0

### 4.2. DESCRIÇÃO QUÍMICA DA SÍNTESE DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

A 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 5.

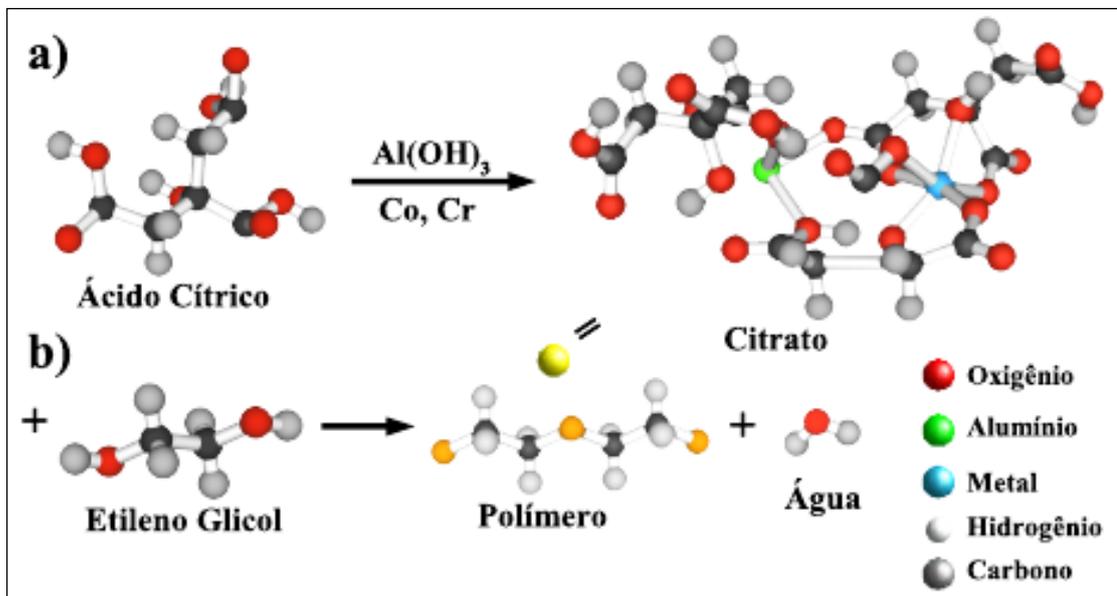


Figura 5 -Esquema de reações envolvidas no processo precursores poliméricos. a) Reação de complexação do metal com ácido cítrico, b) Reação de esterificação entre o citrato e o etileno glicol. Fonte: CAVA, 2003.

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 (GAKI; PERRAKI; KAKALI, 2007).

#### 4.3. SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{C}_3\text{A}$

Antes do processo de síntese é preciso estabelecer uma relação de concentração dos cátions metálicos de 30% mol de nitrato de alumínio e 70% mol de nitrato de cálcio, necessários para a síntese. Posteriormente, para a execução da síntese das nanopartículas de  $\text{C}_3\text{A}$ , pelo método dos precursores poliméricos, foi utilizado uma relação ácido cítrico e cátions metálicos na proporção de 3 mols para 1 mol.

Esta mistura foi colocada 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 6.

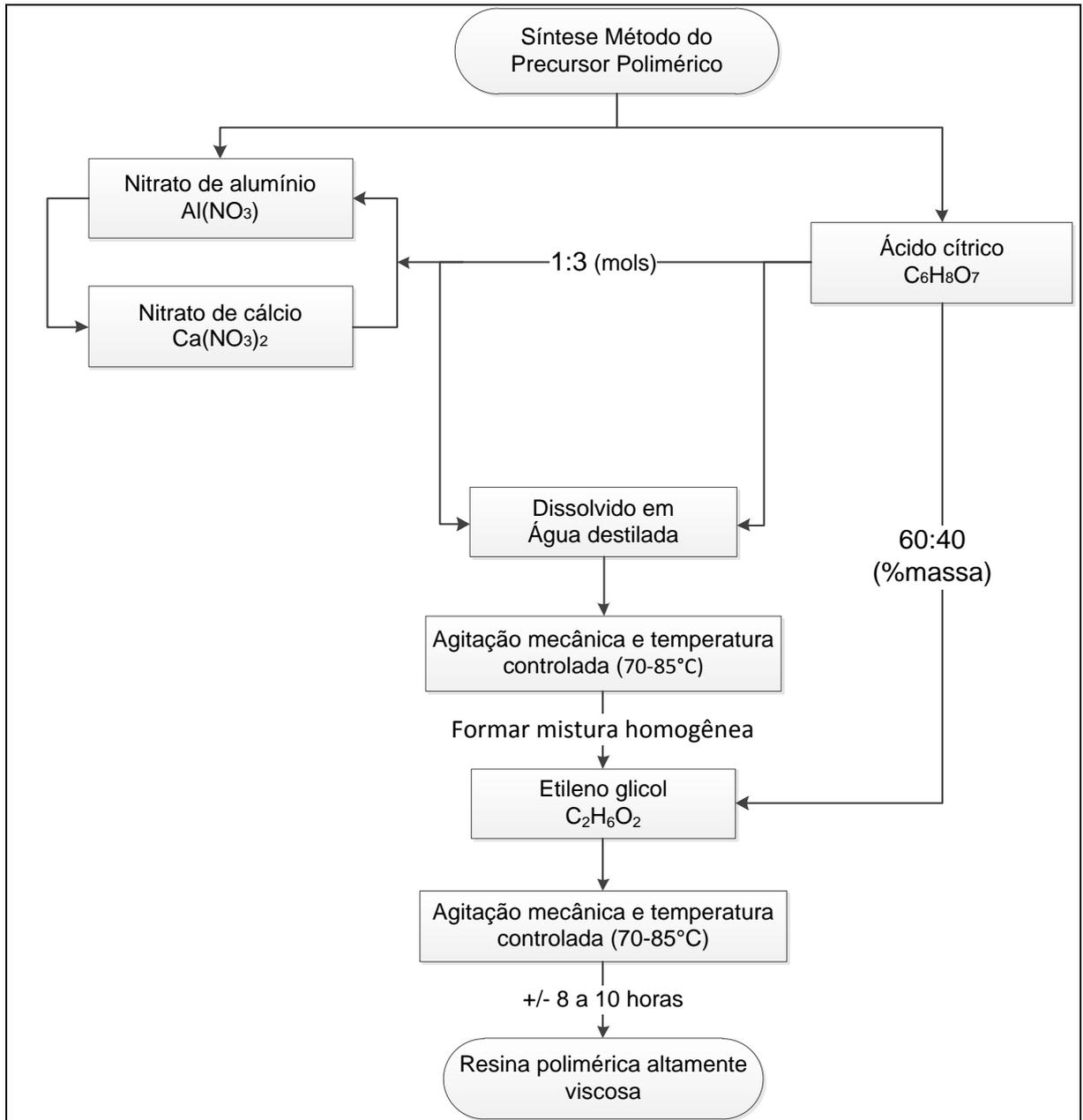


Figura 6 - Fluxograma da síntese das Nanopartículas de  $C_3A$ .

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 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 (CAVA, 2003; CAVA et. al., 2007). No final a síntese resulta na formação de uma resina polimérica sólida ou gel viscoso de cor amarela transparente.

#### 4.4. TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico da resina polimérica viscosa 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, logo havendo a remoção total da água e de materiais orgânicos.

Com a pré-calcinação o polímero é decomposto dando origem a uma resina expandida, denominada precursor, um material de reticulado macroscópico e frágil semelhante a um material esponjoso de coloração escura, sendo conhecido como “puff”, formado devido ao aprisionamento de gases como CO e CO<sub>2</sub> (CAVA, 2003; CAVA et. al., 2007). Esta resina expandida foi retirada do béquer e desagregada manualmente com auxílio do graal e pistilo, para a obtenção de um pó com baixa granulometria e, assim formando o pó de partida (GAKI; PERRAKI; KAKALI, 2007; CAVA, 2003; CAVA et. al., 2007).

Em seguida, o pó de partida foi calcinado no mesmo forno para obter as sínteses que serão investigadas nas temperaturas de: 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C patamar de 2 horas e com uma taxa de aquecimento de 0,5°/min, como mostrado no fluxograma da Figura 7.

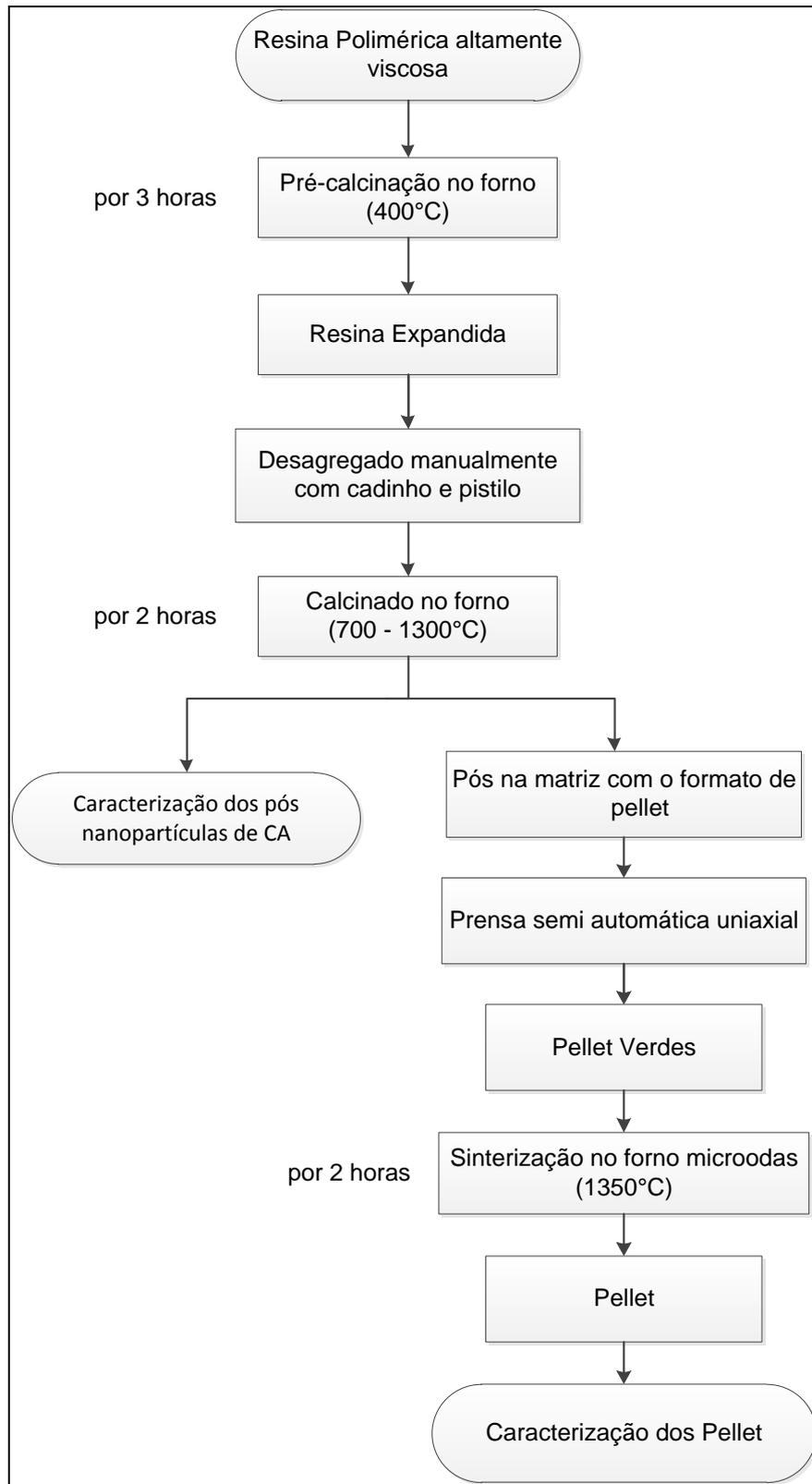


Figura 7 – Fluxograma do tratamento térmico de Sínteses das Nanopartículas de C<sub>3</sub>A e o resumo procedimento experimental de preparação dos pellet por prensagem.

Durante este processo ocorreu à completa eliminação do resto da matéria orgânica proveniente da síntese e resultando no material final, um pó de cor branca chamado de pó precursor e que será caracterizado posteriormente (CAVA, 2003).

#### 4.5. CONFORMAÇÃO EM PELLET

Ao pó precursor, resultante do processo de síntese por precursores poliméricos, foi acrescentado etileno glicol e foram misturados manualmente com uma espátula em um Becker por 2 minutos até haver uma homogeneidade, a fim de se obter uma massa isenta de aglomerados e propriedades plastificantes.

Em seguida, esta mistura foi colocada em uma matriz com o diâmetro de 10 mm e conformada para formar um pellet. Isso foi realizado com o auxílio de uma prensa semiautomática uniaxial nas pressões compreendidas entre 350 e 400 kgf/cm<sup>2</sup> (SÁNCHEZ-MUÑOZ et. al., 2002a, 2002b).

O fluxograma que mostra a metodologia empregada para a preparação, conformação e tratamento térmico nos pellets a partir do pó é mostrado na Figura 6. No seguimento, foi realizado o tratamento térmico dos pellets verdes obtidas, em um forno micro-ondas, para que haja a sinterização, a temperatura de 1350°C durante 2 horas e com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

#### 4.6. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

Nas caracterizações dos pós de C<sub>3</sub>A, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X(DRX), energia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia micro-Raman, espectroscopia infravermelho para analisar características morfológicas e estruturais da amostra.

As propriedades óticas dos pós de C<sub>3</sub>A foram analisadas utilizando-se a técnica de espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível. Para acompanhar o

efeito da temperatura no pó de  $C_3A$  foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TG) e diferencial (ATD).

Nas caracterizações dos pellets de  $C_3A$  foram utilizadas as técnicas de MEV para obter informações sobre a morfologia e para a verificação das propriedades térmicas foram utilizadas as análises de dilatométrica e de porosidade.

#### 4.6.1. Difração de raios-X

Os pós precursores à diferentes temperaturas: 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C foram caracterizados pela técnica de difração de raios-X (DRX). 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 cristalito, quantidades de fases cristalinas presentes, existência de fases amorfas e orientação (AZEVEDO, 2012; GALVÃO, 2010).

Neste trabalho, os  $C_3A$  foram caracterizados quanto à sua fase cristalina por DRX e para o cálculo do tamanho médio do cristalito, utilizou-se a difração de raios-X (DRX), pelo método de pó. Isso foi feito utilizando-se um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação  $Cu K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e  $Cu K\alpha_2$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 110° no modo  $2\theta$  com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s/ponto.

A fase foi indexada através da ficha 38-1429 (anexo 1) cristalográfica JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data) no equipamento que se encontra instalado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica-LIEC da UFSCAR.

Os ensaios de DRX foram realizados em amostras na forma de pó e este procedimento foi aplicado apenas nos pós com tratamento térmico de calcinação, por apresentarem definição das fases desejadas.

Com as fases presentes, a região de domínio cristalográfico foi analisada o tamanho médio do cristalito ( $\bar{d} = D_{XRD}$ ), calculado utilizando os dados de difração de raios-X. Esse cálculo foi realizado utilizando-se o pico de difração do plano de maior intensidade de cada fase encontrada, pela equação de Scherrer (CULLITY, 1978) na equação (5).

$$\bar{d} = D_{XRD} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad (1)$$

Onde:

$\lambda$  é o comprimento de onda ( $\text{CuK}\alpha$ ) ou comprimento de onda da radiação do material usado no difratômetro.

$\theta_{\beta}$  é o ângulo onde a intensidade é máxima ou ângulo de Bragg correspondente.

K é a constante de forma com o valor de 0,9 para partículas esféricas de aproximação pseudo volt.

$\beta$  é largura a meia altura de um pico de difração.

#### 4.6.2. Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia micro-Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar a rápida identificação de fases minerais de um composto orgânico ou inorgânico, com microanálises em pequenas regiões (da ordem de microns), tanto superficial como em profundidade, e proporciona a obtenção de informações qualitativas da transformação estrutural e química do material (VASCONCELLOS et. al., 2007; GALVÃO, 2010).

Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão, não sendo necessário fazer uma preparação especial das amostras. Além do mais, não há alteração na superfície na qual é feita a análise, portanto a técnica analítica é não destrutiva (GALVÃO, 2010).

Neste trabalho, os  $\text{C}_3\text{A}$  foram caracterizados por meio de micro-Raman com o objetivo de identificar a estrutura e fases dos compostos presentes no sistema

binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e quantificar a fração cristalina das amostras em função da concentração de cálcio e alumínio.

As medidas de micro-Raman foram realizadas em um equipamento que se encontra instalado no LIEC da UFSCAR. O experimento foi realizado com a linha de excitação 514,5 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.

O espectro foi registrado por meio de um monocromador Oly Jobin-Yvon acoplado a um detector CCD. As medidas de luminescência foram realizadas em um equipamento Olympus BX41, de laser verde. 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 de 200-1115 cm<sup>-1</sup> e utilizou-se 5 ciclos de 60 segundos por cada amostra.

#### **4.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

No MEV, um feixe de elétrons da ordem de KeV varre a superfície do espécimen, com isso, são produzidos raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários que são detectados e analisados por diferentes técnicas. Podem ser obtidos aumentos de até 300.000 X com resoluções da ordem de 10 nm. O microscópio eletrônico de varredura funciona com os mesmos princípios do microscópio ótico, exceto que utiliza elétrons ao invés de luz para produzir uma imagem, e lentes magnéticas ao invés de lentes de vidro para focalizar o feixe (AZEVEDO, 2012).

Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem ótica (NAGATANI et. al., 1987).

Para a utilização dessa técnica, os pós de  $C_3A$  e os pellets tiveram que passar por uma preparação antes de serem analisados. Para a análise dos pós as amostras foram diluídas em acetona, com o auxílio do ultra-som de banho, para a dissolução das partículas e após isso, foram depositadas em placas de silício.

No caso dos pellets sólidas algumas partes devem ser recobertas com uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutivo, neste caso foi utilizado o ouro. Este procedimento é realizado para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos na amostra, que ocorrem devido à irradiação elétrica durante a produção da imagem ou ainda para a metalização, esse procedimento é feito mesmo quando há condução suficiente, porque melhora o contraste na imagem.

As imagens foram obtidas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550 que se encontra instalado no LIEC da UFSCAR. A corrente do feixe utilizada foi de 1 pA, a potência do feixe é da ordem de 15 KV e foram utilizados diversos aumentos para as medidas.

#### **4.6.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica bastante empregada para identificação de estruturas atômicas em materiais. O princípio de funcionamento de um MET consiste em expor amostras finas de um determinado material de interesse a feixes de elétrons para que passem através das camadas de átomos do material e gerem imagens que sensibilizem um filme fotográfico ou um dispositivo capaz de registrá-las. Entretanto, a análise dos dados provenientes desse tipo de microscópio é relativamente complexa e trabalhosa (AZEVEDO, 2006, p. 103).

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de verificar os tamanhos de partícula das amostras, e com isso comparar com o tamanho de cristalito e área superficial

(CAVA, 2003). Além disso, foi avaliado se o material apresenta tamanho de partícula em escala nanométrica.

Para ser feita a microscopia eletrônica de transmissão as amostras de pós tiveram de ser preparadas através da dispersão do pó em álcool isopropílico para formar uma suspensão. Uma gota dessa suspensão foi depositada sobre uma rede de cobre, 200 mesh, recoberta com filme de carbono, ~2 nm de diâmetro.

As imagens foram obtidas em um equipamento JEM 1400, de 120 KeV que se encontra instalado no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

#### **4.6.5. Espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível**

A espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível (Uv-visível) foi realizada com os pós de  $C_3A$ , com o objetivo de analisar as propriedades óticas em relação à absorção e refletância. As medidas foram realizadas com um equipamento da marca Varian, modelo CARY 5000, contendo um intervalo de comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm, com o acessório de esfera integradora e um porta amostra especial empregado para as medidas dos pós, medidas estas realizadas pelo Grupo Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A diferença em energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução em semicondutores cristalinos se denomina gap de energia, 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 (ROCHA, 2013; SIROHI; KUMAR; SHARMA, 1999).

A partir dos espectros obtidos de refletância (R%) em função do comprimento de onda (intervalo 200 – 800 nm) e energia (eV) permitem calcular o *band gap* ou banda de gap ótico, 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, o que pode ser convertido através da seguinte equação (3) (MEDEIROS, 2011):

$$(\alpha E)^{1/2} = \{E \ln [(R_{\max} - R_{\min}) / (R - R_{\min})]\}^{1/2} \quad (3)$$

Dessa forma o ponto onde a reta cruza o eixo de energia resulta no valor do band gap direto.

#### 4.6.6. Espectroscopia no infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) permite obter informações, tais como, a estrutura molecular e as ligações químicas. A FTIR utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético e estuda as ligações químicas das substâncias, visto que possuem frequências de vibrações específicas, que dependem da forma da superfície, energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico, cujos correspondem aos níveis de energia da molécula ou níveis vibracionais (MEDEIROS, 2011; BROWN, 2011).

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento da marca Shimadzu IR, modelo Prestige - 21, instalado no Laboratório de Caracterização do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais da UFPel. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio nas frequências de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  e para cada amostra de  $\text{C}_3\text{A}$  foram feitos 32 scans para registro do espectro.

#### 4.6.7. Termogravimétrica e análise térmica diferencial

Os métodos térmicos são técnicas de multicomponentes, incluem análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (ATD) e permitem a determinação analítica de variações de massa da amostra (ganho ou perda) durante seu aquecimento no interior de um forno sob aquecimento contínuo e uniforme ou em função do tempo (ARAUJO, 2006).

A TG permite monitorar as variações de massa envolvendo alterações físicas no material, tais como sublimação, evaporação e absorção, ou por interações químicas (ARAUJO, 2006). Este método é útil para determinar a pureza, a quantidade de água e as taxas de evaporação na amostra, além de ser utilizado na análise da decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas e poliméricas (GALVÃO, 2010).

O termograma exibe o peso versus a temperatura ou o tempo, gerando assim informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição (WEST, 1984). A TG é um método quantitativo, pois a variação de massa da amostra pode ser exatamente determinada.

A derivada primeira da curva TG, em função do tempo ou da temperatura, permite o registro da curva termogravimétrica derivada ou curva térmica diferencial (ATD). Nesse método, os degraus observados nas curvas TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa com o aquecimento da amostra (GALVÃO, 2010).

A análise por TG foi utilizada a fim de se obter uma curva térmica que apresente informações sobre a amostra de  $C_3A$ . Esta análise foi realizada em um analisador térmico da NETZSCH, modelo STA 409, que se encontra instalado no LIEC da UFSCAR. Para isso, um sistema próprio para TG e aproximadamente 10 mg de pó foram utilizados, em atmosfera de ar com fluxo constante de  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ , taxa de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , até a temperatura máxima de  $900^\circ\text{C}$ .

#### **4.6.8. Espectrometria de fluorescência de raios-X**

A análise por fluorescência de raios-X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios-X característicos (números de raios-X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada. Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios-X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (WDX) e dispersão por energia (EDX) ou chamada de não-dispersivo (MORAES, 2009).

No caso da EDX, os raios-X são selecionados através de pulsos produzidos em um detector apropriado, sendo as amplitudes destes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios-X. Visto que, esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, logo a energia característica podendo ser utilizado para a identificação do elemento emissor, cujas intensidades estão relacionadas com a sua concentração na amostra (MORAES, 2009).

Para a realização dessa análise foram utilizadas amostras em forma de pellet de  $C_3A$ , com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos constituintes da amostra. Foi utilizado o equipamento modelo EDX-720HS da Shimadzu, instalado no Laboratório de Caracterização do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Materiais da UFPel.

#### **4.6.9. Dilatometria**

A dilatometria é o método adequado para medições de mudanças dimensionais altamente precisas em sólidos, fundidos, pós e pastas submetidas a um programa controlado de temperatura podendo ser aquecimento ou resfriamento na amostra (MELNICK et. al., 2010).

No sistema de aquecimento utiliza-se um conjunto de resistências controlado por termopar. As variações dimensionais são detectadas por um transdutor eletrônico de alta precisão e linearidade. Essa variação da temperatura junto à

amostra é controlada pelo termopar e por uma atmosfera protegida (MELNICK et. al., 2010).

Foi realizada a medida de dilatométrica utilizando um equipamento da marca Netzsch Gerätebau GMBH, que se encontra instalado no LIEC da UFSCAR, com a finalidade de quantificação das variações dimensionais da amostra em pellet de  $C_3A$  submetida a um ciclo de aquecimento definido previamente.

Os parâmetros para essa medida foram de: diâmetro inicial do corpo de prova de 10,4 mm e comprimento inicial de 10,2 mm, além disso, foi aquecido a uma taxa de  $10^{\circ}C/min$  até  $1200^{\circ}C$  e, mantido nesta temperatura durante 5 minutos, tendo sido em seguida resfriado a uma taxa de  $10^{\circ}C/min$ .

#### **4.6.10. Porosidade**

A porosidade é constituída por um conjunto de espaços vazios, os poros no material sólido. Estes poros podem ou não estar em contato com a superfície do material, visto que, os poros conectados com a superfície são condutores de material entre o interior e o exterior da estrutura (MOTA, 2010).

Nesta técnica utilizou-se, para calcular a porosidade, a absorção de água, sendo que, quando em contato com líquidos, a estrutura tende a absorvê-los devido a forças de capilaridade. Neste caso, a absorção de água é definida como o ganho percentual de massa adquirido pela amostra (MOTA, 2010).

A determinação do ganho percentual de massa foi feita medindo-se o peso da amostra em pellet de  $C_3A$  seca e após mergulhada em água por 24 horas e dessa forma os poros abertos serão inundados . Feito isso, a amostra foi retirada da água e seca utilizando-se um pano previamente umedecido. A porosidade da amostra foi determinada através da Equação (4) (SCHACHT, 2004):

$$P = \frac{1 - P_{\text{real}}}{T_{\text{eórica}}} \quad (4)$$

Onde:

P = porosidade.

P<sub>real</sub> = densidade real = peso da amostra seca.

T<sub>eórica</sub> = densidade teórica = peso da amostra úmida, com água absorvida.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÕES DOS PÓS NANOPARTICULADOS DE $C_3A$

#### 5.1.1. Difração de raios-X

Os pós de  $C_3A$  calcinados a diferentes temperaturas, 700 – 1300°C foram analisados por meio de DRX, visando acompanhar a formação e a identificação das fases cristalinas, além do início da cristalização do  $C_3A$ . A Figura 8 ilustra os difratogramas das amostras obtidas.

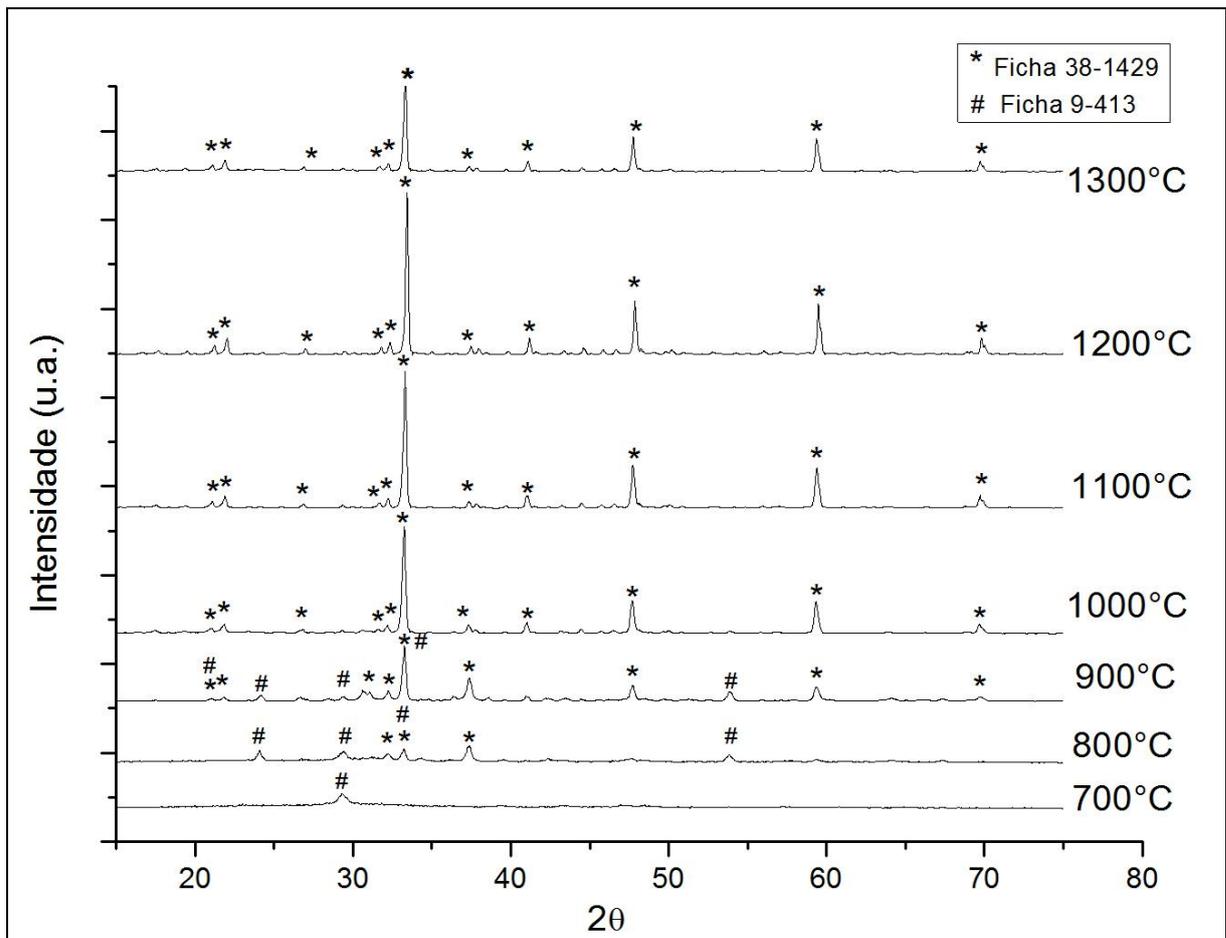


Figura 8 - Difratogramas dos precursores de pós de  $C_3A$  calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C. As fichas 38-1429 e 9-413 representam diferentes formas alotrópicas de  $Ca_3Al_2O_6$  e  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ . Maiores informações nos anexos 1.

Conforme indica a Figura 8, a temperaturas de até 700°C, o difratograma apresenta somente fase amorfa com um pico, porém este pico indicou o início de uma cristalização da fase do material. Portanto, esta desordem estrutural é dependente da temperatura do tratamento térmico, visto que a temperatura de 800°C a amostra apresentou indícios de cristalização com uma fase primária de aluminato de cálcio, como especificado na ficha 38-1429 (Anexo) e já começou a apresentar uma fase secundária de aluminato de cálcio, como especificado na ficha 9-413 (LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R, 2011).

Na temperatura de 800°C nota-se que começou a surgir um pico agudo próprio da fase do  $C_3A$ , dessa maneira o início da cristalização do material foi identificado e ainda a evidência da ocorrência de picos adicionais da fase e também os picos da fase secundária. Além disso, a partir desta temperatura foi possível verificar o plano cristalino (440) e calcular o tamanho de cristalito do plano cristalino de maior intensidade do difratograma. Ademais sabe-se que as presenças de bandas largas e difusas indicam a presença de pequenos cristalitos. A tabela abaixo apresenta os tamanhos médios de cristalito em relação às temperaturas.

Tabela 3 - Tamanhos médios de cristalitos de  $C_3A$  (da fase da ficha 38-1429).

Temperaturas	Tamanhos médios de cristalito
800°C	~19,0nm
900°C	~31,9nm
1000°C	~34,5nm
1100°C	~41,9nm
1200°C	~43,1nm
1300°C	~41,7nm

À proporção que se aumentaram as temperaturas até 1300°C foi observado o desaparecimento de vários picos e os picos das fases existentes ficaram mais agudos, comprovando que são monofásicas correspondente à ficha 38-1429 de  $C_3A$ .

Por meio do método de precursores poliméricos foi possível obter materiais com temperaturas de calcinação mais baixa e adição de cátions cromóforos em menor concentração, por se tratar de um método químico de interação entre os cátions formadores de rede e cromóforos.

### 5.1.2. Espectroscopia micro-Raman

Os espectros de micro-Raman foram analisados a partir da mesma mistura estequiométrica dos pós de  $C_3A$ , que foram calcinados a temperaturas progressivamente crescentes de 700 – 1300°C, exibindo a presença da fase  $C_3A$  dos espectros das amostras, conforme ilustrado na Figura 9.

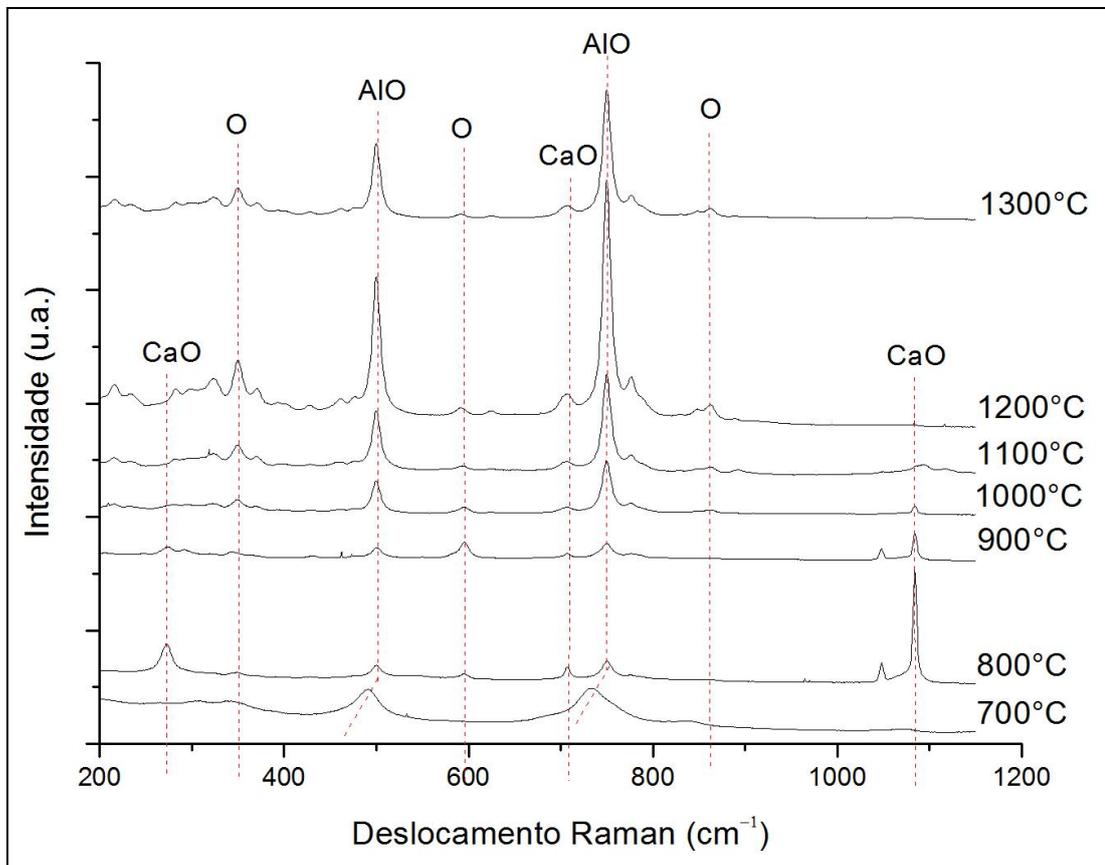


Figura 9 - Espectros de micro-Raman dos precursores de pós de  $C_3A$  calcinados a diferentes temperaturas entre 700 - 1300°C.

Por meio dos resultados de espectroscopia micro-Raman, foi possível comprovar que as amostras são de  $C_3A$ , pois apresentaram picos que comprovam a presença deste material, determinar sua estrutura molecular e também notou-se que as amostras são constituídas de materiais inorgânicos. Analisando-se a Figura 9 as bandas dos picos em  $\sim 250$  e  $\sim 710$   $cm^{-1}$  ocorreram devido a estrutura Ca-O, nas temperaturas de 800, 900 e 1000°C. No espectro também pode-se notar que em

$\sim 500$  e  $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$  as bandas são nítidas e mais fortes, o que corresponde a estrutura simétrica Al-O, nas temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  até  $1300^\circ\text{C}$ , onde observa-se que à  $700^\circ\text{C}$  houve um deslocamento da banda, o que pode ter ocorrido devido ao início do processo de cristalização. Enquanto que em  $\sim 350$ ,  $\sim 600$  e  $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$  surgem bandas fracas de correspondentes à vibração degenerada do oxigênio nas temperaturas entre  $900$  até  $1300^\circ\text{C}$  (MARTÍN ; CARRASCO; RAMÍREZ, 2013).

A partir dos espectros pode-se concluir que o Ca-O (carbonato de cálcio) possui um elevado raio atômico de  $180^\circ$ , então ele foi o primeiro a se organizar na rede cristalina, esse processo ocorreu com uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , e nas temperaturas de  $900^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  ocorreu com uma menor intensidade (MARTÍN ; CARRASCO; RAMÍREZ, 2013; RUSZAK et. al, 2011).

Na temperatura de  $700^\circ\text{C}$  o Al-O começa a se deslocar iniciando o processo de cristalização, mas com pouca energia. Já em  $800^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$  ocorre novamente o descolamento do Al-O, também com pouca energia, porém em  $1000^\circ\text{C}$  até  $1300^\circ\text{C}$  ocorrem grandes deslocamentos na rede cristalina. Além disso, nas temperaturas a partir de  $900$  até  $1300^\circ\text{C}$  ocorre, com pouca intensidade, o deslocamento dos oxigênios degenerados (MARTÍN; CARRASCO; RAMÍREZ, 2013; BREITMAN; MORENO; GIL, 2007; RUSZAK et. al, 2011).

Conclui-se que para formar as fases o cálcio foi o primeiro na concentração a se organizar nas redes cristalinas, depois o alumínio e por último os oxigênios.

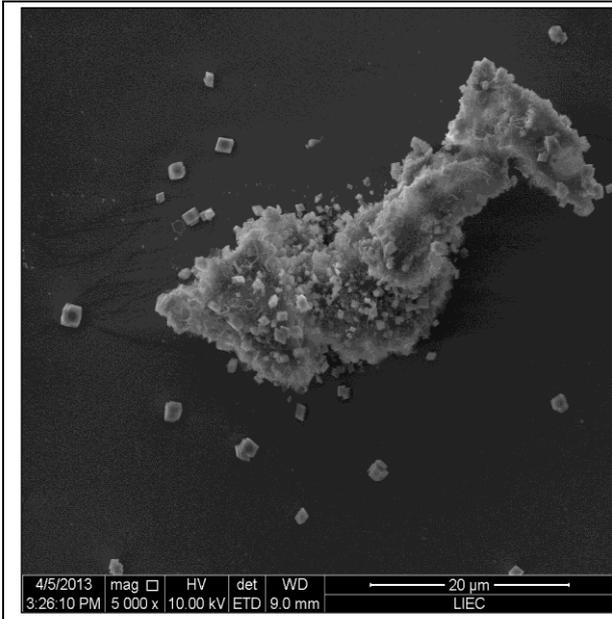
### **5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Uma das principais características do método precursores poliméricos é possibilitar pós nanométricos, devido à variação das temperaturas de calcinação, com homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, apresentando-se macroscopicamente em forma de aglomerados (GALVÃO, 2010; (ZAWRAH; KHALIL, 2007).

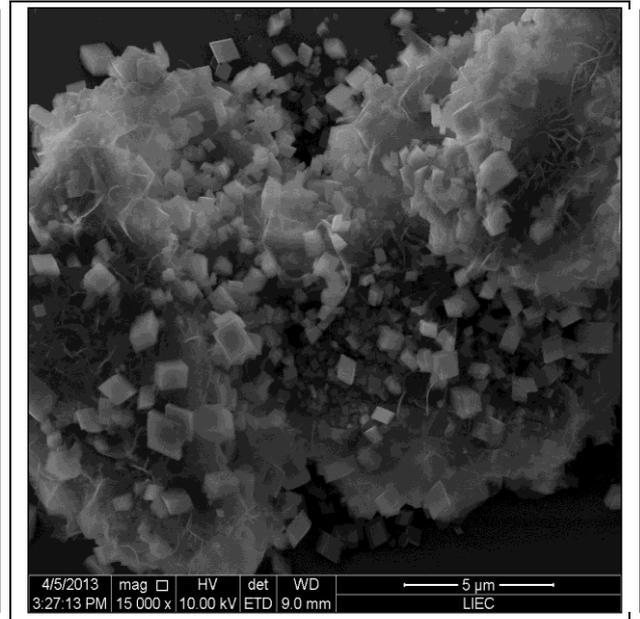
A análise de microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a morfologia dos grãos e as características destes aglomerados. Para facilitar as

micrografias das amostras de  $C_3A$  foram divididas quanto ao tratamento térmico e quanto à morfologia.

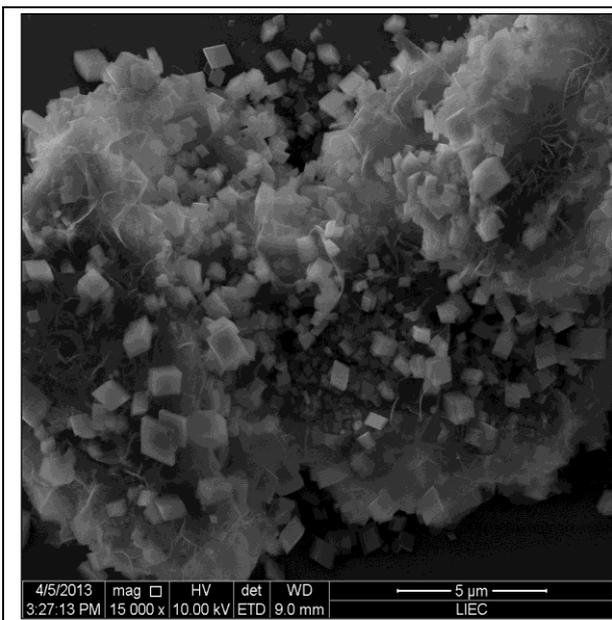
As micrografias a temperatura de  $800^{\circ}C$  são mostradas abaixo.



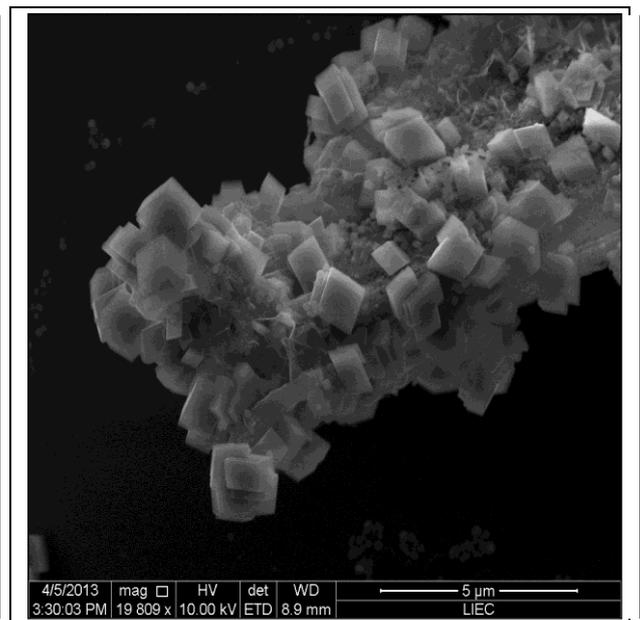
(a)



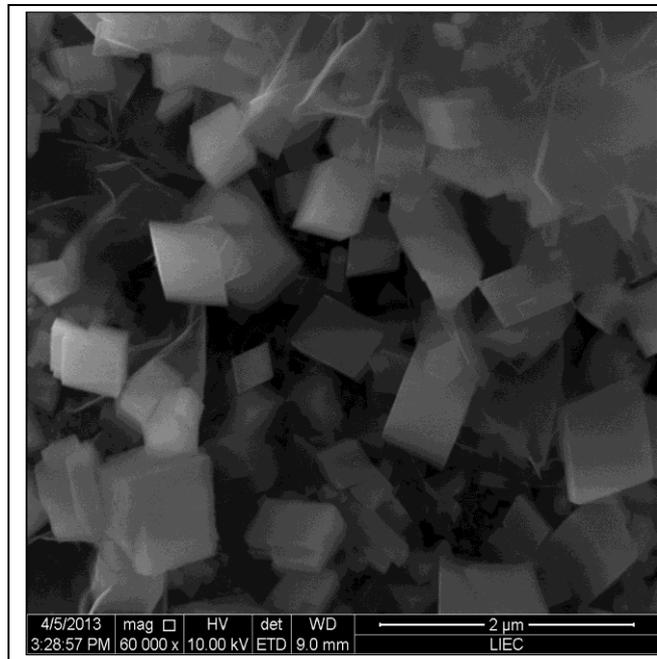
(b)



(c)



(d)

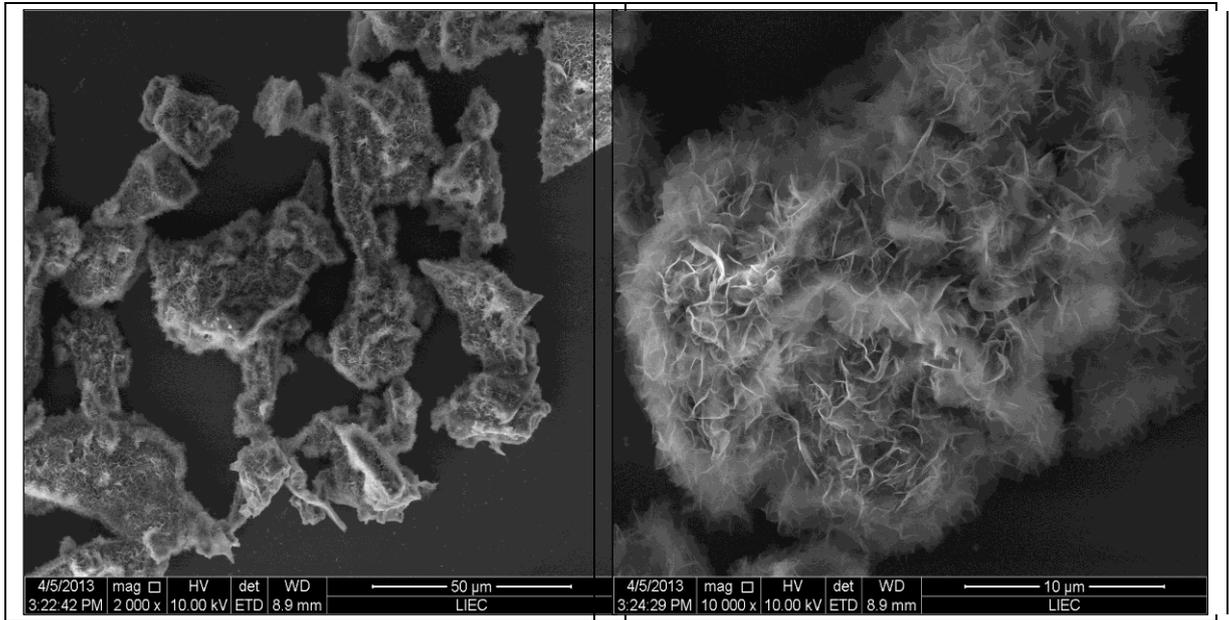


(e)

Figura 10 – Micrografia da amostra de 800°C com morfologia em cubos (a) com ampliação de 5.000X; (b) com ampliação de 15.000X; (c) com ampliação de 15.000X; (d) com ampliação de 19.809X; (e) com ampliação de 60.000X.

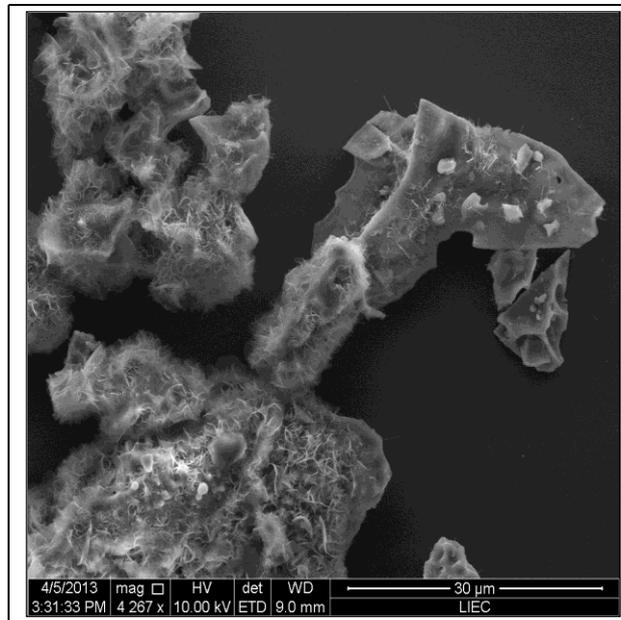
As amostras de  $C_3A$  com formato em cubos mostram a fase completa, visto que as fichas 38-1429 e 9-413 apresentam fases cubicas em ambas (ZAWRAH; KHALIL, 2007).

Na Figura 11, é ilustrada a morfologia em forma de folhas, evidenciando que a síntese está em processo de formação da fase.



(a)

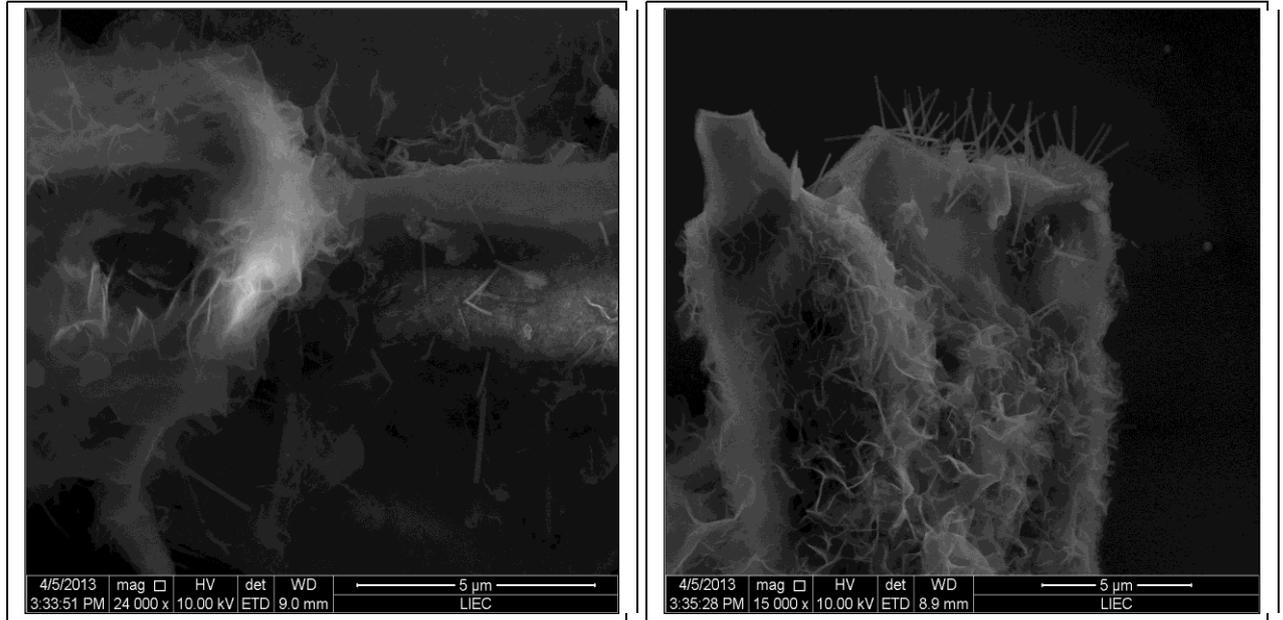
(b)



(c)

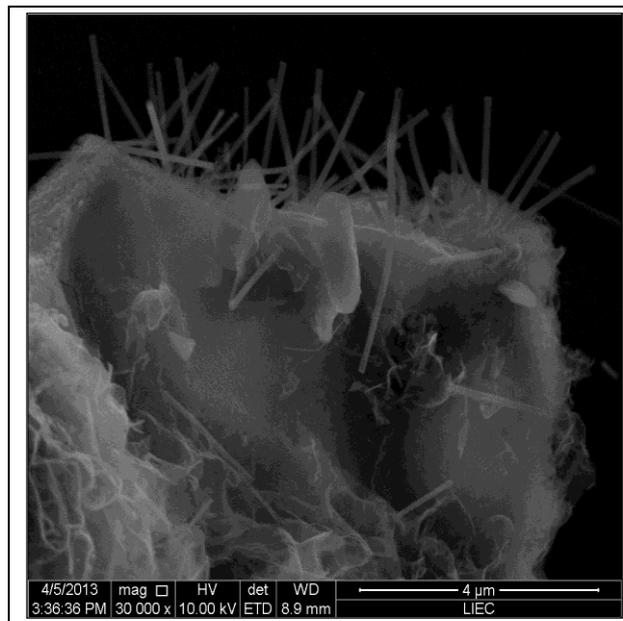
Figura 11 - Micrografia da amostra de 800°C com morfologia em folhas (a) com ampliação de 2.000X; (b) com ampliação de 10.000X; (c) com ampliação de 10.000X.

Na Figura 12 são apresentadas as morfologias distintas como folhas e uma espécie de agulhas de estrigite.



(a)

(b)



(c)

Figura 12 - Micrografia da amostra de 800°C com morfologia em folhas e agulhas de estrigite (a) com ampliação de 24.000X; (b) com ampliação de 15.000X; (c) com ampliação de 30.000X.

Na Figura 13 pode-se perceber que a morfologia se apresenta em forma de uma espécie de agulhas de estrigite, também evidenciando que a síntese está em processo de formação da fase.

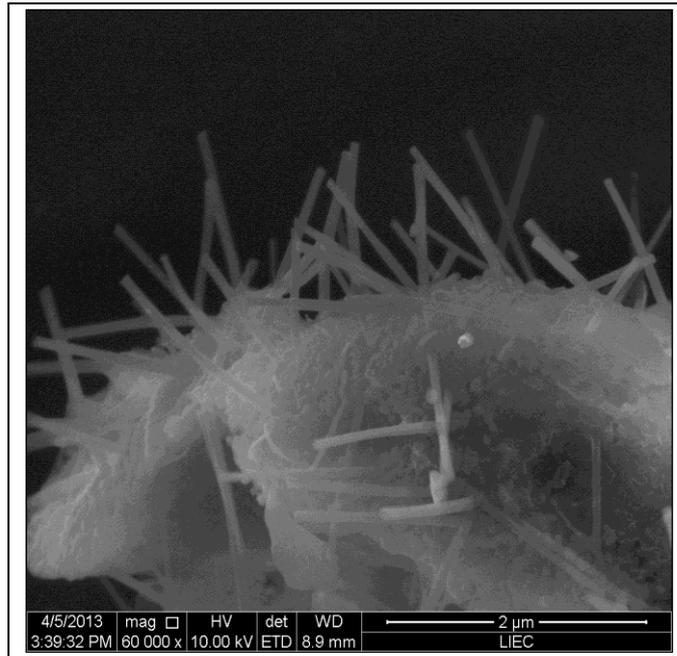
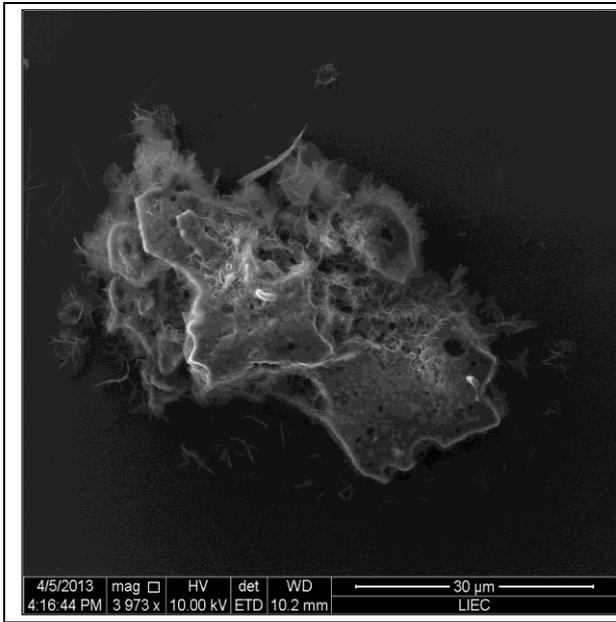
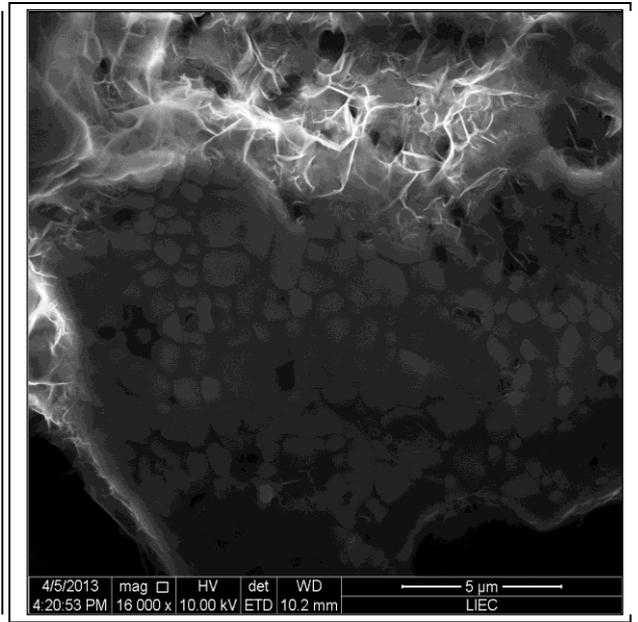


Figura 13 - Micrografia da amostra de 800°C com morfologia agulhas de estrigite, com ampliação de 60.000X.

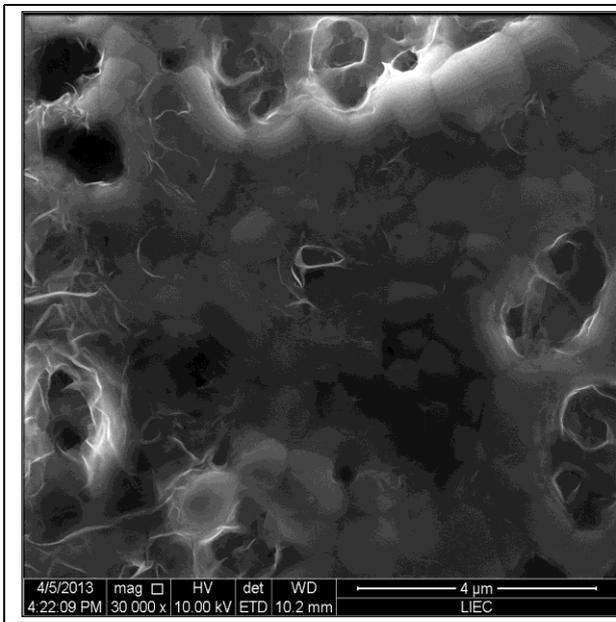
Conforme as figuras abaixo apresentam as micrografias das temperaturas de 1200°C. E quanto à morfologia da Figura 14 ilustra em forma grãos formados, visto que a está temperatura já se obtém fase C<sub>3</sub>A formada e completa.



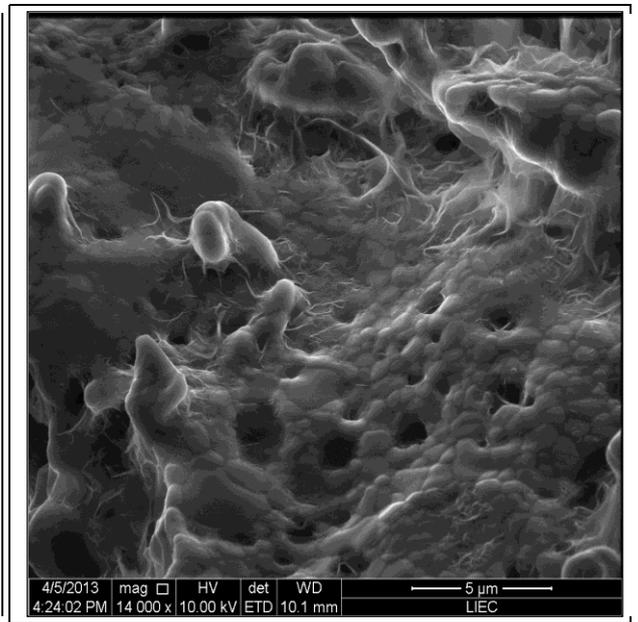
(a)



(b)



(c)



(d)

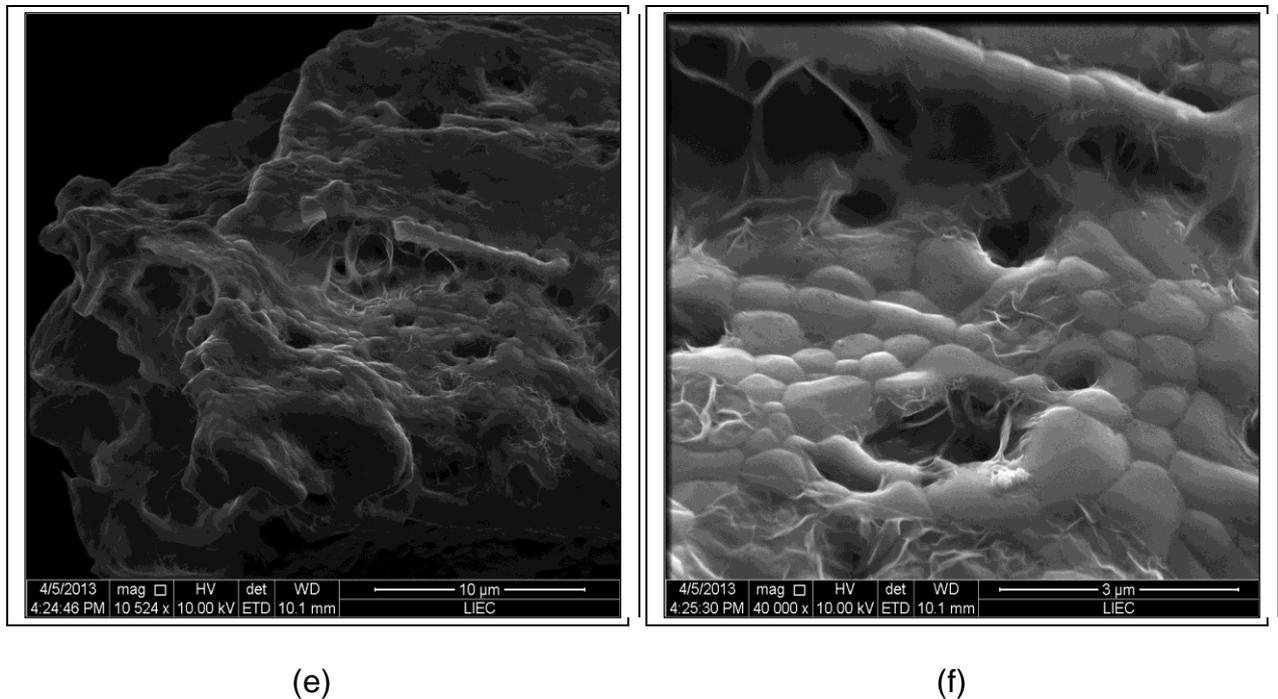
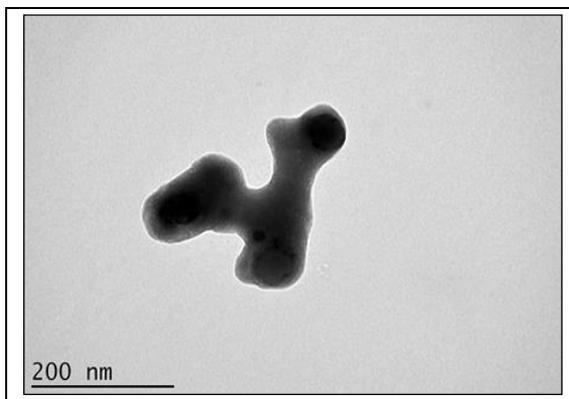


Figura 14 - Micrografia da amostra de 1200°C com morfologia de grãos (a) com ampliação de 10.000X; (b) com ampliação de 16.000X; (c) com ampliação de 30.000X; (d) com ampliação de 14.000X; (e) com ampliação de 10524X; (f) com ampliação de 10.000X.

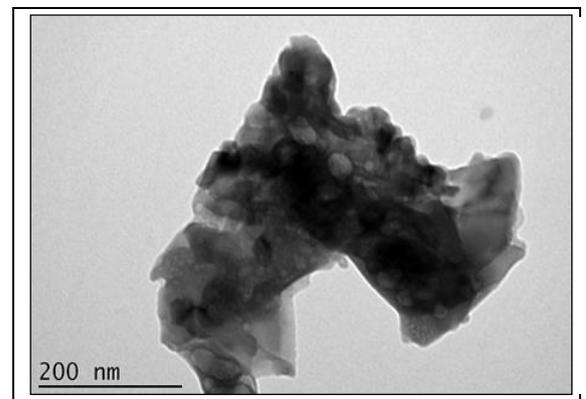
As amostras apresentam características muito semelhantes, podendo assim verificar a evolução da morfologia através das imagens nas temperaturas de 800°C e 1200°C. Observando as imagens na temperatura de 800°C percebe-se a presença de nítida de várias morfologias na mesma amostra, entre elas: formas de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

#### 5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

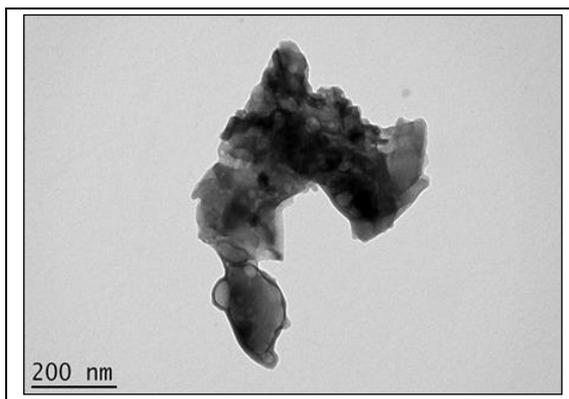
Para melhor visualização das partículas, foram obtidas imagens por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Abaixo é mostrada a amostra  $C_3A$  a temperatura de  $800^{\circ}C$ , além disso, com esta imagem pode ser calculado o tamanho da partícula que neste caso foi de  $\sim 60nm$ .conforme a Figura 15.



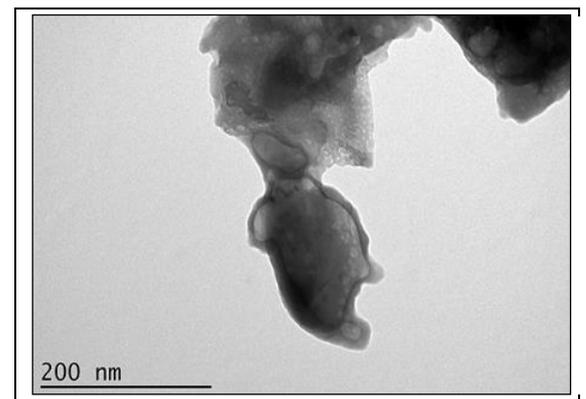
(a)



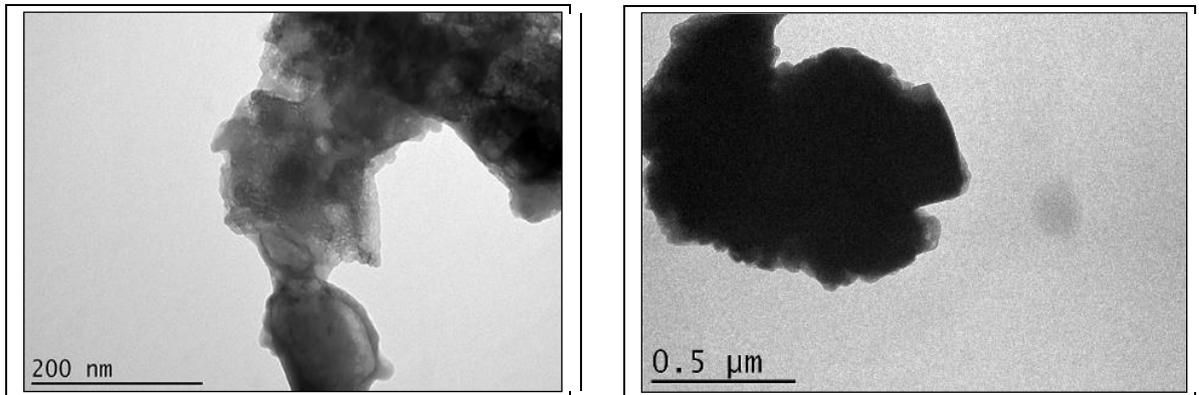
(b)



(c)



(d)

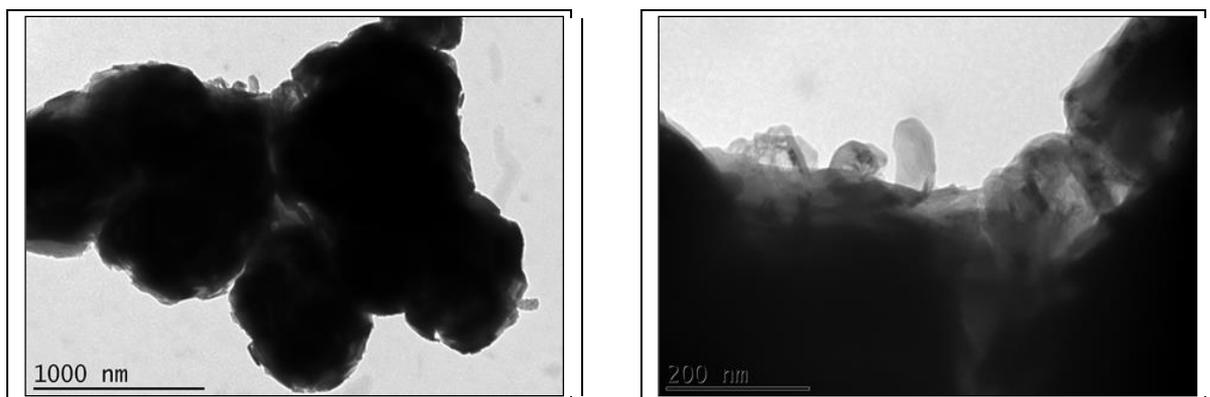


(e)

(f)

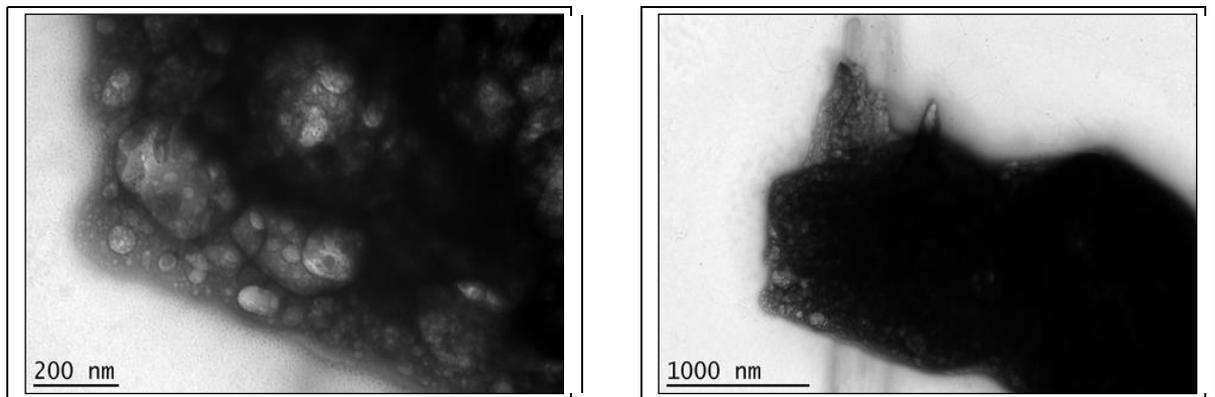
Figura 15 - MET das nanopartículas de  $C_3A$  a temperatura de  $800^\circ C$  (a) com ampliação de 200 nm; (b) com ampliação de 200 nm; (c) com ampliação de 200 nm; (d) com ampliação de 200 nm; (e) com ampliação de 200 nm; (f) com ampliação de  $0,5 \mu m$ .

Na Figura 16 são ilustradas as amostras  $C_3A$ , a temperatura de  $1200^\circ C$  sendo que essas imagens mostram que não houve crescimento do tamanho de partícula devido ao formato e também às diversas sobreposições de partículas (ZAWRAH; KHALIL, 2007).



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 16 - Microscopia das nanopartículas de  $C_3A$  na temperatura de  $1200^\circ C$  por MET. Espectros de UV-Vis, com extrapolações de Tauc para amostras de  $C_3A$ .

Na Figura 16 (c) e (d) pode-se observar os indícios da possibilidade do início do processo de fusão do material, visto que a  $1200^\circ C$ , temperatura próxima ao ponto de fusão, ou seja, ponto eutético do material conforme o diagrama binário de equilíbrio de fases para o sistema  $Al_2O_3-CaO$ , Figura 1, comprovando que através da metodologia de síntese dos precursores poliméricos, a temperatura de fusão pode ser antecipada (ZAWRAH; KHALIL, 2007).

Concluindo-se a temperatura de  $800^\circ$  foi calculado o tamanho das partículas, já em  $1200^\circ C$  a amostra apresenta maior aglomeração, o que impossibilitou o cálculo do tamanho de partícula.

### 5.1.5. Espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta visível

A Figura 17 mostra algumas das medidas necessárias para analisar as propriedades óticas em relação à absorção e refletância das amostras de  $C_3A$  nas temperaturas de 700 a 1300 °C.

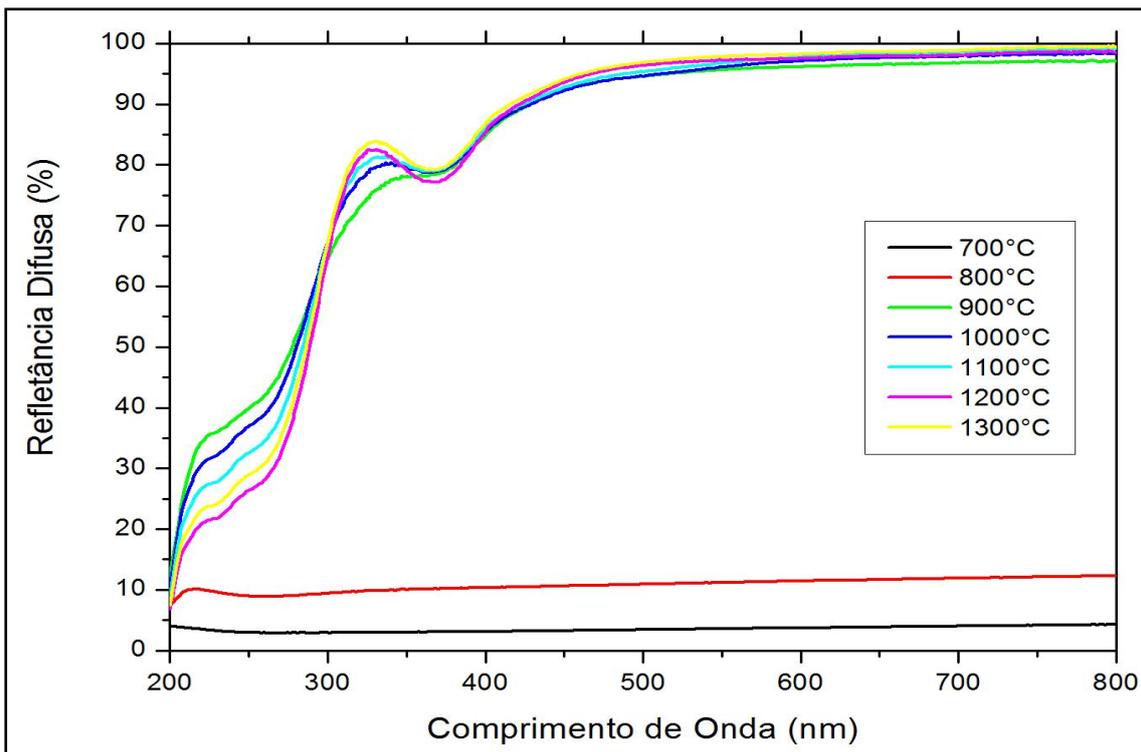
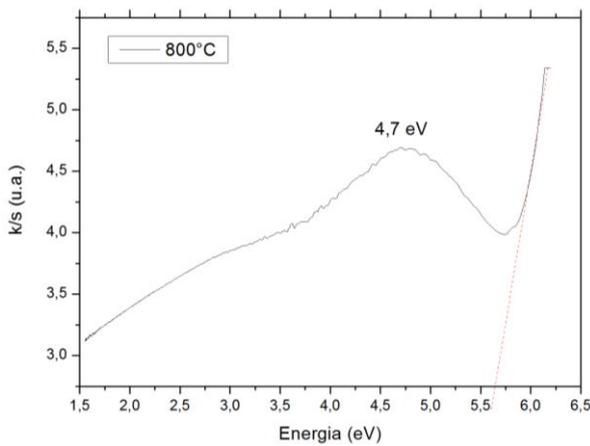


Figura 17 – Espectros de refletância difusa do UV-Vis

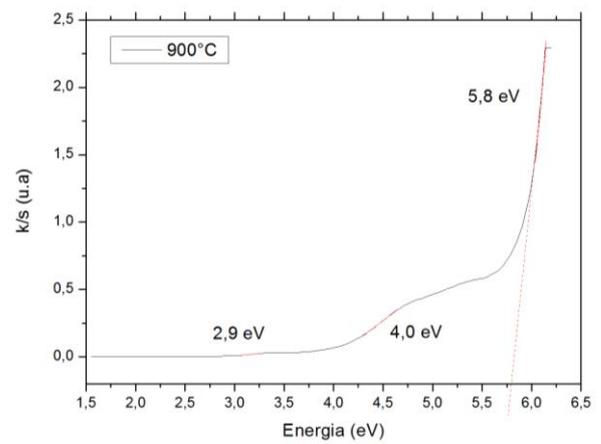
Os espectros UV-Vis apresentaram comportamentos similares nas bandas de vibrações nas temperaturas de 900°C a 1300°C, já à temperatura de 700°C a amostra apresenta amorfa, por isso não apresenta propriedades óticas, ou seja, não possui refletância difusa, no entanto, a 800°C já apresenta um início de cristalização do  $C_3A$ . Isto foi confirmado por DRX quando em 800°C a amostra já apresentou fase cristalina com sistema parcialmente organizado e já oferecendo uma estrutura de acordo com a fase  $C_3A$ .

### 5.1.5.1. Análise do *band gap* ótico

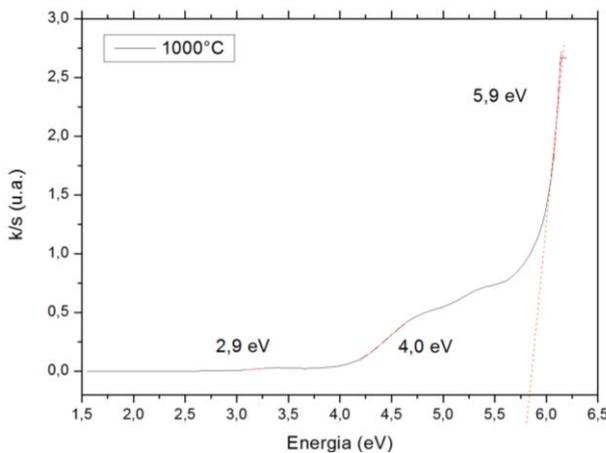
Para determinarmos o gap ótico das amostras, utilizou-se o método de Tauc (SIROHI; KUMAR; SHARMA, 1999) como proposto na seção da metodologia. Os espectros representados na Figura 18 apresentam os resultados obtidos por uma extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva, até o eixo de energia. O ponto onde a reta cruza o eixo de energia foi convertido em energia que resultou no valor do *band gap* das amostras de C<sub>3</sub>A.



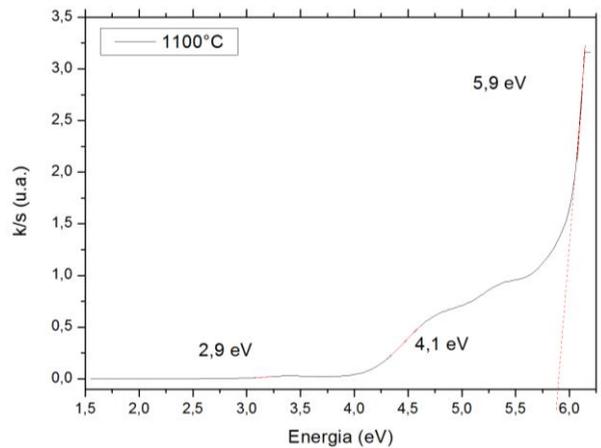
(a)



(b)



(c)



(d)

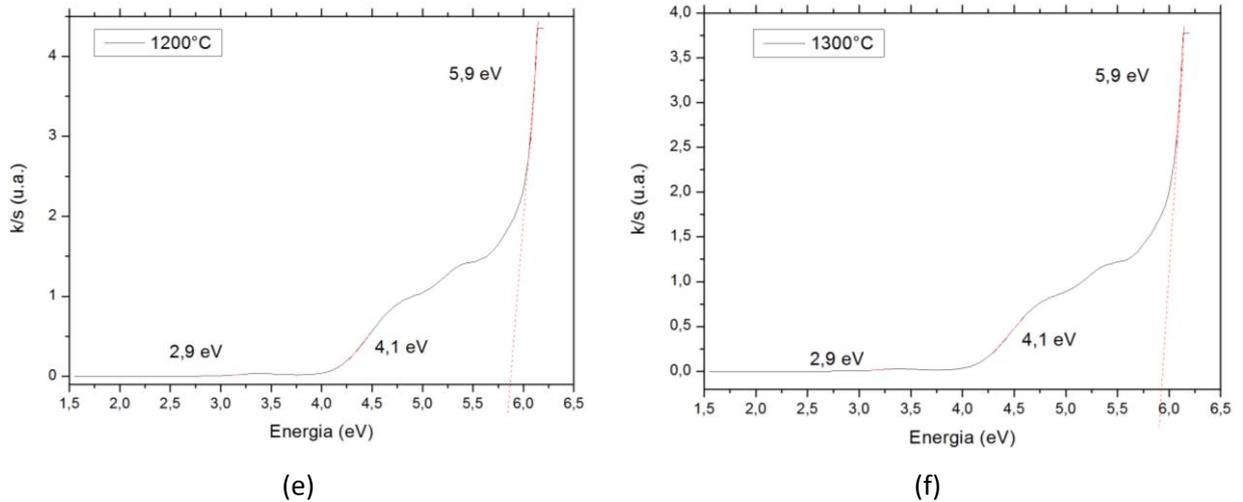


Figura 18 - Espectros de UV-Vis, com extrapolações de Tauc para amostras de C<sub>3</sub>A (a)800°C; (b)900°C; (c) 1000°C;(d)1100°C;(e)1200°C;(f)1300°C.

Os resultados obtidos pelos espectros e pelo cálculo do gap indicam que o aumento da temperatura provoca a redução de níveis intermediários dentro do gap, indicando o aumento da ordem estrutural. Logo, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca estruturas mais cristalinas e ordenadas (Ferri, 2011).

Os espectros com extrapolação são diretamente relacionados ao grau de desordem e ordem estrutural do C<sub>3</sub>A. A amostra que representa uma ordem estrutural completa é a amostra de temperatura de sinterização, nesse caso a 1300°C, apresentando um valor de gap de 5,937 eV. No caso da temperatura de 700°C não se pode analisar o valor de gap, pois se apresenta um material amorfo, logo possuindo uma desordem estrutural.

Os valores de gap nas temperaturas 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300°C foram 4,7 eV, 5,8 eV, 5,9 eV, 5,9 eV, 5,9 eV e 5,9 eV respectivamente. Logo, se percebe os valores de gap aumentam com o aumento da ordem estrutural do material, ou seja, com o aumento da temperatura de sinterização, desse modo ajuda a justificar a cristalização do C<sub>3</sub>A.

### 5.1.6. Espectroscopia infravermelho

As análises por espectroscopia infravermelho (FTIR) nas amostras em pó foram realizadas com a finalidade de se estudar as bandas vibracionais das moléculas e a identificação dos sinais de grupos funcionais, para isso, foram obtidos espectros pela técnica de absorbância FTIR, como ilustrado na Figura 19.

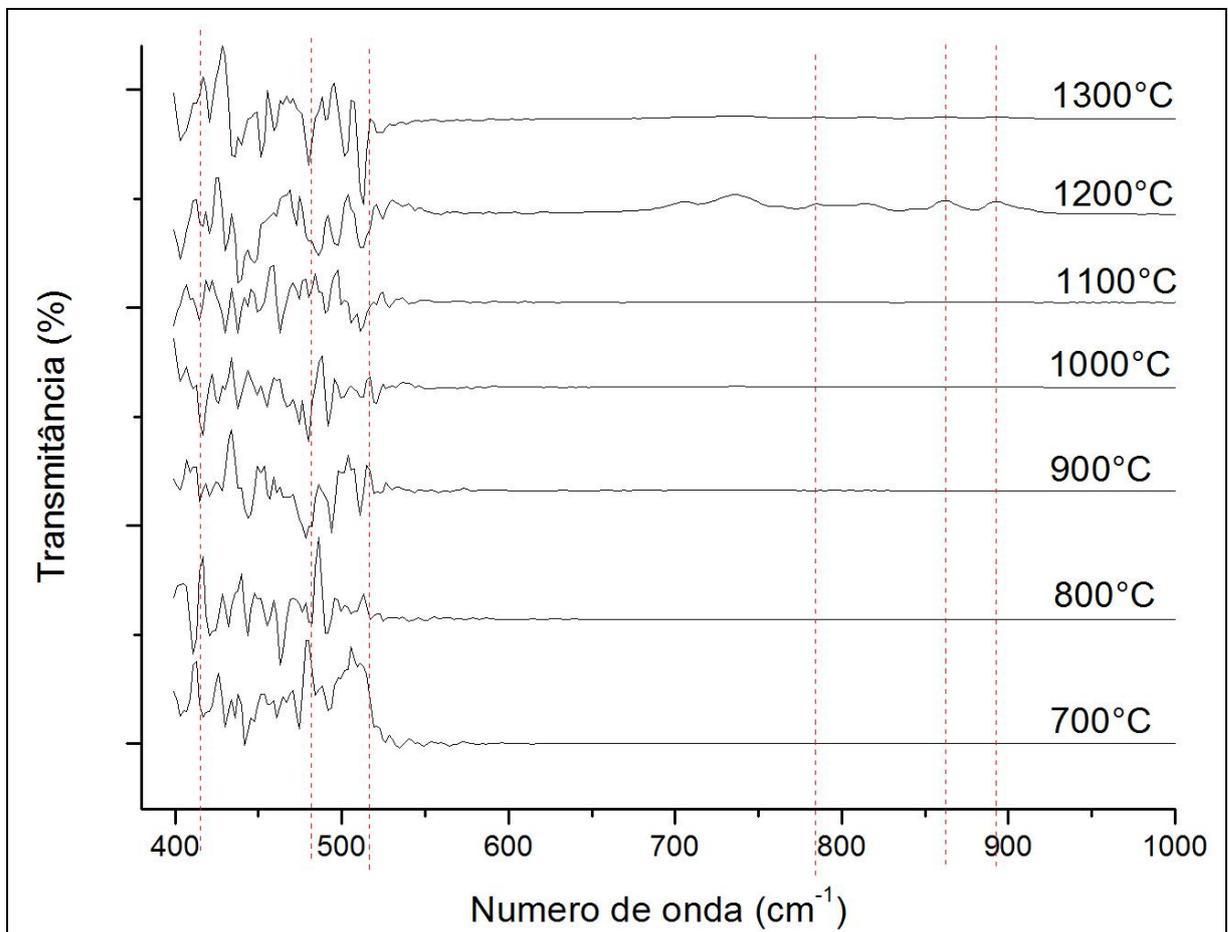


Figura 19 - Análise por espectroscopia no infravermelho da amostra C<sub>3</sub>A

Na Tabela 6 são mostrados os valores das bandas vibracionais dos cristais e permitiu a identificação dos sinais de grupos funcionais da fase pura de C<sub>3</sub>A – cúbica (LAZÃO, I.; PÂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R, 2011; GAKI; CHRYSAFI; KAKALI,2007)

Tabela 4- As bandas vibracionais das moléculas e sua identificação dos sinais de grupos funcionais da fase pura de C<sub>3</sub>A. vw= muito fraca, s= forte, m= médio, b= largo; w= fraco; sh= ombro; vs=muito forte.

Fase	C <sub>3</sub> A – cúbica
Alongamento AlO <sub>4</sub>	898
	863
	843 w
	817
	787
	762 sh
Flexão AlO <sub>4</sub>	521
	508
	467 vw
	456
	415

Como foi descrito por Vurgaftmana; Meyer (2001), para as fases de aluminato, há duas diferentes regiões, que podem ser identificadas, a primeira na região 900-750 cm<sup>-1</sup>, a qual foi atribuída ao alongamento vibracional de uma rede tetraédrica interligada de AlO<sub>4</sub>; e a segunda, na região de absorção de 500-400 cm<sup>-1</sup>, que pode ocorrer devido à flexão do modo da rede de AlO<sub>4</sub>.

Relacionando a Figura 19 com Tabela 6, pode se observar que os espectros de C<sub>3</sub>A apresentam uma absorção similar nas bandas indicando uma estabilidade das fases. Além disso, os espectros apresentam bandas vibracionais significativas como em 415 cm<sup>-1</sup>, nas regiões entre 456 e 467 cm<sup>-1</sup>, nas regiões entre 462 e 787 cm<sup>-1</sup>, e outra banda na região de 863 cm<sup>-1</sup>, devido há vibrações Al/OH com intensidades diferentes (GAKI; CHRYSAFI; KAKALI, 2007; LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R, 2011).

### 5.1.6. Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

A curva de TG e DTA da amostra do pó de  $C_3A$  é mostrada na Figura 20.

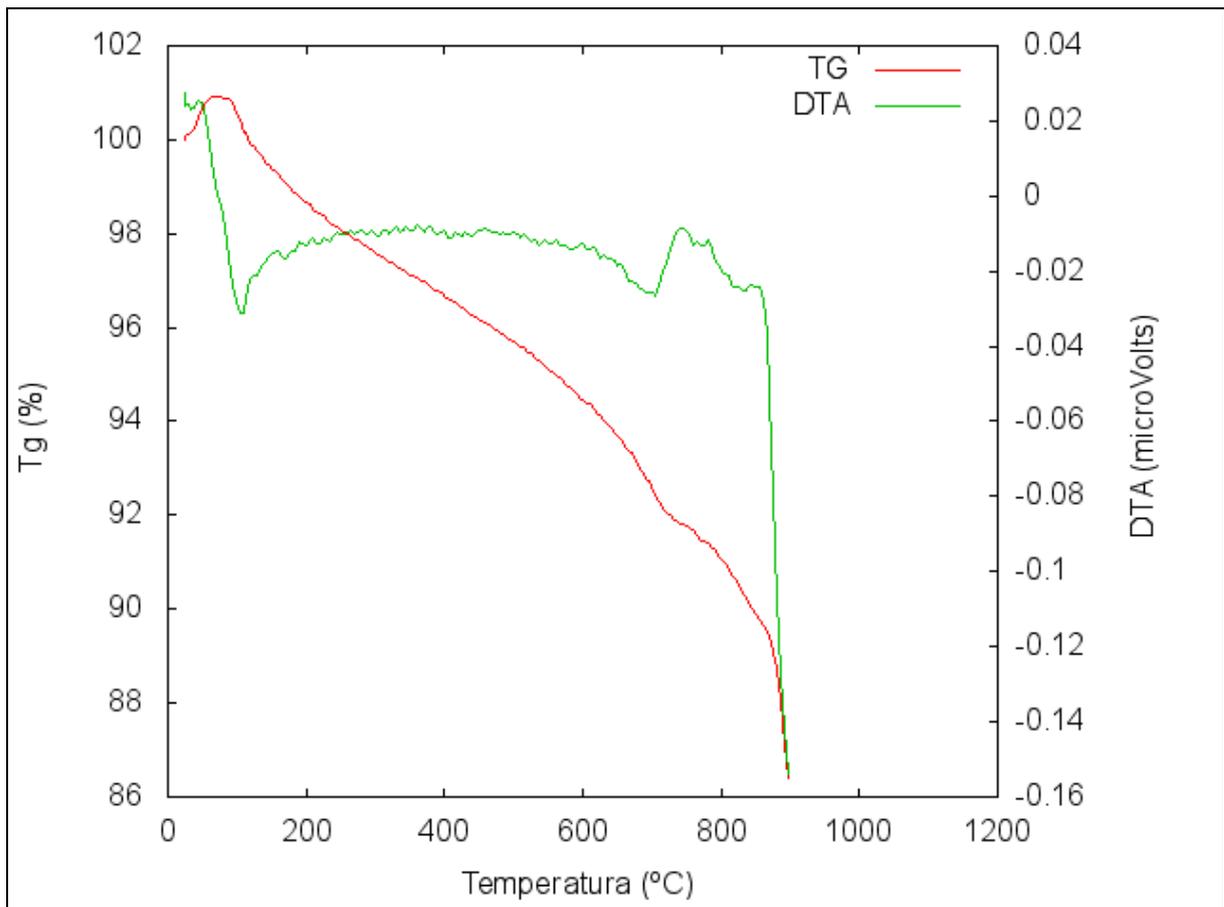


Figura 20 - TG e DTA simultâneos do pó  $C_3A$ .

Na Figura 20, pode-se observar que a amostra ganhou 1% de massa, sendo um pico exotérmico, em seguida o  $C_3A$  perdeu um peso total de 14% em duas fases claras de 8% e 6%, respectivamente. Esses dois estágios combinados geraram dois picos endotérmicos.

Até o primeiro pico a amostra ganha massa indo até a temperatura de 100°C, o que pode ser atribuído ao estado amorfo da amostra de  $C_3A$  e também a perda de umidade e desidratação, ou seja, a volatilização da água.

O segundo pico é endotérmico até a temperatura de  $\sim 750^{\circ}\text{C}$  e isso se deve ao tipo de transformação de fase do aluminato de cálcio presente na amostra, o que leva à formação de ligações de Al-O. Além disso, é produzida uma eliminação progressiva de massa (LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R, 2011).

O terceiro pico é endotérmico intenso até a temperatura de  $\sim 900^{\circ}\text{C}$  o que ocorre a outra transformação de fase e apresenta perda de 6%. Nesse caso, os efeitos térmicos nas temperaturas de  $\sim 750^{\circ}\text{C}$  e  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ , podem ser atribuídos às formações das fases  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  e  $\text{C}_3\text{A}$ , respectivamente, que também foram identificadas pela análise por DRX, e uma zona típica dos carbonatos de cálcio (LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R, 2011).

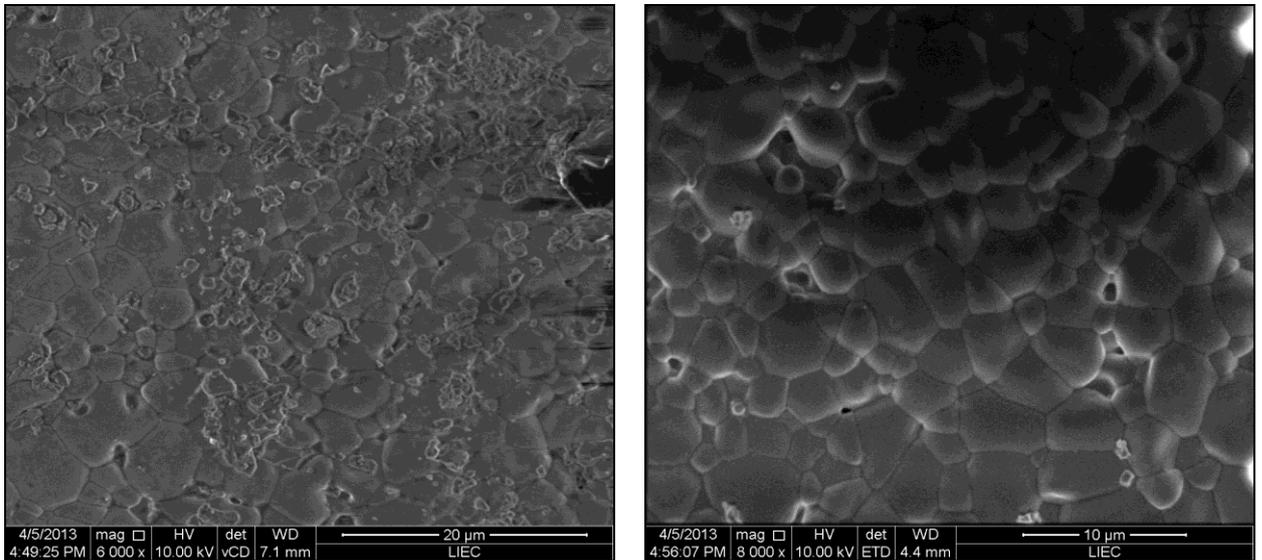
Importante salientar que as análises de TG e DTA estão de acordo com o DRX, UV-Vis, de modo a mostrar uma coerência na amostra de  $\text{C}_3\text{A}$ .

## **5.2. CARACTERIZAÇÕES DOS PELLETS DOS PÓS NANOPARTICULADOS DE $\text{C}_3\text{A}$**

### **5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

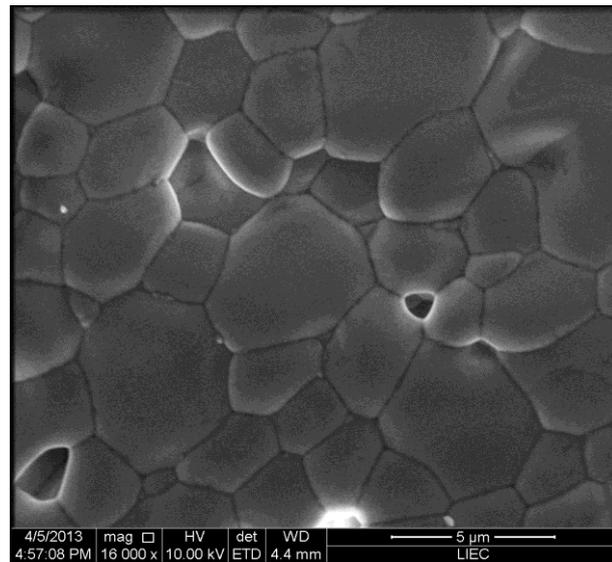
As imagens fornecidas pelo MEV têm uma aparência tridimensional e permitiram observar a morfologia dos grãos, sendo úteis para a avaliação da estrutura superficial das amostras.

Os pellets de  $\text{C}_3\text{A}$  foram analisadas nas temperaturas de 800 e  $1200^{\circ}\text{C}$ , as micrografias da Figura 21 ilustram as imagens da superfície do pellet à temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$ .



(a)

(b)



(c)

Figura 21 - Micrografia da amostra de 800°C em forma de pellet de  $C_3A$  (a) com ampliação de 6.000X; (b) com ampliação de 8.000X; (c) com ampliação de 16.000X.

A imagem da Figura 22 apresenta a superfície do pellet com restos de grãos, já as outras imagens (b e c) mostram apenas a estrutura dos grãos.

As micrografias da Figura 23 ilustram a superfície do pellet de  $C_3A$  à temperatura de  $1200^{\circ}C$ .

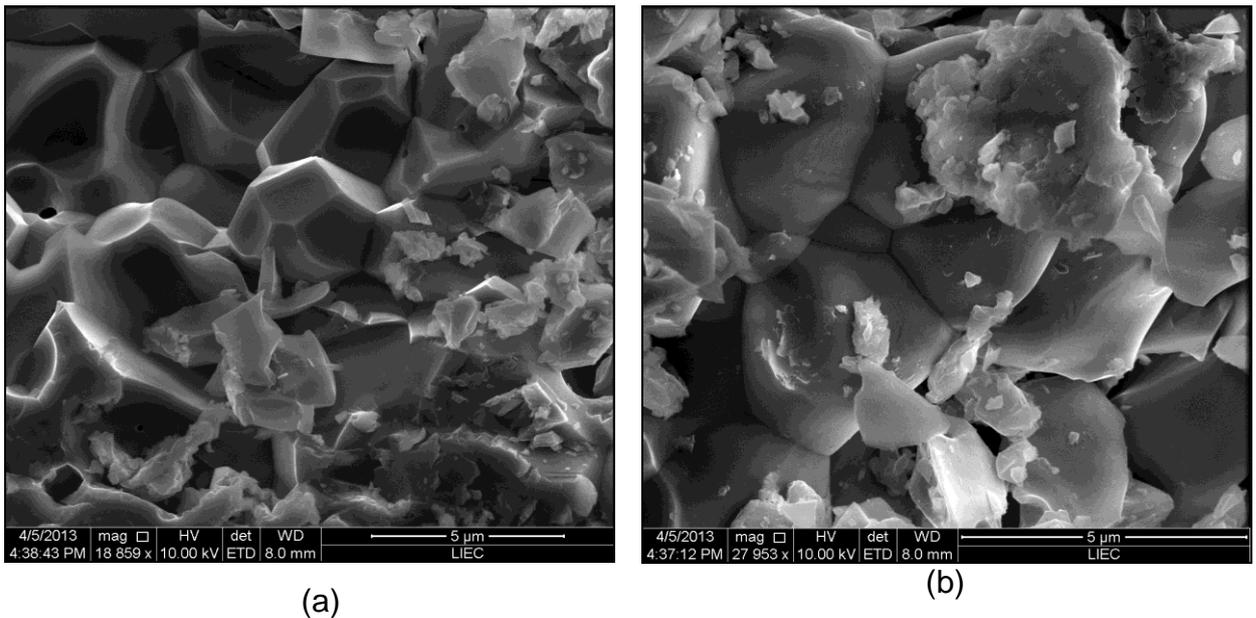


Figura 22 - Micrografia da amostra de  $1200^{\circ}C$  em forma de pellet de  $C_3A$  (a) com ampliação de 18.859X; (b) com ampliação de 27.953X.

### 5.2.2. Técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X

A concentração elementar foi determinada pela técnica de EDX, muito utilizada para esse tipo de análise, permitindo a detecção rápida e simultânea dos elementos, de forma não destrutiva e sem preparo químico das amostras em pellets de  $C_3A$  (AZEVEDO, 2012).

Com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos constituintes dos  $C_3A$  foram feitas as análises por EDX e os resultados são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 5 - Identificação e quantificação dos elementos químicos por EDX.

Amostra de C <sub>3</sub> A								
Temp./Elem.	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
700	73,742	26,179	0,079	-	-	-	-	100%
800	72,830	27,086	0,084	-	-	-	-	100%
900	70,640	29,218	0,081	0,061	-	-	-	100%
1000	71,005	28,808	0,076	-	0,111	-	-	100%
1100	70,610	29,173	0,073	-	0,144	-	-	100%
1200	71,628	28,119	0,072	-	0,179	0,002	-	100%
1300	72,055	27,870	0,073	-	-	-	0,002	100%

Além disso, nota-se que em todos os EDX aparece o elemento óxido de estrôncio (SrO), isso ocorreu porque no tudo de raios-X do equipamento há esse elemento e, ainda outros elementos que aparecem em alguns resultados como o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) constam devido as pellets serem conformadas em matriz que possuem esta mesma composição.

Do mesmo modo, em alguns resultados de EDX surgiram contaminantes ou do equipamento, nas temperaturas de 1200°C como o óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) e em 1300°C o óxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ambos em concentrações mínimas de aproximadamente 0.002 %. Os resultados da análise de EDX do C<sub>3</sub>A se mostraram eficazes na comprovação e quantificação dos elementos constituintes, e é importante ressaltar, que essa análise comprovou que o elemento cálcio aparece em maior porcentagem do que o alumínio (AZEVEDO, 2012).

### 5.2.3. Dilatometria

A Figura 23 mostra o dilatograma do  $C_3A$  realizado com temperatura máxima de  $1200^\circ\text{C}$ . Analisando-se o dilatograma abaixo pode-se observar que o comportamento dilatométrico deste aluminato foi influenciado pela razão de aquecimento

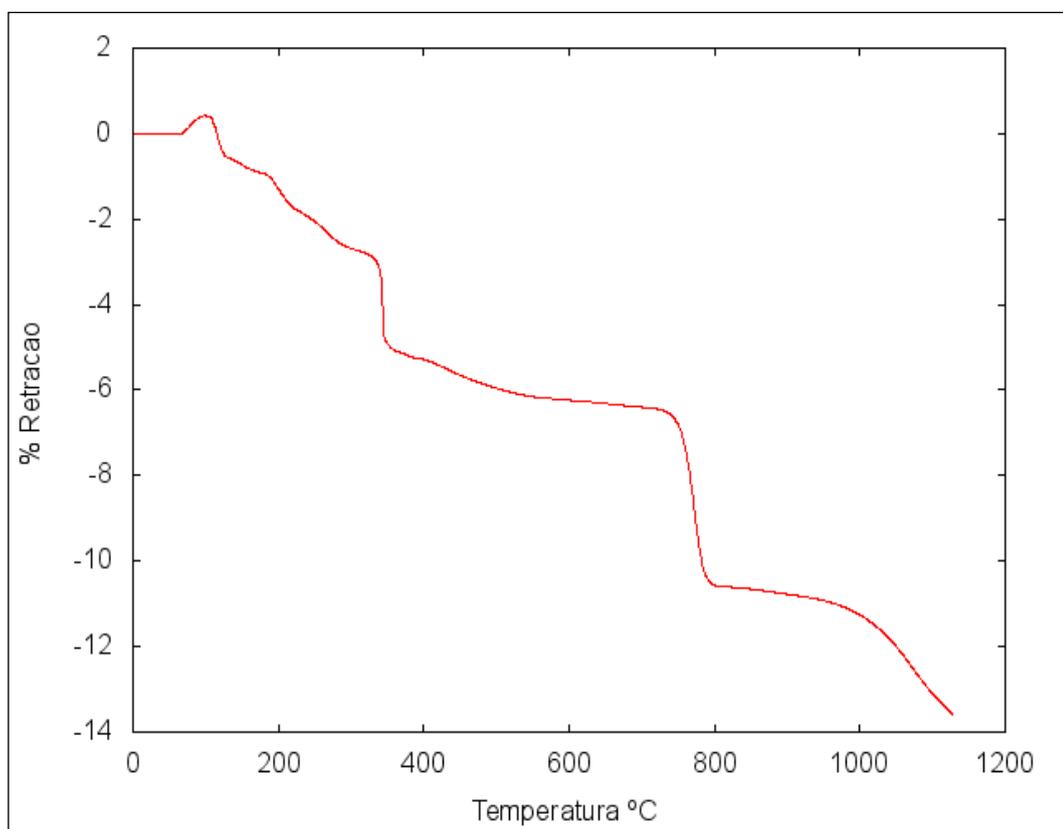


Figura 23 – Dilatograma do  $C_3A$  com temperatura máxima de  $1200^\circ\text{C}$ .

Num primeiro estágio, no intervalo de  $\sim 50$ - $120^\circ\text{C}$ , o  $C_3A$  pode-se observar uma expansão da dimensão do corpo de prova inferior a 1% em todas as velocidades de aquecimento.

No seguimento, é notado um segundo estágio que inicia a  $\sim 340^\circ\text{C}$ , para o  $C_3A$  aquecido com a taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , se observa uma contração com intensidade de 1,25 % de retração. Num terceiro estágio que ocorre na temperatura de  $\sim 775^\circ\text{C}$  observa-se uma contração da ordem de 2,25%. Em seguida ocorre outra contração,

sendo este o quarto estágio o qual ocorre na temperatura de  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$  e apresenta uma contração da ordem de 1,5% (LAZÃO, I.; PÁCURARIU, C; BĂBUTĂ, R, 2011).

Conclui-se que todos esses estágios demonstram as transformações de fases até o início da sinterização da amostra, o que pode ser atribuído à anisotropia na rede cristalina, interferindo diretamente nos dados obtidos.

#### 5.2.4. Porosidade

Para o cálculo de porosidade foi assumido o valor de densidade teórica do  $\text{C}_3\text{A}$  de  $3028 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . A densidade aparente real foi calculado para cada amostra com temperatura diferente. Com os valores das densidades teórica e real, foi utilizada a Equação (4) onde foi calculado um valor de porosidade para cada pellet, conforme a tabela abaixo. Além do mais é sabido que o valor de porosidade influencia diretamente na condutividade térmica do corpo poroso (CAVA, 2003).

Tabela 6 - Tabela com massas, volumes, densidade aparente e porosidade da amostra  $\text{C}_3\text{A}$ .

Amostras $\text{C}_3\text{A}$	Massa seca (g)	Massa Molhada (g)	Volume Seco ( $\text{mm}^3$ )	Volume molhado ( $\text{mm}^3$ )	Densidade ( $\text{g}/\text{mm}^3$ )	Porosidade (Å)
700°C	0,356	0,360	87,54	100,48	0,004	0,011
800°C	0,593	0,610	139,04	111,91	0,004	0,028
900°C	0,558	0,565	105,50	105,50	0,005	0,012
1000°C	0,697	0,720	137,16	140,42	0,005	0,032
1100°C	0,644	0,657	122,93	118,82	0,005	0,020
1200°C	0,558	0,565	105,00	112,00	0,005	0,012
1300°C	0,673	0,685	118,82	115,55	0,006	0,018

Não foi possível determinar de forma precisa a porosidade das amostras, pois o material, apesar de apresentar excelentes características mecânicas, se dissolve facilmente em água, demonstrando que é um material higroscópico, com possibilidade de ser um bom condutor protônico (OLIVEIRA, 2009).

## CONCLUSÕES

O processo precursores poliméricos para obtenção de pós aluminatos de cálcio com o intuito de se obter pós nanoparticulados e pellets em temperaturas compreendidas nas faixas de 700 - 1300°C e com a concentração de 70% de Ca e 30% de Al mostrou resultados satisfatórios em relação às propriedades analisadas.

O método precursores poliméricos utilizado para obtenção dos pós de  $C_3A$  tem sido objeto de inúmeros estudos devido ao menor custo energético, morfologia de partículas e propriedades em relação ao processamento convencional.

Em relação a influência da temperatura foi investigada na faixa compreendida entre 700-1300°C na concentração de 70% de cálcio e 30% alumínio, além disso, foi conformado as amostras na forma de pellets a partir do pó cerâmico.

Desse modo, permitiu caracterizar o pó e os pellets e assim aprimorar o estudo de síntese de pós de  $C_3A$ . Neste sentido, com esse método dos precursores poliméricos as partículas tornam-se mais homogêneas, desse modo, a síntese dos CAs podem ser obtidos em temperaturas mais baixas, resultando em pós monofásicos de alta pureza.

As análises de difração de raios-X foram determinadas que a transformação do total da fase pura de  $C_3A$  na temperatura de 1000°C. Além disso, o plano cristalino é (440) da fase  $C_3A$  e com o tamanho de cristalito aumenta com o aumento da temperatura até 1300°C, chegando a valores de ~42 nm. Neste contexto, pode-se considerar que a partir das caracterizações realizadas, verificou-se a efetiva obtenção dos aluminatos de cálcio e que eles são constituídos e pertencentes ao sistema cálcia-alumina, em proporções que dependem da composição química inicial da mistura.

Outro ponto relevante e detectado a partir dessas análises por difração de raios-X apresentam as fases formadas diferentes com o que foi apresentado pelo diagrama de fases do sistema cálcia-alumina apresentado na discussão teórica do presente trabalho, comprovando uma discrepância, visto que não corresponde de total equidade com as fases encontradas, além disso, prova que com a síntese de

precursores poliméricos permite a síntese em baixas temperaturas e pós de alta pureza, conclui-se que deveria ser melhor estudado o diagrama de fases de acordo com o tipo de síntese.

Já com a análise por meio do micro-Raman, conclui-se que para formar as fases o cálcio foi o primeiro na concentração a se organizar nas redes cristalinas, depois o alumínio e por último os oxigênios.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a morfologia dos grãos e as características destes aglomerados, nas temperaturas de 800°C e 1200°C. Já com as imagens por meio micrografias eletrônicas de transmissão, observou-se que as partículas são nanométricas, crescem em função do processo de transição de fase e são compatíveis com os dados de cálculos de tamanhos de cristalitos dos pós e das pellets.

As medidas por meio de espectroscopia na região do UV-visível foi possível à obtenção de valores de gap ótico e relação das bandas com diagramas espectroscópicos, que variam a energia em função da temperatura e concentração de cátions.

Das análises por infravermelho foram obtidos os valores das bandas vibracionais das moléculas e a identificação dos sinais de grupos funcionais da fase pura de  $C_3A$  – cúbica.

Pelas análises térmicas pôde-se constatar que apresenta um pico exotérmico e outros dois picos é endotérmico e com a dilatometria foi possível observar que o comportamento dilatométrico deste aluminato  $C_3A$ , foi influenciado pela razão de aquecimento. Com a espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX) foi possível determinar a concentração de cada um dos elementos na amostra de  $C_3A$ .

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Síntese via hidrotermal micro-ondas de CAs.
- Síntese de combustão de CAs.
- Estudo de determinação da estrutura cristalina  $C_3A$  e  $C_{12}A_7$  juntamente com refinamentos de Rietveld, para localização das vacâncias na estrutura cristalina;
- Calcinação dos pós precursores por meio de forno de micro-ondas;
- Caracterizar o pó cerâmico de  $C_3A$  com medidas elétricas;
- Avaliar a resistência mecânica dos pellets de  $C_3A$ ;
- Síntese e caracterização dos pós com diferentes composições como: 30% Ca e 70% Al e 50% Ca e 50% Al, de modo que obtenha fases puras;
- Aplicação de CAs como: 1) Biomateriais, 2) Cimentos, 3) Componentes para células combustíveis de alta temperatura.

**ANEXO**

## ANEXO 1

Ficha 38-1429

PDF#38-1429: QM=Star(+); d=Diffractometer; l=Diffractometer

Calcium Aluminum Oxide

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (colorless)

Radiation=CuKa1      Lambda=1.5405981      Filter=Graph  
 Calibration=Internal(Si FP)      d-Cutoff=17.7      l/lc(RIR)=  
 Ref= Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA).  
 ICDD Grant-in-Aid (1987)

Cubic - Powder Diffraction, Pa-3 (205)      Z=24      mp=

Cell=15.2631      Pearson=cP264 (?)

Density(c)=3.028 Density(m)=3.20A      Mwt=270.20      Vol=3555.73

F(30)=121.2(.0065,38)

Ref= Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A.  
 Powder Diffraction, 2 195 (1987)

Strong Line: 2.70/X 1.91/3 1.56/2 4.08/1 2.20/1 1.35/1 2.79/1 1.21/1 4.24/1 2.83/1

NOTE: The approximate temperature of data collection was 25 C.

The sample was made by heating a 3:1 molar mixture of Ca C O3 and \$GG-Al2 O3 at 700 C for 5 hours and at 1300 C for 4 days with several intermediate grindings.

The structure of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  was studied by Ordway (1).

It is isostructural with  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ .

To replace 8-5 (2) and 32-149 (3).

Reference to other earlier patterns will be found in reference 2.

There are monoclinic and orthorhombic forms of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  stabilized by small percentages of  $\text{Na}_2\text{O}$  (3).

Accurate methods were employed to resolve inconsistencies between previously reported patterns.

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n <sup>2</sup>	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
8.794	1.0	0.0	1	1	1	3	10.050	5.025	0.0569	0.7145
6.832	3.0	1.0	2	1	0	5	12.947	6.473	0.0732	0.9196
6.236	3.0	1.0	2	1	1	6	14.191	7.095	0.0802	1.0076
5.395	2.0	1.0	2	2	0	8	16.415	8.207	0.0927	1.1645
5.089	4.0	2.0	2	2	1	9	17.412	8.706	0.0983	1.2347
4.602	2.0	1.0	3	1	1	11	19.270	9.635	0.1086	1.3652
4.234	6.0	4.0	2	3	0	13	20.959	10.480	0.1181	1.4837
4.080	12.0	8.0	3	2	1	14	21.763	10.882	0.1225	1.5399
3.813	1.0	1.0	4	0	0	16	23.309	11.655	0.1311	1.6478
3.701	1.0	1.0	4	1	0	17	24.019	12.010	0.1351	1.6973
3.501	1.0	1.0	3	3	1	19	25.417	12.709	0.1428	1.7945
3.331	2.0	2.0	4	2	1	21	26.739	13.370	0.1501	1.8862
3.252	1.0	1.0	3	3	2	22	27.399	13.700	0.1537	1.9318
3.115	1.0	1.0	4	2	2	24	28.629	14.315	0.1605	2.0168
3.052	2.0	2.0	4	3	0	25	29.233	14.617	0.1638	2.0584
2.993	1.0	1.0	4	3	1	26	29.818	14.909	0.1670	2.0987
2.937	1.0	1.0	5	1	1	27	30.399	15.200	0.1702	2.1386
2.834	5.0	5.0	2	5	0	29	31.540	15.770	0.1764	2.2169
2.787	8.0	8.0	5	2	1	30	32.088	16.044	0.1794	2.2544

2.698	100.0	100.0	4	4	0	32	33.168	16.584	0.1853	2.3282
2.578	2.0	2.0	5	3	1	35	34.759	17.380	0.1939	2.4365
2.510	1.0	1.0	6	1	0	37	35.741	17.871	0.1992	2.5031
2.475	1.0	1.0	6	1	1	38	36.253	18.127	0.2020	2.5378
2.413	5.0	6.0	6	2	0	40	37.224	18.612	0.2072	2.6034
2.384	4.0	5.0	4	5	0	41	37.698	18.849	0.2097	2.6353
2.355	1.0	1.0	5	4	1	42	38.179	19.090	0.2123	2.6677
2.328	1.0	1.0	5	3	3	43	38.639	19.319	0.2147	2.6986
2.275	3.0	4.0	6	3	0	45	39.578	19.789	0.2198	2.7616
2.250	1.0	1.0	6	3	1	46	40.029	20.014	0.2222	2.7918
2.203	10.0	12.0	4	4	4	48	40.928	20.464	0.2269	2.8518
2.180	2.0	2.0	6	3	2	49	41.374	20.687	0.2293	2.8816
2.137	1.0	1.0	7	1	1	51	42.250	21.125	0.2339	2.9398
2.096	2.0	3.0	2	7	0	53	43.110	21.555	0.2385	2.9968
2.076	1.0	1.0	7	2	1	54	43.540	21.770	0.2407	3.0253
2.039	5.0	7.0	6	4	2	56	44.379	22.189	0.2452	3.0807
2.021	1.0	1.0	7	2	2	57	44.808	22.404	0.2474	3.1089
1.986	2.0	3.0	7	3	1	59	45.634	22.817	0.2517	3.1632
1.954	3.0	4.0	6	5	0	61	46.433	23.216	0.2559	3.2155
1.938	1.0	1.0	7	3	2	62	46.829	23.414	0.2579	3.2414
1.907	30.0	42.0	8	0	0	64	47.625	23.812	0.2621	3.2933
1.893	3.0	4.0	8	1	0	65	48.016	24.008	0.2641	3.3188
1.879	1.0	1.0	8	1	1	66	48.402	24.201	0.2661	3.3439
1.864	1.0	1.0	7	3	3	67	48.798	24.399	0.2681	3.3695
1.837	1.0	1.0	8	2	1	69	49.571	24.785	0.2721	3.4196
1.824	2.0	3.0	6	5	3	70	49.948	24.974	0.2741	3.4439
1.798	1.0	2.0	6	6	0	72	50.715	25.357	0.2780	3.4933
1.786	1.0	2.0	8	3	0	73	51.086	25.543	0.2799	3.5172
1.773	1.0	2.0	8	3	1	74	51.478	25.739	0.2819	3.5424
1.763	1.0	2.0	7	5	1	75	51.809	25.904	0.2836	3.5636
1.739	1.0	2.0	8	3	2	77	52.567	26.283	0.2874	3.6120
1.728	1.0	2.0	7	5	2	78	52.942	26.471	0.2893	3.6360
1.695	1.0	2.0	8	4	1	81	54.026	27.013	0.2948	3.7049
1.675	1.0	2.0	9	1	1	83	54.746	27.373	0.2984	3.7504
1.655	1.0	2.0	2	9	0	85	55.458	27.729	0.3020	3.7954
1.645	2.0	3.0	9	2	1	86	55.816	27.908	0.3038	3.8179
1.627	1.0	2.0	6	6	4	88	56.514	28.257	0.3073	3.8617
1.617	1.0	2.0	8	5	0	89	56.868	28.434	0.3091	3.8840
1.608	1.0	2.0	8	5	1	90	57.220	28.610	0.3108	3.9059
1.600	1.0	2.0	9	3	1	91	57.559	28.779	0.3125	3.9271
1.582	1.0	2.0	8	5	2	93	58.249	29.124	0.3159	3.9701
1.574	1.0	2.0	9	3	2	94	58.584	29.292	0.3176	3.9909
1.557	24.0	42.0	8	4	4	96	59.270	29.635	0.3210	4.0334
1.518	1.0	2.0	10	1	0	101	60.944	30.472	0.3292	4.1366
1.496	1.0	2.0	10	2	0	104	61.957	30.979	0.3341	4.1986
1.489	1.0	2.0	10	2	1	105	62.280	31.140	0.3357	4.2183
1.475	1.0	2.0	9	5	1	107	62.937	31.469	0.3389	4.2582
1.462	1.0	2.0	10	3	0	109	63.589	31.795	0.3420	4.2977
1.455	1.0	2.0	10	3	1	110	63.921	31.961	0.3436	4.3178
1.435	1.0	2.0	8	7	0	113	64.890	32.445	0.3482	4.3762
1.411	1.0	2.0	6	9	0	117	66.174	33.087	0.3544	4.4530
1.405	1.0	2.0	9	6	1	118	66.494	33.247	0.3559	4.4721
1.387	1.0	2.0	9	6	2	121	67.438	33.719	0.3603	4.5281
1.376	1.0	2.0	11	1	1	123	68.084	34.042	0.3634	4.5663
1.365	1.0	2.0	2	11	0	125	68.698	34.349	0.3663	4.6025
1.359	1.0	2.0	11	2	1	126	69.012	34.506	0.3677	4.6209
1.349	9.0	18.0	8	8	0	128	69.641	34.821	0.3707	4.6577
1.333	1.0	2.0	11	3	1	131	70.564	35.282	0.3749	4.7115
1.318	1.0	2.0	11	3	2	134	71.491	35.746	0.3792	4.7652
1.294	1.0	2.0	11	3	3	139	73.017	36.508	0.3862	4.8529
1.285	1.0	2.0	11	4	2	141	73.633	36.816	0.3890	4.8881
1.267	1.0	2.0	12	1	0	145	74.834	37.417	0.3944	4.9563
1.250	1.0	2.0	12	2	1	149	76.048	38.024	0.3998	5.0247
1.246	1.0	2.0	10	7	1	150	76.368	38.184	0.4013	5.0426
1.238	1.0	2.0	12	2	2	152	76.949	38.475	0.4039	5.0750
1.234	1.0	2.0	12	3	0	153	77.232	38.616	0.4051	5.0908
1.218	1.0	2.0	6	11	0	157	78.448	39.224	0.4105	5.1581
1.214	1.0	2.0	11	6	1	158	78.748	39.374	0.4118	5.1746
1.206	7.0	16.0	12	4	0	160	79.336	39.668	0.4144	5.2070

## REFERÊNCIAS

ARAUJO, Tatiana Santos de. **Produção de Hidroxiapatita Pura e Dopada para Aplicação em Biosensores**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe. Pós-Graduação em Física. São Cristóvão, 2006.

AZEVEDO, Gustavo Fabro de. **Filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Li<sup>+</sup> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Li<sup>+</sup>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados pelo processo sol-gel**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pelotas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Pelotas, 2012.

AZEVEDO, Ricardo B. de. Microscopia eletrônica. In: DURÁN, Nelson; MATTOSO, Luís H. C.; MORAIS, Paulo C. Nanotecnologia: **introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: ArtLiber, 2006. cap. 5, p. 101-109.

BOYSEN, H.; KAISER-BISCHOFF, I.; LERCH, M. Anion diffusion processes in o-and n-mayenite investigated by neutron powder diffraction. **Diffusion Fundamentals**, v. 8, p. 2–1, 2008.

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

BROWN, Matthew Thomas. **Caracterização Petrologia e Química dos Carvões utilizados em Usinas Termelétricas Brasileiras e as Cinzas geradas no processo de Combustão**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, 2011.

BREITMAN, Mónica; MORENO, Sergio Ruiz; GIL, Alejandro López. Experimental problems in Raman spectroscopy applied to pigment identification in mixtures. **Seventh International Conference on Raman Spectroscopy Applied to the Earth and Planetary Sciences**. v.68, p.1114–1119, 2007.

BÜRGER, C. P. **Cimento de Aluminato de Cálcio - Uso em defeitos ósseos induzidos em fêmures de coelhos (*Oryctolagus cuniculus*)**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2010.

CALLISTER, W.D JR, **Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução**. 5<sup>o</sup> edição, ed. LTC, 2002.

CAVA, S. **Síntese de pigmentos nanométricos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com cobalto e**

**cromo**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química. São Carlos, 2003.

CAVA, S. et. al. Structural and spectroscopic characterization of  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  powders obtained by polymeric precursor method. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, Springer, v. 43, n. 1, p. 131–136, 2007.

CHEN, F. et al. Preparation and characterization of calcium aluminate by chemical synthesis. **Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material**, Elsevier, v. 13, n. 1, p. 82–86, 2006.

CHOI, S.; HONG, S. Size and morphology control by planetary ball milling in  $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$  phosphors prepared by pechini method and their luminescence properties. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 171, n. 1, p. 69 – 72, 2010.

COSTENARO, R. et al. Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos. In: **XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp**. [S.l.: s.n.], 2010.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. California: Addison-Wesley, 1978.  
DEDAVID, Berenice Anina, GOMES, Carmem Isse, MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

DOUY, A.; GERVAIS, M. Crystallization of amorphous precursors in the calcia–alumina system: a differential scanning calorimetry study. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 83, n. 1, p. 70–76, 2000.

FILONENKO, N.E.; LAVROV, I.V., Dokl. **Akad.Nauk S.S.S.R.**, v.66, p.673-76, 1949.

FUMO, D.; MORELLI, M.; SEGADÃES, A. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 31, n. 10, p. 1243–1255, 1996.

GAKI, A.; CHRYSAFI, R.; KAKALI, G. Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the pechini technique. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 1781–1784, 2007.

GAKI, A.; PERRAKI, T.; KAKALI, G. Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 1785–1789, 2007.

GALVÃO, Sheila Bernhard. **Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método pechini**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, Natal, 2010.

GARCIA, J. R; OLIVEIRA, I. R. de; PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v.53, p.42 – 56, 2007.

GÜLGÜN, M.; NGUYEN, M.; KRIVEN, W. Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides. **Journal of the American ceramic society**, Wiley Online Library, v. 82, n. 3, p. 556–560, 1999.

HAYASHI, K. et al. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor. **Nature**, v. 419, n. 6906, p. 462–465, 2002.

HENTSCHEL, G. Mayenit,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , und brownmillerit,  $2\text{CaO}\cdot(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3$ , zwei neue minerale in den kalksteineinschlüssen der lava des ettringer bellerberges. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte**, p. 22–29, 1964.

HERNÁNDEZ, M.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 22, n. 16, p. 2861–2868, 2002.

HOSONO, H. Functioning of traditional ceramics  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizing built-in nano-porous structure. **Science and Technology of Advanced Materials**, Elsevier, v. 5, n. 4, p. 409–416, 2004.

JANA, P.; GANESAN, V. Processing of low-density alumina foam. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 75–78, 2011.

JEREBTISOV, D.A., MIKHAILOV, G.G. Phase diagram of  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system **Ceramics International**, Elsevier, v. 27, n. 1, p. 25–28, 2001.

KALITA, S. et al. Porous calcium aluminate ceramics for bone-graft applications. **Journal of materials research**, Cambridge Univ Press, v. 17, n. 12, p. 3042–3049, 2002.

KIRCHHEIM, Ana Paula. **Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, 2008.

LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. The thermal behavior of some polymeric precursors used in  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$  synthesis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, p. 1–6, 2012.

LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C; BĂBUTĂ, R. The use of thermal analysis in the study of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  formation by the polymeric precursor method. **J Therm Anal Calorim.** v.1, n. 1, p. 105: 427– 434, 2011.

LEE, W. et al. Castable refractory concretes. **International materials reviews**, Maney Publishing, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.

LIND, Minna. **Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions in steel by calcium treatment**. Tese (Department of Materials Science and Engineering) – Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering, Espoo, Finlândia, 2006.

LOOF, J. et al. Mechanical properties of a permanent dental restorative material based on calcium aluminate. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, Springer, v. 14, n. 12, p. 1033–1037, 2003.

MA, C. et al. New minerals and nomenclature modifications approved in 2010. **Mineralogical Magazine**, v. 74, n. 5, p. 859–862, October 2010.

MALAVASI, Lorenzo; FISHER, Craig A. J.; ISLAM, M. Saiful. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. **Chemical Society Reviews**. v. 39, p. 4370-4387, 2010.

MARTÍN, David Torréns; CARRASCO, Lucia Fernández; RAMÍREZ, Sagrario Martínez. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy. **Cement and Concrete Research**. v.47, p. 43–50, 2013.

MEDEIROS, Marina Sparvoli de. **Estudo das propriedades eletro ópticas de filmes finos de nitreto de índio nanoestruturado e de sua aplicação em dispositivos fotônicos e opto eletrônicos**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MELNICK, V. et al. Application of oil shale mining by-products as raw materials in the determination of the vitrification curve of red porcelain stoneware tiles by dilatometric method. **Applied Clay Science**, Elsevier, v. 50, n. 3, p. 311–314, 2010.

MERCURY, J.M. Rivas et al. The synthesis mechanism of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  from soft mechanochemically activated precursors studied by time-resolved neutron diffraction up to 1000°C. **Journal of solid state chemistry**, Elsevier, v.177, n.1, p.866-874, 2004.

MOHAMED, B.M. ; SHARP, J.H, **Acta Thermochem.**, v. 388, p.105, 2002

MONDAL, P.; JEFFERY, J. The crystal structure of tricalcium aluminate,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **International Union of Crystallography**, v. 31, n. 3, p. 689–697, 1975.

MONTES, P. J. R. **Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes Dopados com Íons Terras Raras**. Tese (Doutorado) — Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

MORAES, Liz Mary Bueno de. **Utilização da técnica de fluorescência de raios x por dispersão em energia (edxf) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira-SP.** Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba, 2009.

MOTA, Rejane Carneiro. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará. Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Fortaleza, 2010.

NAGATANI, T.; SAITO S. ; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**. v.11, 901-909, 1987.

NONNET, E. et al. In situ x-ray diffraction and young's modulus measurement during heat treatment of high-alumina cement castables. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 84, n. 3, p. 583–587, 2001.

OLIVEIRA, Olavo Rodrigues de. **Desenvolvimento de condutores protônicos cerâmicos para operação de células a combustível de óxido sólido com combustíveis metano e hidrogênio.** Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** U. S. PATENT, 3.330.0.67, 1967

PENA, P.; AZA, A. D. Refractories monolithics. In: . [S.I.]: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1999. cap. Cemento de Aluminatos Cálcicos. **Constitución, Características y Aplicaciones**, p. 85–106.

PÖLLMANN, H. Calcium aluminate cements—raw materials, differences, hydration and properties. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, Mineral Soc America, v. 74, n. 1, p. 1–82, 2012.

POPOOLA, O.; KRIVEN, W. Interfacial structure and chemistry in a ceramic/polymer composite material. **Journal of materials research**, Cambridge Univ Press, v. 7, n. 6, p. 1545–1552, 1992.

RAAB, B.; POELLMANN, H. Heat flow calorimetry and sem investigations to characterize the hydration at different temperatures of different  $12\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process. **Thermochimica Acta**, Elsevier, v. 513, n. 1, p. 106–111, 2011.

ROCHA, W. X. **A ESPECTROMETRIA**, Química 2000, 1999. Disponível em: <http://www.reocities.com/Vienna/choir/9201/espectrometria.htm> Acesso em: 02/07/2013.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. et al. Influência da composição das matérias-primas no processo de gresificação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p.131–145, 2002a.

\_\_\_\_\_. Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 217–222, 2002b.

SCHACHT, C. **Refractories handbook**. [S.l.]: CRC, 2004.

SINGH,V.K.; ALI,M.M.; MANDAL, U.K.; Am, J. Soc. **Ceram.**, v.73, p. 872, 1990.

SIROHI, S.; KUMAR, V.; SHARMA, T. P.. “Optical, structural and electrical properties of CdTe sintered films”, **Optical Materials**, v. 12, p. 121-125, 1999.

TAS, A. Chemical preparation of the binary compounds in the calcia-alumina system by self-propagating combustion synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 81, n. 11, p. 2853–2863, 1998.

TAYLOR, H. **Cement chemistry**. [S.l.]: Thomas Telford, 1997.

VASCONCELLOS, M.A.Z., HINRICHS, R., JAVORSKY, C.S., GIURIATTI, G., BORGES da Costa, J.A.T., Micro-Raman Characterization of Plasma Nitrided Ti6Al4V-ELI. **Surface & Coatings Technology** v. 202, p. 275-279, 2007.

VURGAFTMANA, I.; MEYER, J. R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys”. **Journal of Applied physics** . v.89, n. 111, 2001.

WEST, A. R., Solid State Chemistry and its Applications, **John Wiley & Sons**, New York, 1984.

WILLIAMSON, J; GLASSER,E.P.; APPL, J. **Chem.**, v.12, p. 535, 1962.

WILLIAMS, P. Refinement of the structure of  $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ . **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, International Union of Crystallography, v. 29, n. 7, p. 1550–1551, 1973.

YANG, J. et al. Solid particle impact erosion of alumina-based refractories at elevated temperatures. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 32, n. 2, p. 283–289, 2012.

ZAWRAH, M. et al. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications. **Comptes Rendus Chimie**, Elsevier, v. 14, n.6, p. 611–618, 2011.

ZAWRAH, M.F.; KHALIL, N.M. Synthesis and characterization of calcium aluminate

nanoceramics for new applications. **Ceramics International**. v. 33 p.1419–1425, 2007.

ZHMOIDIN, G.; CHATTERJEE, A. Conditions and mechanism of interconvertibility of compounds  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 14, n. 3, p. 386–396, 1984

