

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO SILICATO DICÁLCICO (β - Ca_2SiO_4) DOPADO COM METAIS UTILIZANDO MÉTODOS QUÂNTICOS

Daiane Rodrigues Marques da Paixão¹; Flávio Aparecido Rodrigues²; Cláudio Saburo Shida³

Estudante do Curso de Química; e-mail: daianermp@gmail.com¹

Professor da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail: flavioar@umc.br²

Professor da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail: shida@umc.br³

Área do Conhecimento: Química teórica

Palavras-chaves: Silicato dicálcico; Infravermelho; Simulação; química quântica.

INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um dos materiais mais utilizados pelo homem, sendo ele composto principalmente por silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) e por silicato dicálcico (β - Ca_2SiO_4), além de Aluminato de cálcio e Alumino-silicato de ferro. Conferindo diversas propriedades ao serem hidratados, como a durabilidade da estrutura, estabilidade dimensional, resistência mecânica, impermeabilidade entre outras. O silicato dicálcico (C_2S), Ca_2SiO_4 , também conhecido como belita, apresenta 5 formas cristalinas, quando produzido nas fábricas de cimento, encontra-se predominantemente na forma β (monoclínico). Isto ocorre, nestas condições, devido à presença de estabilizadores de fase, uma vez que a forma β não é a fase mais estável à temperatura ambiente. Seu processo de hidratação é mais lento que o silicato tricálcico, embora suas características mecânicas e de durabilidade sejam equivalentes, após completa hidratação.

Cimentos com altos teores de β - Ca_2SiO_4 podem apresentar maior durabilidade além da redução no consumo de energia e matéria-prima em relação ao cimento comercial. Visando a diminuição do alto consumo de energia e da liberação de gás carbônico para o ambiente, desenvolvem-se novas técnicas que consomem menos energia na etapa de aquecimento das matérias primas; e estuda-se maneiras de aumentar o teor de β - Ca_2SiO_4 já que este consome menos energia que o principal componente, o Ca_3SiO_5 ; e a produção de β - Ca_2SiO_4 requer quantidades menores de CaO , minimizando a quantidade de gás carbônico liberado durante o processo.

Diversos estudos têm sido realizados a respeito das transformações de fase do C_2S devido a sua importância como fase do clínquer de cimento potland (Gomes, 2007).

Dada à importância do silicato no nosso dia a dia e às questões ambientais, aumenta a importância de conhecer molecularmente estas moléculas a fim otimizar e desenvolver métodos alternativos de fabricação e, ainda, buscar alternativas economicamente viáveis de novos métodos de síntese e de novos materiais. No Centro Interdisciplinar de Investigação Bioquímica, o prof. Flávio Aparecido Rodrigues tem se destacado no estudo de novos materiais e métodos de sínteses de silicatos, dando especial ênfase ao β - Ca_2SiO_4 . Um dos motivos de propor este projeto utilizando métodos de química quântica é tentar relacionar os dados experimentais, em particular espectros de infravermelho de amostras sintetizadas de β - Ca_2SiO_4 , com diferentes dopantes em diferentes concentrações, com sua estrutura cristalina.

OBJETIVOS

Entender estruturalmente $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ e suas variantes dopadas utilizando métodos de química quântica; validar os modelos de $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, comparando com os espectros vibracionais obtidos da simulação quântica com os encontrados na literatura e os obtidos experimentalmente.

METODOLOGIA

Os cálculos quânticos foram realizados através do programa Gaussian versão 2003 e seus aplicativos, este programa Gaussian é destinado para elaboração de cálculos semiempíricos e/ou ab initio sobre átomos e moléculas por meio de equações de Schrödinger e funções de ondas. O programa possui métodos e bases variáveis para efetuar os cálculos, de acordo com o objetivo e os átomos presentes. Ele é executado em sistema operacional Linux. Os parâmetros estruturais para a célula unitária e cristal do silicato dicálcico ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) utilizada neste projeto foram obtidos de Tsurumi e col. (1994). Com os dados de estrutura da belita as simulações foram realizadas utilizando o método B3LYP e as funções de base 6-31G(d) e 6-311G. O método BLYP é utilizado comumente para o estudo da Belita ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) e da Alita (Ca_3SiO_5) hidratadas (Björnström & Panas, 2007). O programa Gabedit foi utilizado para ler os dados gerados pela simulação quântica e visualizar os espectros de infravermelho e os modos vibracionais. Adicionalmente foram realizadas simulações trocando o cálcio por metais, Cu e Zn. O mesmo método utilizado para o material puro também foi aplicado no material dopado com óxido de cobre e óxido de zinco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após testes preliminares, todas as simulações posteriores foram realizadas utilizando um estrutura de $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ com 4 células unitárias formando um cristal puro. O espectro infravermelho da célula unitária do $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, não pode ser comparado com os experimentais porque não reproduz os dados experimentais. Para a simulação do cristal testamos diferentes funções de base, sendo trabalhadas principalmente a 6-31G(d) e 6-311G. Outras bases mais complexas foram testadas, no entanto, o tempo de simulação foi proibitivo.

O espectro de infravermelho simulado de um cristal com 4 células unitárias de belita obtido, Figura 1, foi comparado com o experimental e com as referências da literatura.

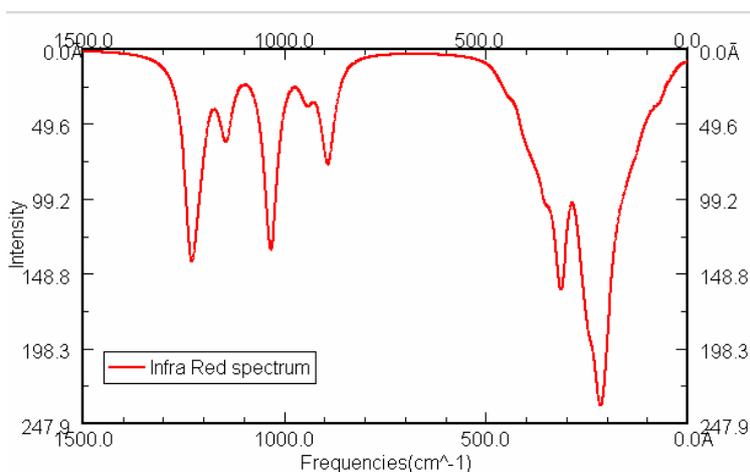


Figura 1. Espectro infravermelho da belita simulado.

A comparação quantitativa dos espectros simulado e experimental mostrou que várias bandas obtidas no espectro simulado têm o correspondente no experimental, apesar das intensidades não serem similares. A banda observada na faixa de frequência entre 891 cm^{-1} e 1230 cm^{-1} , do espectro simulado, sugerem ser resultantes das vibrações entre o silício e o oxigênio. A banda em 1000 cm^{-1} e em 900 cm^{-1} também é relacionada a vibração de estiramento Si – O (Romano & Rodrigues, 2007). Conforme Stuart o grupo Si – OH produz uma banda na faixa de $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ provoca o aparecimento de outra forte banda de Si – O entre $910\text{-}830\text{ cm}^{-1}$. Isso pode explicar o alargamento da banda experimental do Si – O entre $891\text{-}846\text{ cm}^{-1}$ devido à banda em 3430 cm^{-1} que aparece no espectro experimental, podendo ser devido à influência de algum hidrogênio de uma água inserido na estrutura da belita utilizada no experimento. As bandas nas frequências 445 cm^{-1} e 355 cm^{-1} são resultante das vibrações de estiramento do cálcio e do oxigênio e a de 313 cm^{-1} sugere ser resultante das vibrações de deformação. As bandas encontradas entre 500 cm^{-1} e 800 cm^{-1} no espectro experimental não foram observados no simulado. A banda em 1145 cm^{-1} observada no espectro simulado está superposta em outra banda experimental. Outras simulações foram realizadas alterando cela unitária do cristal, modificando a carga, retirando e alterando átomos de cálcio e de oxigênio, mas os resultados mostraram pouca conformidade com o espectro experimental.

Para conhecer a influência de dopagem por metal em posições do cálcio, foram realizadas simulações utilizando cobre e zinco como dopante. Como o cristal com 4 células possui nove cálcios, ela permite que a dopagem seja feita em nove posições diferentes, tanto para o cobre como para o zinco. Os espectros dopados com metal, mostram claramente a influência destes nas bandas da região espectral de $800\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$, a região da vibração da ligação Si – O. Também na região de 500 cm^{-1} aparece uma banda correspondente vibração da ligação Ca – O. Mais estudos e análise estão sendo feitas com simulações utilizando esses dopantes.

CONCLUSÃO

Com a simulação da estrutura cristalina da $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ conseguimos observar várias bandas que concordam com o espectro experimental, um indicativo que a estrutura cristalina utilizada representa em parte a estrutura experimental, apesar de nem sempre a conseguirmos simular bem as intensidades. No entanto, há algumas divergências que sugerem que a estrutura experimental é mais complexa que a belita teórica, assim como as com dopantes metálicos. Provavelmente essas divergências aparecem devido a imperfeições da belita obtida experimentalmente. Essas divergências podem, em princípio, ser minimizado repetindo-se mais vezes a cela unitária do cristal e/ou introduzindo imperfeições na célula unitária do cristal. É nesta linha de raciocínio que o trabalho continua.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Björnström, J.; Panas, I. Antagonistic effect of superplasticizer and colloidal nano-silica in the hydration of Alite and Belite pastes. *J. Mater. Sci.* 42, 3901-3907, 2007.

Gomes, S.D., Incorporação de enxofre no silicato dicalcico do clínquer de cimento Portland: influencia na estabilidade de polimorfos e reatividade hidrulica, *Disertação de mestrado, USP, 2007*

Romano, J.S., Rodrigues, F. A., Cements obtained from rice hull: Encapsulation of heavy metals, *J.Hazard. Mater* 154, 1075-1080, 2007.

Silva, D.A., Roman, H.R., Caracterização microestrutural de pastas de cimento aditivadas com polímeros HEC e EVA, Ambiente Construído 2, 31-46, abr/jun.,2002.

Tsurumi, T., Hirano, Y. Kato, H., Kamiya, K. Crystal structure and hydration of belite, Ceramic Transactions 13, 19-25, 1994.