

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.  
PPGEM

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIO  $MgAl_2O_4$   
NANOESTRUTURADO ATRAVÉS DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM  
SOLUÇÃO**

Por

Álvaro Niedersberg Correia Lima

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, julho de 2007.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.  
PPGEM

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIO  $MgAl_2O_4$   
NANOESTRUTURADO ATRAVÉS DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM  
SOLUÇÃO**

Álvaro Niedersberg Correia Lima  
Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Co-Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dachamir Hotza - UFSC

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira - UFSC

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti - UFRGS

Coordenador do PPGEM:  
Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre  
2007

*Dedico a  
Meus pais, irmãos e amigos  
pelo apoio e ajuda em todos os momentos.*

“É mais nobre declarar-se errado a si mesmo do que insistir em estar certo, especialmente quando se está certo”. (Friedrich Nietzsche)

## **AGRADECIMENTOS**

---

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha sincera homenagem:

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS – LACER, na pessoa do Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela excelente orientação, oportunidade, apoio total, amizade e dedicação demonstradas durante o período de desenvolvimento deste trabalho, assim como pelos oito anos de convivência e aprendizado contínuo.

Ao Prof. Dr. Saulo Roca Bragança pela co-orientação, amizade e ao aprendizado. Aos amigos e colegas Dra. Juliane Vicenzi e MSc. Júlio Pureza pela ajuda, apoio e aprendizado.

Em especial aos excelentes bolsistas de iniciação científica Juliana Dagnese, Diogo Topolski, Leonardo Taglapietra, Fernando Beuren, Roberto Morkis, Allan Dias, Diego Tarragó, Luciana Stein, Marcelo Lindenberg, Lucas Paim, Cibele Halmenschlager, Bruna Gruber, Cynthia Thompson, Andrei Locatelli e Ramaugusto Vieira.

Aos amigos e colegas de trabalho Aline Lima, André Zimmer, Andrea Pokorny, Antônio Takimi, Caio Marques, Daniela Villanova, Felipe Sánchez, Felipe Nobre, Hélio Lengler, Hugo Alves, João Marcos Hohemberger, José Luís Iserhard, Juliano Toniolo, Leonardo Ladeira, Márcio Lima, Margarete Golçalves, Maria Ercília, Mônica Jung de Andrade, Rafael Trommer, Renato Bonadiman, Ricardo Thomé, Rubens Camaratta, Tania Basegio, e a todos os demais colegas, amigos e parceiros não citados, que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta dissertação, expresso a minha profunda gratidão.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ser pública, gratuita e de qualidade, assim como todos os professores do PPGEM pelo conhecimento técnico transmitido e pelas profundas amizades formadas;

E principalmente aos meus pais e irmãos por todo apoio e motivação contínua aos estudos em todos os momentos de minha vida.

# SUMÁRIO

---

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES .....</b>	<b>XIII</b>
<b>GLOSSÁRIO E SÍMBOLOS .....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....</b>	<b>4</b>
<b>4. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
4.1. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS .....	5
4.1.1. <i>Definição e Classificação</i> .....	5
4.1.2. <i>Propriedades</i> .....	6
4.1.3. <i>Determinação do Tamanho de Partícula e de Cristalito</i> .....	8
4.1.4. <i>Aplicações</i> .....	11
4.2. ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ .....	12
4.2.1. <i>Estrutura Cristalina</i> .....	12
4.2.2. <i>Estequiometria</i> .....	13
4.2.3. <i>Propriedades</i> .....	15
4.2.4. <i>Síntese</i> .....	16
4.2.4.1. <i>Eletrofusão</i> .....	17
4.2.4.2. <i>Reação Sólido-Sólido</i> .....	17
4.2.4.3. <i>Sol-Gel</i> .....	18
4.2.4.4. <i>Síntese hidrotérmica</i> .....	19
4.2.4.5. <i>Outras Técnicas</i> .....	19
4.2.4.6. <i>Preparação de Agregados de Espinélio</i> .....	20
4.3. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO .....	21
4.3.1. <i>Síntese de Espinélio MA por Combustão em Solução</i> .....	24
4.4. REFRATÁRIOS MGO CONTENDO ESPINÉLIO .....	33
4.4.1. <i>Introdução de Espinélio MA em Materiais Refratários</i> .....	34
<b>5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
5.1. MATERIAIS .....	38
5.2. MÉTODOS .....	38
5.2.1. <i>Obtenção de Pós de Espinélio <math>MgAl_2O_4</math> por Combustão em Solução</i> .....	38
5.2.2. <i>Caracterização dos Pós Obtidos</i> .....	39
5.2.2.1. <i>Granulometria</i> .....	39
5.2.2.2. <i>Fases e Tamanho de Cristalito</i> .....	39
5.2.2.3. <i>Morfologia, Tamanho de Partícula e Cristalito por Microscopia Eletrônica</i> .....	40

5.2.2.4. Área Superficial .....	40
5.2.2.5. Análises Termogravimétricas e Termodiferenciais.....	40
<b>6. CÁLCULO TERMODINÂMICO .....</b>	<b>41</b>
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>47</b>
7.1. FORMAÇÃO DA FASE ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ .....	48
7.2. AGLOMERADOS, AGREGADOS E TAMANHO DE CRISTALITO .....	58
7.3. ÁREA SUPERFICIAL .....	66
<b>8. CONCLUSÕES .....</b>	<b>68</b>
<b>9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>69</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>70</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

- Figura 4.1 - Percentagem de átomos nos contornos de grão de um material nanoestruturado em função do diâmetro do grão, assumindo que a espessura média de contorno de grão varia de 0,5 a 1 nm (cerca de dois a quatro planos atômicos de largura) (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996). ..... 6
- Figura 4.2 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (azul) dos átomos que estão nos contornos de grão (vermelho). Página: <[www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html](http://www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html)>, em 30.04.2007. Image: Christopher A. Schuh/MIT..... 7
- Figura 4.3 - Aproximação de uma função Pearson VII a um pico de difração. .... 10
- Figura 4.4 - Estrutura cristalina do espinélio  $MgAl_2O_4$ . Página: <<http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html>>, em 10.09.2007. Imagem: Gyeongsang National Univ., Dept. of Inorganic Materials Eng., Chinju, S. Korea, 1988..... 13
- Figura 4.5 - Diagrama de fase do sistema  $MgO-Al_2O_3$  (ZHANG e LEE, 2004). .... 14
- Figura 4.6 - Parâmetro de rede do espinélio como função do número de moles  $n$  da  $Al_2O_3$  (JING *et al.*, 2000). .... 15
- Figura 4.7 - Estrutura molecular da sacarose. Página: <http://www.ciadaescola.com.br/zoom/imgs/339/image009.jpg>, atualizada em 11.04.2005, acesso em 9.10.2006. Imagem: Emiliano Chemello. .... 25
- Figura 4.8 - Área superficial (BET) após desaglomeração dos pós de espinélio MA, obtidos com sacarose (SCS), uréia (UCS) e reação no estado sólido (SS) (GANESH *et al.*, 2002a)..... 30
- Figura 4.9 - Padrões de difração de raios X dos pós SCS, UCS e SS (GANESH *et al.*, 2002a). .... 32
- Figura 5.1 - Fluxograma de obtenção de espinélio  $MgAl_2O_4$  a partir de síntese por combustão em solução de sacarose-nitratos de alumínio e magnésio em água. .... 37
- Figura 6.1 – Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do nitrato de alumínio ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) empregado como precursor de  $MgAl_2O_4$ ..... 44



Figura 6.2 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) empregado como precursor de $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . .....	45
Figura 6.3 - Variação da entalpia em função da quantidade em moles de sacarose na reação de combustão nitrato de alumínio e nitrato de magnésio e sacarose.....	46
Figura 6.4 - Variação da temperatura de chama adiabática calculada em função da quantidade em moles de sacarose na reação de combustão nitrato de alumínio e nitrato de magnésio e sacarose.....	46
Figura 7.1 - Análises termogravimétricas (ATG) dos pós como-sintetizados (espinélios $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ amorfos) em função das quantidades de combustível. ....	49
Figura 7.2 - Análises termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (espinélios $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ amorfos) em função das quantidades de combustível. ....	50
Figura 7.3 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) simultânea do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , como-sintetizado por combustão com a razão estequiométrica oxidantes/combustível (0,83 moles). ....	51
Figura 7.4 – Difrátogramas do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (+ 200% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. ...	52
Figura 7.5 - Difrátogramas do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (+ 100% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. ...	52
Figura 7.6 - Difrátogramas do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (+ 50% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. ...	53
Figura 7.7 - Difrátogramas do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (razão estequiométrica), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. ...	53
Figura 7.8 - Difrátogramas do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (- 25% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. ...	54
Figura 7.9 - Difrátogramas do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (- 50% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. ...	54
Figura 7.10 - Difrátogramas do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (- 75% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C. ...	55
Figura 7.11 - Difrátogramas do pó de espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , calcinado a 900°C para todas as razões oxidantes/combustível investigadas.....	56

Figura 7.12 - Análise termogravimétrica (ATG) dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$ após calcinação a $900^\circ C$ em função da razão oxidantes/combustível investigada. ....	56
Figura 7.13 - Análise termodiferencial (ATD) dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$ após calcinação a $900^\circ C$ em função da razão oxidantes/combustível investigada.....	57
Figura 7.14 - Perdas de massa para todas as razões combustível-oxidantes nas temperaturas de $500^\circ C$ , $600^\circ C$ , $700^\circ C$ , $800^\circ C$ , $900^\circ C$ , $1000^\circ C$ , $1100^\circ C$ e $1200^\circ C$ , com patamar de 6 horas.....	58
Figura 7.15 - Micrografia de MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível) - baixa magnificação (x 2000).....	59
Figura 7.16 - Micrografia de MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível) - alta magnificação (x 10000).....	59
Figura 7.17 - Tamanho de cristalito e deformação de rede, calculados para os pós investigados de espinélio $MgAl_2O_4$ , após tratamento térmico a $900^\circ C$ , em função das quantidades de combustível na reação de combustão.....	60
Figura 7.18 - Micrografia por MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ , produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível). ....	62
Figura 7.19 - Micrografia por MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ , produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível). ....	62
Figura 7.20 - Histograma do diâmetro dos cristalitos medidos a partir das micrografias de MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ , produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível). ....	63
Figura 7.21 - Micrografia por MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação com excesso de combustível (2,5 moles de combustível – 200%). ....	63
Figura 7.22 - Micrografia de MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação com excesso de combustível (2,5 moles de combustível – 200%). ....	64
Figura 7.23 - Histograma do diâmetro dos cristalitos medidos a partir das micrografias por MET de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ , produzidos na a reação com excesso de combustível (2,5 moles de combustível – 200%).....	64

Figura 7.24 - Distribuição do tamanho de partículas do pó de espinélio $MgAl_2O_4$ , obtido na reação estequiométrica, após tratamento térmico a $900^\circ C$ e moagem manual (almofariz e pistilo).....	65
Figura 7.25 - Área superficial dos pós obtidos após tratamento térmico a $900^\circ C$ para diferentes quantidades de combustível utilizadas na reação para a obtenção de $MgAl_2O_4$ .....	67

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 4.1 - Propriedades do espinélio MA estequiométrico (LEE <i>et al.</i> , 1996).....	16
Tabela 4.2 - Óxidos preparados por combustão em solução (PATIL, ARUNA e MIMANI, 2002). .....	23
Tabela 4.3 - Dados termodinâmicos dos compostos relevantes (DEAN, 1979; LIDE, 1993). 28	
Tabela 4.4 - Possíveis reações químicas envolvidas na síntese por combustão (GANESH <i>et al.</i> , 2002a).....	29
Tabela 4.5 - Composições química e densidades das matérias-primas de espinélios industriais (ZHANG e LEE, 2004).....	35
Tabela 6.1 - Dados termodinâmicos relevantes (PERRY e CHILTON, 1975; DEAN, 1979).43	
Tabela 6.2 - Efeito da razão molar sacarose-nitratos na temperatura de chama adiabática e no número total de moles gasosos expelidos. ....	44
Tabela 7.1 - Características termodinâmicas da reação de combustão e cor dos produtos obtidos, para diferentes quantidades molares de sacarose. ....	47
Tabela 7.2 - Perdas ao fogo dos pós após calcinação a 900°C por 6 horas em função da quantidade de combustível. ....	49
Tabela 7.3 - Tamanhos de cristalito e deformações de rede, calculados pela técnica de difração de raios-X, dos pós obtidos após tratamento térmico a 900°C para diferentes quantidades de combustível utilizadas na reação para a obtenção de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	61
Tabela 7.4 – Valores da distribuição granulométrica do pó de espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , obtido na reação estequiométrica, após tratamento térmico a 900°C e moagem manual (almofariz e pistilo).....	66
Tabela 7.5 - Área superficial dos pós obtidos após tratamento térmico a 900°C para diferentes quantidades de combustível, utilizadas na reação para a obtenção de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . .	66

## **LISTA DE ABREVIACÕES**

---

- ATD** – Análise termodiferencial;
- ATG** – Análise termogravimétrica;
- BET** – Método de determinação de área superficial;
- CMO** – Mistura convencional de óxidos;
- CMS** –  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ;
- DRX** – Difração de raios X;
- EF** – Eletrofusão;
- GDL** – Granulometria por dispersão de laser;
- MA** – Espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ;
- MET** – Microscopia eletrônica de transmissão;
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura;
- MSS** – Síntese de sais fundidos;
- SCS** – Reação de combustão com sacarose;
- SS** – Reação no estado sólido;
- UCS** – Reação de combustão com uréia.

## GLOSSÁRIO E SÍMBOLOS

---

1.  $B$  – Largura integral do pico de difração de raios X;
2. *clusters* – Zonas agrupadas ricas em soluto onde se formam os primeiros cristais;
3. *como-sintetizado* – Pó resultante da síntese por combustão em solução;
4. *Convolução* – Operação matemática;
5.  $C_p$  – Calor específico a pressão constante;
6.  $D$  – Tamanho de cristalito médio;
7.  $f(x)$  – Alargamento do perfil referente a espécime pura;
8.  $g(x)$  – Alargamento instrumental do perfil;
9.  $h(x)$  – Alargamento do perfil observado;
10.  $hkl$  – Índices de Miller;
11. *in situ* – No local, reação e formação do espinélio no interior do refratário .
12.  $P/P_o$  – Pressão relativa.
13. *Partícula primária* – Tamanho de cristalito;
14. *Partícula secundária* – Aglomerado;
15. *pellets* – Pelotas, forma como são prensados os refratários;
16.  $P_o$  – Pressão de saturação do gás;
17. *sputtering* - Técnica de deposição;
18.  $V$  – Volume de gás adsorvido;
19. *wet-synthesis* – Sínteses úmidas ou em solução;
20.  $X$  – Alargamento real do pico de difração de raios X;
21.  $\Delta H$  – Entalpia;
22.  $\varepsilon$  – Emissividade;
23.  $\theta$  – Ângulo de incidência do feixe de raios X;
24.  $\lambda$  – Comprimento de onda da radiação.

## RESUMO

---

Esta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento da técnica de síntese por combustão em solução para obtenção de nanocristais de espinélio  $MgAl_2O_4$ , e a caracterização desse material por diferentes técnicas. O estudo da obtenção incluiu o cálculo termodinâmico das reações envolvidas e a influência da razão combustível-oxidante no tamanho de cristalito.

A síntese de espinélio  $MgAl_2O_4$  por combustão foi realizada a partir do trio precursor químico sacarose, nitrato de alumínio e nitrato de magnésio em água, para diferentes razões combustível-oxidante, temperaturas de chama e número total de moles gasosos, relacionando esses parâmetros com tamanho de cristalito do pó, deformação de rede e área superficial.

As reações químicas de combustão em solução resultaram na formação *in situ* de fases amorfas de  $MgAl_2O_4$  para o pó como-sintetizado. A fase cristalina somente foi obtida após um tratamento térmico a  $900^\circ C$  do pó como-sintetizado.

O cálculo termodinâmico da reação de combustão em solução mostrou que quando a razão combustível-oxidante aumenta, obtém-se uma elevação da temperatura de chama adiabática e da quantidade de gás produzida, definindo características do particulado como morfologia, tamanho de cristalito, área superficial e nível de agregação.

Para a caracterização do pó utilizaram-se técnicas como análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), granulometria por dispersão de laser (GDL), BET para análise de área superficial, análise cristalográfica por difração de raios X (DRX), microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Os pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  obtidos apresentaram-se como constituídos de cristalitos nanométricos, dispostos na forma de agregados de tamanho micrométrico. O tamanho de cristalito médio, calculado pelo método *Single Line*, a partir de dados de análises por DRX, foi de 21,57 nm, e deformação média calculada de  $1,99 \times 10^{-3}$  nm. Por análise granulométrica constatou-se um tamanho de aglomerado médio de 27,27  $\mu m$ , com distribuição trimodal. As análises por MEV e MET confirmaram a agregação das partículas do pó sintetizado, a partir de partículas com morfologia irregular e do tamanho nanométrico dos cristalitos.

**Palavras-chave:** Espinélio  $MgAl_2O_4$ , cristalitos nanométricos, agregados.

## ABSTRACT

---

The goals of the dissertation were to investigate and develop the solution combustion synthesis technique in order to obtain nanocrystalline spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  powders and characterize them by different techniques. This study has also included thermodynamic calculation for reactions, which have been investigated and the influence of fuel-to-oxidant ratio on crystallite size.

The combustion synthesis of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel was performed by a trio of chemical precursor sucrose, aluminum nitrate and magnesium nitrate in water, for different fuel-to-oxidant ratios, flame temperatures and total mol number of gases, correlating these parameters with crystallite size, strain, surface area and total porosity. The chemical reactions of solution combustion resulted on amorphous phase formation of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  *in situ* for as-synthesized powder. The crystalline phase formation of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  was only succeeded obtained after a thermal treatment of as-synthesized powder under  $900^\circ\text{C}$ .

The thermodynamic calculation of the combustion reaction of the combustion reaction shows that as fuel-to-oxidant ratio increases the amount of gas produced and adiabatic flame temperature also increases. Powder characteristics as morphology, crystallite size, surface area and aggregation degree are mainly governed by the flame temperature and generation of gases.

The techniques used for powder characterization included differential thermal analyzer (DTA), thermogravimetric analyzer (TGA), particles size analyzer (PSA), surface area by BET analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM).

The spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  powders obtained were composed of nano-size crystallites, but in micrometer-sized aggregates. The mean particle size calculated, via Single Line method, using XRD was 21.57 nm and the mean strain calculated was  $1.99 \times 10^{-3}$  nm. PSA indicated that the synthesized powders contain a mean aggregates size with a tri mode distribution of around 27.27  $\mu\text{m}$ . TEM and SEM analyses confirmed that the as-synthesized powders are composed of particles aggregation. They have an irregular morphology and nano-size crystallites.

**Key-Words:** Spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , nano-size crystallites, aggregates.



# 1. INTRODUÇÃO

---

A ciência dos nanomateriais figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. Para confirmação desta tendência é suficiente que se faça uma busca em qualquer um dos principais periódicos de alcance internacional, por exemplo, *Science*, onde pode ser verificado um aumento gradativo do número de trabalhos envolvendo nanoestruturas e nanomateriais. Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados à nanociência, dentre os quais se podem citar nanopartículas, nanocristais, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos (MACIEL, LONGO e LEITE, 2003). Na realidade, todos estes são, ou estão relacionados, com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas.

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica (ao menos uma dimensão menor que 100 nm) são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados, geralmente, exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais (GLEITER, 2000).

A relação entre propriedades e tamanho de partícula é conhecida desde o século XIX, quando Faraday (1857) mostrou que a cor de partículas coloidais de ouro pode ser modificada em função do tamanho destas. No entanto, apesar da longa história que envolve este assunto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nos últimos 15 anos. As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram impulsionadas pelo interesse na obtenção de propriedades em materiais através do controle do tamanho de partículas (MACIEL, LONGO e LEITE, 2003).

A nanotecnologia acena como a provável forma de mudança pelos quais materiais e dispositivos serão produzidos no futuro. A habilidade para sintetizar cristalitos, na escala nanométrica, com tamanho e composição controlados com precisão e, então, montados em estruturas maiores, com propriedades e funções únicas, irá revolucionar os segmentos de toda a fabricação de materiais (ROCO, WILLIAM e ALIVISATOS, 1999). Dentre alguns dos benefícios que as nanoestruturas podem trazer, incluem-se: materiais leves; resistentes; programáveis; redução nos custos investidos no ciclo de vida (pois há menor probabilidade de falha); dispositivos inovadores baseados em novos princípios e arquiteturas; fabricação de moléculas e estruturas cristalinas com propriedades projetadas. Os pesquisadores serão

capazes de desenvolver estruturas nunca antes observadas na natureza, incluindo aí biomateriais (ROCO, 2000).

Uma área de grande desenvolvimento nos últimos anos é a de materiais refratários para a siderurgia. Os materiais refratários mais recentemente desenvolvidos têm possibilitado uma significativa redução de custos na produção de aço a nível mundial. São materiais com elevado valor agregado, muitas vezes constituídos de diferentes componentes, cada um com função específica, sem dispensar uma sinergia entre esses componentes, com o objetivo de maior resistência às solicitações decorrentes das condições de serviço.

Um exemplo de materiais refratários de fundamental importância na metalurgia secundária são os refratários do sistema MgO-C. Esses materiais têm propriedades mecânicas a quente extremamente interessantes, e alta resistência a escórias básicas. Porém, são susceptíveis à oxidação durante o aquecimento da panela. Na família de refratários do sistema MgO-C, os refratários MgO-C contendo espinélio  $MgAl_2O_4$  vêm ganhando espaço. Trabalhos recentes têm investigado a incorporação de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado, com o objetivo de diminuir a oxidação dos refratários MgO-C durante o seu aquecimento, além de aumentar a resistência ao ataque de escória em serviço.

Cristalitos de espinélio  $MgAl_2O_4$  em escala nanométrica podem ser preparados pela combinação de nitratos metálicos com combustível em solução aquosa. A sacarose, em particular, é um combustível apropriado devido ao grande tamanho de sua molécula e a grande quantidade de gás envolvida durante a combustão, o que confere propriedades superiores aos espinélios quando comparado a outros combustíveis como uréia e glicina. A combustão pode produzir diretamente o produto final ou um precursor como-sintetizado que necessita de um tratamento térmico subsequente para promover a formação da fase requerida (GANESH *et al.*, 2002a).

A síntese do espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado pela técnica de combustão em solução não apresenta nenhum estudo aprofundado referente à influência da razão combustível-oxidante empregada, bem como um cálculo termodinâmico associado às variáveis de entalpia, temperatura de chama adiabática, número total de moles gasosos gerados sobre as características do pó como o tamanho de cristalito, deformação de rede, área superficial, grau de aglomeração e agregação de pós. Ainda necessita-se de um maior esclarecimento dos fenômenos que envolvem as reações químicas de combustão. Nesse contexto, insere-se este trabalho.

## 2. OBJETIVOS

---

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação constitui-se na obtenção e caracterização de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanométrico através de síntese pela técnica de combustão em solução.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Preparação dos precursores sacarose-nitratos de alumínio e magnésio para síntese de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  por combustão em solução em função da quantidade de combustível;
- Obtenção de pós nanométricos de espinélio  $MgAl_2O_4$  como-sintetizados;
- Tratamento térmico dos pós como-sintetizados;
- Caracterização física, cristalográfica e morfológica do espinélio  $MgAl_2O_4$  sintetizado, pelas técnicas de: i) difração de raios X; ii) microscopia eletrônica de varredura; iii) microscopia eletrônica de transmissão; iv) granulometria por dispersão de laser; v) análise termodiferencial e termogravimétrica; vi) BET para a determinação da área superficial; vii) *single line* para determinação do tamanho de cristalito.
- Modelamento termodinâmico das reações envolvidas que possibilite associar as características dos pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  sintetizados (tamanho de cristalito, área superficial e morfologia) à razão combustível-oxidante, à temperatura de chama e ao número total de moles gasosos envolvidos na reação de combustão em solução.

### 3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

---

O desenvolvimento do presente estudo apresentou limitações que devem ser levadas em conta durante a análise e interpretação dos resultados. Estas se encontram listadas a seguir:

i) Os parâmetros do processo de síntese por combustão para a obtenção de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a partir de uma fase líquida são particulares ao aparato utilizado neste trabalho. Variações quanto às características do queimador, controle da atmosfera, fluxo de gases e reagentes podem levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;

ii) A determinação da temperatura efetiva de chama por termopar carece de precisão pelo tempo de resposta do sistema de medição. Da mesma forma, a determinação da mesma temperatura por termografia digital supôs uma emissividade ( $\epsilon$ ) de 0,9, empregada para o espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , para o ajuste dos equipamentos de medição, o que pode levar a erros de medida para a temperatura de frente de chama;

iii) O método de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos com esta técnica não podem ser considerados valores absolutos ou referência devido às simplificações inerentes ao método.

## 4. REVISÃO DA LITERATURA

---

### 4.1. Materiais Nanoestruturados

#### 4.1.1. Definição e Classificação

Os materiais nanoestruturados são uma classe de materiais que possuem tamanhos de grãos menores, de duas a três ordens de magnitude, que os metais e cerâmicas tradicionais. Esses materiais têm sido estudados, em detalhe, somente recentemente, a partir do final dos anos oitenta, quando técnicas foram desenvolvidas para sintetizar pós ultrafinos (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995).

Os materiais convencionais possuem grãos de volume variável, desde centenas de micrômetros até centímetros. Nanomateriais, às vezes chamados de pós nanométricos, quando não são comprimidos, possuem grãos na ordem de 1 a 100 nm, sendo identificados conforme suas dimensões (WILSON *et al.*, 2002).

Os materiais nanoestruturados são modulados em escalas de comprimento de zero até três dimensões, podendo ser montados com dimensionalidade zero (agrupamentos de átomos ou filamentos); unidimensionais (multicamadas); bidimensionais (revestimentos ou camadas ultrafinas); ou tridimensionais (fases nanométricas). Todos os materiais nanoestruturados compartilham das seguintes características comuns: possuem domínios atômicos (grãos, camadas ou fases) espacialmente confinados e são menores do que 100 nm em pelo menos uma dimensão (SIEGEL, 1993).

Os materiais nanoestruturados podem ainda ser divididos em três categorias:

a) Materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, ou filmes finos. As nanopartículas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. Na literatura, encontram-se facilmente muito mais trabalhos envolvendo nanopartículas inorgânicas do que orgânicas. As nanopartículas metálicas e óxidos são os principais representantes do grupo dos inorgânicos nanoestruturados. Os exemplos mais comuns de nanopartículas orgânicas são os componentes celulares e os vírus (HORN e RIEGER, 2001).

b) Materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, *nanoclusters* de grafite, recobertos com uma camada de partículas de cobalto (JIAO e SERAPHIN, 2000).

c) Sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros. Algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos deste tipo de material.

#### 4.1.2. Propriedades

Os materiais nanoestruturados, por apresentarem tamanhos de grãos reduzidos, possuem uma grande fração de seus átomos localizados nos contornos de grão, como mostrado e exemplificado na Figura 4.1.

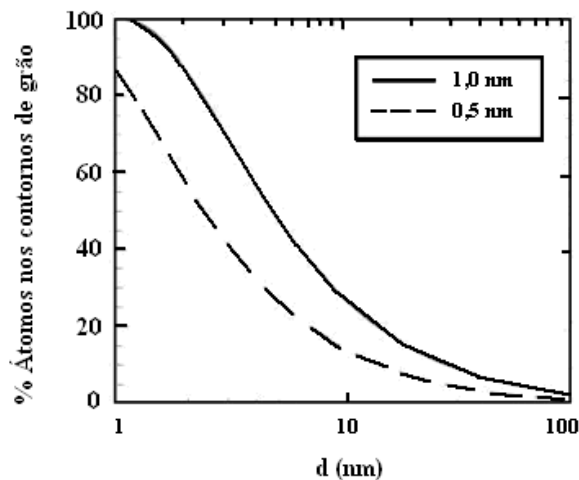


Figura 4.1 - Percentagem de átomos nos contornos de grão de um material nanoestruturado em função do diâmetro do grão, assumindo que a espessura média de contorno de grão varia de 0,5 a 1 nm (cerca de dois a quatro planos atômicos de largura) (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

Em materiais nanoestruturados típicos, a maioria dos átomos está localizada na superfície das partículas, enquanto que nos materiais convencionais esses se localizam no interior dos grãos (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995).

A Figura 4.2 mostra e exemplifica um modelo físico de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (azul) dos átomos nos contornos de grão (vermelho). As mesmas duas espécies estão presentes em materiais convencionais, mas somente quando o tamanho de grão se aproxima de 100 nm é que a fração de átomos no contorno se torna apreciável. Nesta dimensão, dependendo da espessura assumida da região do contorno de grão, pode-se estimar matematicamente que a fração existente de átomos no contorno de grão é similar àquela existente no interior dos grãos. Na verdade, os contornos de

grão são mais abertos e desordenados, podendo ser constituídos de duas “fases” (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995).

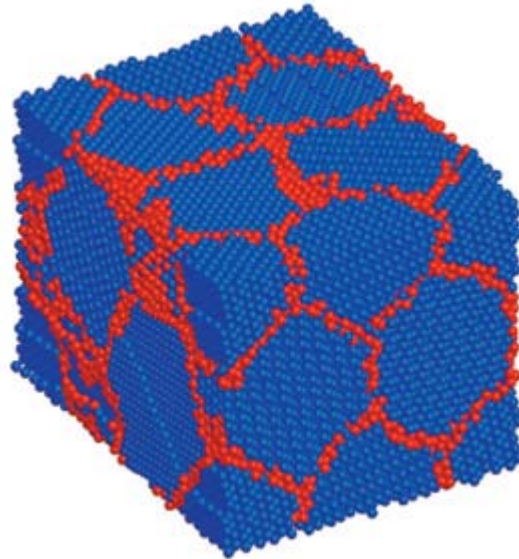


Figura 4.2 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (azul) dos átomos que estão nos contornos de grão (vermelho).  
Página: <[www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html](http://www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html)>, em 30.04.2007. Image: Christopher A. Schuh/MIT.

Alguns materiais nanoestruturados são excepcionalmente resistentes, duros e dúcteis a altas temperaturas. Além disso, são muito ativos quimicamente, porque o número de átomos na superfície é muito grande quando comparado com os átomos localizados no interior do material. Para reter as propriedades desejadas dos materiais nanoestruturados, muitas vezes devem ser usados estabilizantes, para impedir a ocorrência de reações indesejáveis (WILSON *et al.*, 2002).

Os grãos formados pela consolidação de *clusters* são essencialmente equiaxiais e possuem orientações cristalográficas aleatórias, presumivelmente como resultado de mecanismos de deslizamento existentes nos contornos de grão, os quais são operantes durante a consolidação. As interfaces formadas durante a consolidação são similares à estrutura observada em policristais grosseiros, mas detalhes relacionados à estrutura atômica necessitam ainda serem elucidados (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

Da mesma forma, a densidade de poros nanométricos e sua morfologia ainda não são bem conhecidas, fazendo com que persista a dúvida em relação às teorias correntes de monolíticos ou de materiais compósitos, se estes podem ou não ser extrapolados para sistemas onde os grãos, ou o tamanho dos reforços aproximam-se do espaçamento na faixa de 100nm (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995).

#### **4.1.3. Determinação do Tamanho de Partícula e de Cristalito**

A dimensão de uma partícula nanoestruturada pode ser determinada por diferentes técnicas, sendo mais modernamente empregada a análise granulométrica a laser, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A partícula pode ser uma simples unidade, por exemplo, um único cristal ou pode ser formada de subunidades. As pequenas subunidades são definidas como partículas primárias e os agregados dessas partículas são freqüentemente chamados de partículas secundárias.

A medição do tamanho de partícula via MEV determina somente o tamanho das partículas secundárias associada a sua limitação de magnificação visual. Para os materiais cristalinos, o tamanho das nanopartículas primárias pode ser estimado através do alargamento do pico de difração de raios X ou determinado pelo MET. Esta última técnica é a mais direta para a determinação e, em relação à anterior, é menos afetada pelos erros experimentais e/ou propriedades das partículas, como, por exemplo, a deformação de rede (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

A difração de raios X (DRX) é uma técnica utilizada mundialmente na análise e caracterização de materiais. Inicialmente, usada apenas para determinação da estrutura cristalina dos compostos, hoje em dia, já é possível, através da análise dos difratogramas, determinar a composição, o número de fases cristalinas presentes, a existência de fase amorfa, determinação dos parâmetros de rede, tensões residuais e tamanho de cristalito.

A largura dos picos de difração de raios X observados é uma junção de fatores como a imprecisão do instrumento e fatores físicos, como tamanho dos domínios cristalinos e a presença de defeitos cristalinos que levam a uma microdeformação da rede cristalina (WARREN, 1969).

Assim, imperfeições cristalinas da rede cristalina como discordâncias, vacâncias, elementos intersticiais, elementos substitucionais e defeitos similares deformam a rede, levando ao alargamento do pico de difração. Se um cristal é quebrado em pequenos domínios de difração incoerentemente, empilhamentos de discordâncias, falhas de empilhamento,



maclas ou outras imperfeições também levam ao alargamento dos picos de DRX. Analisando a dependência do ângulo de difração ( $\theta$ ) com o alargamento de pico, torna-se possível separar e quantificar esses defeitos. Todavia, embora o entendimento desses fatos básicos existirem por um tempo relativamente longo, não há uma única teoria coerente na qual seja aplicável de forma irrestrita (BALZAR, 2003).

Com o aumento do interesse da comunidade científica nos materiais nanoestruturados, a determinação do tamanho de cristalito pela técnica de difração de raios X tem ganhado cada vez mais importância. Esta técnica tem sido largamente aplicada em substituição à microscopia eletrônica de transmissão devido a grande facilidade na preparação das amostras e interpretação dos resultados, além de atenuar o problema de representatividade da amostra, bastante crítico na microscopia de transmissão, cuja amostra possui usualmente, alguns nanômetros.

Esta determinação do tamanho de cristalito, juntamente com o cálculo da deformação de rede, é feito pelo método *single line* através da aproximação de uma função matemática ao perfil de um pico representativo do difratograma. As duas funções que melhor se ajustam a estes perfis são de *Lorentz* e a de *Gauss*. A função de *Gauss* representa melhor as deformações de pico oriundas da deformação de rede, enquanto a função de *Lorentz* retrata mais adequadamente a influência do tamanho de cristalito sobre o pico. Assim, o ideal é que se utilize uma mistura das duas funções, como por exemplo, as funções *Voigt* e *Pearson VII*.

Pelo uso de um *software* é possível aproximar uma função *Voigt* ou *Pearson VII* (linha preta) ao perfil do pico (linha vermelha), como visto na Figura 4.3. Após isso, é possível quantificar as contribuições do tamanho de cristalito e da deformação de rede através da determinação da influência da função de *Lorentz* e *Gauss*, respectivamente, chegando a dois coeficientes  $\beta_l$  e  $\beta_g$ . Ainda é utilizado um material com grãos grandes e isento de deformações na rede para servir de padrão, de modo a ser eliminada da função a influência do equipamento sobre o pico. São utilizadas então as seguintes equações para eliminação do efeito instrumental:

$$\beta_{l \text{ total}} = \beta_{l \text{ amostra}} - \beta_{l \text{ padrão}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$\beta_{g \text{ total}}^2 = \beta_{g \text{ amostra}}^2 - \beta_{g \text{ padrão}}^2 \quad (\text{Equação 4.2})$$

Feito isto, determina-se facilmente o tamanho de cristalito ( $D$ ) e a deformação de rede ( $e$ ) das amostras aplicando as Equações 4.3 e 4.4.

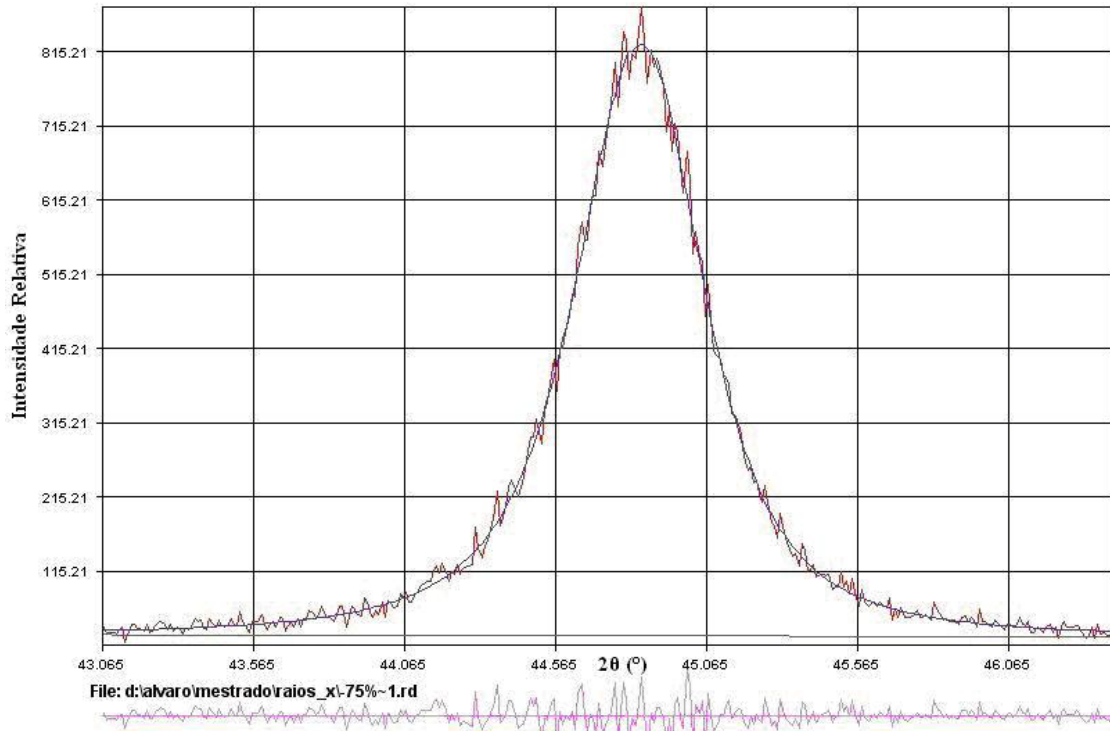


Figura 4.3 - Aproximação de uma função Pearson VII a um pico de difração.

Tamanho dos cristalitos:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta}$$

(Equação 4.3)

onde:  $\lambda$ : comprimento de onda da radiação;

$\beta_L$ : largura integral do componente  $L$  do pico.

Deformação de rede:

$$e = \frac{\beta_G}{4 \cdot \tan \theta}$$

(Equação 4.4)

onde:  $\beta_G$ : largura integral do componente  $G$  do pico;

$\theta$ : ângulo de incidência do feixe de raios X.

#### **4.1.4. Aplicações**

Os materiais nanoestruturados já apresentam muitas aplicações, como as que seguem (ROCO, WILLIAMS e ALIVISATOS 1999):

Indústria automotiva, aeronáutica e aeroespacial: materiais reforçados com nanopartículas com melhor relação peso-resistência mecânica; pneus reforçados com nanopartículas que melhoram a resistência ao desgaste e sua reciclabilidade; pintura externa que não necessita de lavagem; controle eletrônico; revestimentos auto-reparadores; tecidos com propriedades otimizadas; diminuição do peso de aeronaves; geração e gerenciamento da energia de forma econômica e sistemas robóticos capazes e ultra-pequenos.

Eletrônica e comunicações: visores de painéis eletrônicos; novos dispositivos e processos relacionados à comunicação e as tecnologias de informação como a tecnologia sem fio, aumento na capacidade de armazenamento e nas velocidades de processamento comparado aos circuitos eletrônicos presentes.

Química: catalisadores com maior eficiência na queima de combustíveis (abaixamento da emissão de poluentes), brocas para perfuração e ferramentas de corte ultra duras e tenazes; fluidos magnéticos para selo a vácuo e lubrificantes.

Farmacêutica, medicina e ciência da vida: novas drogas nanoestruturadas; genes; medicamentos específicos; substituição de tecidos e fluidos em órgãos específicos do corpo humano; aumento da biocompatibilidade de próteses; sensores e regeneração óssea.

Processos de fabricação: engenharia de precisão baseada nas novas gerações de microscópios e técnicas de medição; novos processos e ferramentas para manipulação de material a nível atômico; pós nanométricos para sinterização de componentes com propriedades especiais que podem incluir sensores de detecção de falhas incipientes e atuadores para reparo de problemas; polimento mecânico-químico com nanopartículas, biomateriais e bioestruturas; fabricação de metais, cerâmicas e polímeros no formato desejado, sem etapa posterior de usinagem, e revestimentos nanométricos para ferramenta de corte, entre outros.

Energia: novos tipos de baterias; fotossíntese artificial para obtenção de energia limpa; células solares; armazenagem de hidrogênio para uso como combustível limpo e reserva de energias para materiais mais leves e circuitos menores.

Meio ambiente: nanomembranas seletivas que podem filtrar contaminantes para remoção de poluentes provindos de efluentes industriais.

Segurança: detectores de agentes químicos e biológicos; circuitos eletrônicos capazes; blindagem com materiais e revestimentos rígidos; camuflagem de materiais; têxteis leves e sistemas miniaturizados para uso investigativo.

## **4.2. Espinélio $MgAl_2O_4$**

O espinélio aluminato de magnésio  $MgAl_2O_4$  (ou MA) é um material que apresenta uma combinação de propriedades de grande interesse tecnológico, tais como alto ponto de fusão ( $2135^\circ C$ ), alta resistência ao ataque químico, boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, alta resistência ao choque térmico, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades ópticas, baixa expansão térmica e boas propriedades catalíticas (DUNG, PING e AZAD, 2001).

O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é  $AB_2O_4$ , onde “A” representa um cátion metálico divalente como Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, V, e Cu, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e “B” representa um cátion metálico trivalente como Al, Fe, e Cr, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica (SAITO e KIM, 2000).

Um número enorme de compostos individuais (mais de 200) e sistemas pode ser classificado como espinélios. Espinélios associados com sistemas refratários incluem  $FeFe_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$ , e suas soluções sólidas. Entre esses espinélios,  $MgAl_2O_4$  e  $MgCr_2O_4$  oferecem uma boa combinação de propriedades físicas e químicas tal com alta refratariedade, alta resistência mecânica, e alta resistência ao ataque químico, o que explica a utilização desses espinélios na fabricação de refratários. No entanto, deve-se observar que os refratários contendo espinélio  $MgCr_2O_4$  estão sendo paulatinamente substituídos por refratários contendo  $MgAl_2O_4$  devido à natureza carcinogênica do  $Cr^{+6}$  (ZHANG e LEE, 2004).

### **4.2.1. Estrutura Cristalina**

A estrutura cristalina do espinélio  $MgAl_2O_4$  é cúbica, pertencendo ao grupo espacial  $Fd3m$  com oito unidades  $AB_2O_4$  em uma célula unitária. Os íons de oxigênio formam quase sempre um arranjo cúbico perfeito empacotado com os íons metálicos distribuídos ao longo de posições resultantes de coordenação quatro e seis do oxigênio. O número máximo de possíveis sítios tetraédricos e octaédricos são 64 e 32, respectivamente. No  $MgAl_2O_4$ , oito

íons  $Mg^{+2}$  são distribuídos em posições  $8a$ , e os dezesseis íons  $Al^{+3}$  nas posições  $16d$ . Apenas  $1/8$  dos sítios tetraédricos são ocupados por íons  $Mg^{+2}$  e  $1/2$  dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons  $Al^{+3}$  (Figura 4.4).

A estrutura do espinélio MA tem grande potencial para acomodar um número de outros tipos de cátions divalentes e trivalentes, permitindo derivações da estequiometria e formação de solução sólida. Os cátions divalentes e trivalentes são usualmente limitados para aqueles com raio de  $0,044-0,100$  nm, de tal forma que possam ser acomodados em sítios tetraédricos e octaédricos (BRAGG e NISHIKAWA, 1915).

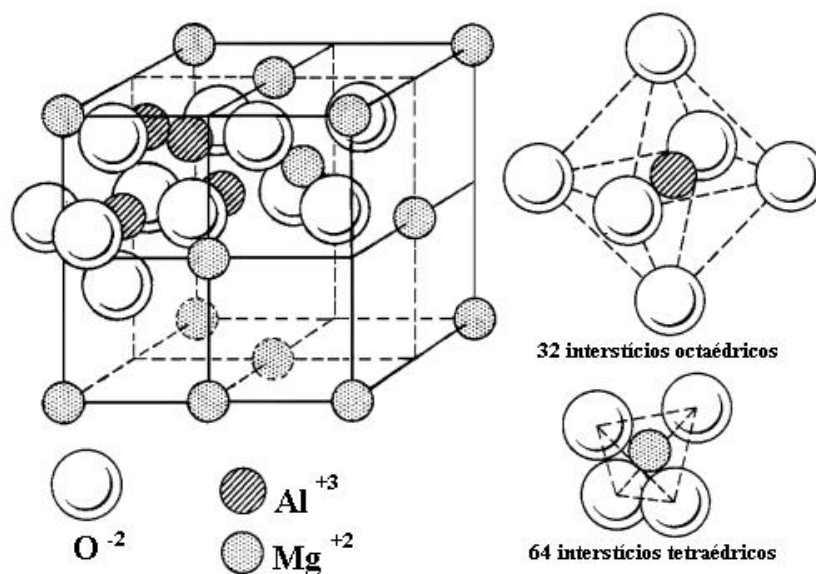


Figura 4.4 - Estrutura cristalina do espinélio  $MgAl_2O_4$ . Página: <<http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html>>, em 10.09.2007. Imagem: Gyeongsang National Univ., Dept. of Inorganic Materials Eng., Chinju, S. Korea, 1988.

#### 4.2.2. Estequiometria

O espinélio MA tem uma faixa de estequiometria descrita por seu campo de fase no diagrama de fases  $MgO-Al_2O_3$  (Figura 4.5). O espinélio estequiométrico contém 28,3 % em peso de  $MgO$  e 71,7 % em peso de  $Al_2O_3$ . Dessa forma, com o aumento da temperatura, uma ampla faixa de não-estequiométricos pode se formar no sistema e a solubilidade sólida da alumina no MA espinélio é maior do que a da magnésia na mesma temperatura. Por exemplo, as solubilidades sólidas do  $MgO$  e da  $Al_2O_3$  a  $1600^\circ C$  são 2 e 6 %, em peso, respectivamente, mas aumenta respectivamente para 3 e 10 % em peso, a  $1700^\circ C$  (ZHANG e LEE, 2004).

É mais provável que a monofase do espinélio MA seja rica em alumina, e isto pode ser indicado pela notação  $MgO.nAl_2O_3$  onde  $n$  pode ser tão alto como 7,3 (JING, 2000). O espinélio rico em MgO ( $n < 1$ ) é, de acordo com o diagrama de fase, teoricamente alcançável pela têmpera a partir de altas temperaturas ( $> 1600^\circ C$ ), mas normalmente os grãos de espinélio rico em MgO contêm periclásio e está localizado no campo de fase binário MgO-espinélio (ZHANG e LEE, 2004).

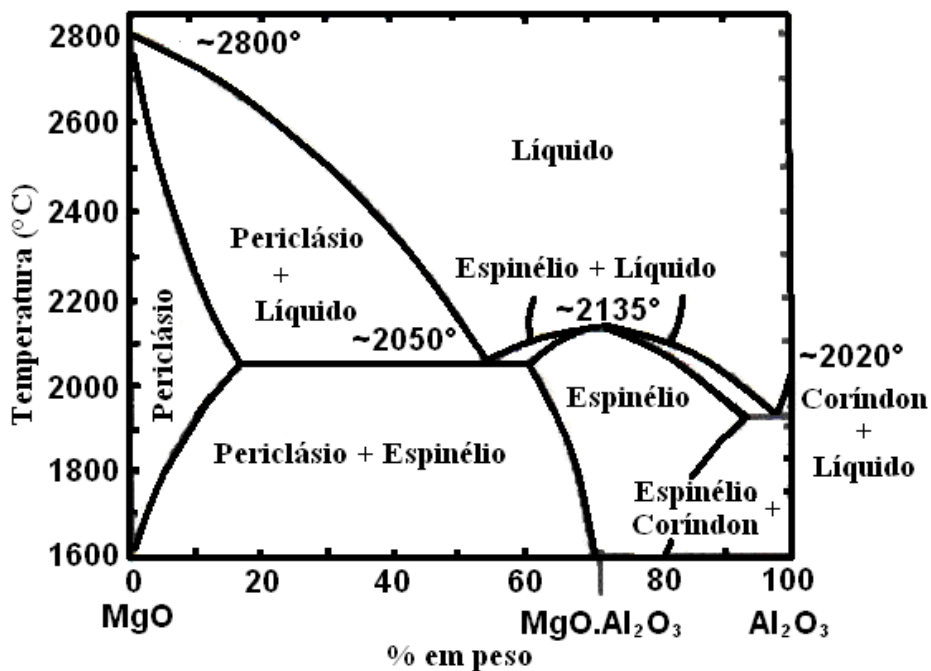


Figura 4.5 - Diagrama de fase do sistema MgO- $Al_2O_3$  (ZHANG e LEE, 2004).

No espinélio rico em alumina, os íons  $Al^{+3}$  substituem os íons  $Mg^{+2}$  nos sítios tetraédricos com compensação de carga nos sítios octaédricos acomodando o excesso de alumina na estrutura cristalina. Devido ao raio iônico do  $Al^{+3}$  (0,050 nm) ser também significativamente menor do que o do  $Mg^{+2}$  (0,065 nm), o excesso de  $Al^{+3}$  leva à formação de vacâncias de sítios catiônicos, por exemplo, tornando o MA deficiente em cátions com um menor volume de célula unitária. A Figura 4.6 mostra a variação do parâmetro de rede com o número molar de alumina no MA. Se o parâmetro de rede do espinélio é conhecido, a quantidade de alumina em excesso no espinélio rico em alumina pode ser estimada.

As vacâncias catiônicas formadas no espinélio rico em alumina podem acomodar muitos cátions diferentes, conferindo aos compostos contendo espinélio algumas

propriedades interessantes. Por exemplo, devido à acomodação dos íons de escória tais como  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  pela estrutura do espinélio, os refratários contendo espinélios tornam-se mais resistentes à penetração de escória. Em contraste com espinélio rico em alumina, no espinélio rico em MgO, ocorre dilatação da célula unitária do espinélio com a formação de sítios de vacâncias de oxigênio, isto é, o excesso de MgO leva à formação de uma estrutura deficiente em ânions. Neste caso, o parâmetro de rede aumenta levemente com o aumento do MgO (ZHANG e LEE, 2004).

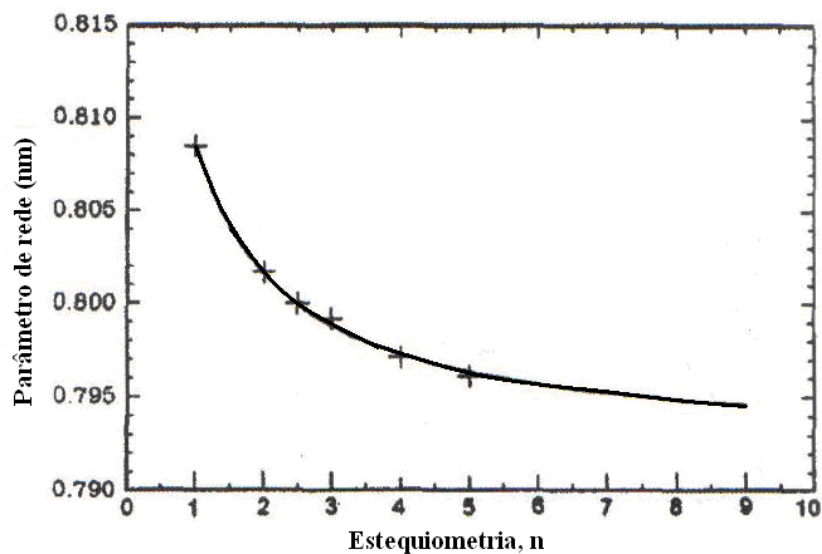


Figura 4.6 - Parâmetro de rede do espinélio como função do número de moles  $n$  da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JING *et al.*, 2000).

Espinélios ricos em alumina, estequiométricos e ricos em magnésia são usados pela indústria de refratários. A estequiometria afeta a sinterabilidade e propriedades físicas, como resistência mecânica, e propriedades químicas, como resistência à corrosão de escória (ZHANG e LEE, 2004).

#### 4.2.3. Propriedades

O espinélio MA pode ser sintetizado, usando diferentes matérias-primas e diferentes processos; variando suas propriedades finais em função do processo adotado. A Tabela 4.1 lista algumas propriedades típicas do espinélio estequiométrico (LEE *et al.*, 1996). O espinélio tem maior temperatura de fusão ( $2135^\circ\text{C}$ ) do que a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2054^\circ\text{C}$ ), mas menor temperatura de fusão do que MgO ( $2850^\circ\text{C}$ ). Seu coeficiente de expansão térmica ( $\sim 8,4 \times 10^{-6}$

$^6/\text{K}$ ) é próximo ao da alumina ( $\sim 8,8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ), mas muito mais baixo do que do MgO ( $\sim 13,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ). Além disso, o MA espinélio tem maior resistência à hidratação do que o periclásio (ZHANG e LEE, 2004).

Tabela 4.1 - Propriedades do espinélio MA estequiométrico (LEE *et al.*, 1996).

Propriedades		
Ponto de fusão (°C)	2135	
Expansão térmica ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	100°C	5,6
	500°C	7,6
	1000°C	8,4
	1500°C	10,2
Condutividade térmica (W/mK)	25°C	15
	100°C	13
	500°C	8
	1000°C	5
Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	3,58	
Módulo de elasticidade (GPa)	240 - 284	
Resistência à flexão (MPa)	25°C	110 - 245
	1400°C	8 - 10
Dureza (GPa)	15	

#### 4.2.4. Síntese

Espinélios MA não ocorrem na natureza. Diversas técnicas são empregadas para sua obtenção em escala laboratorial e industrial. Agregados de espinélios fundidos são produzidos por eletrofusão, enquanto agregados sinterizados são usualmente obtidos pela reação de sinterização de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MgO (sinterização em único estágio) ou sinterização de pós espinelizados parcialmente ou pós de espinélios pré-formados (sinterização em duplo estágio). Comercialmente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MgO de baixo custo podem ser usados a partir de bauxita e brucita. Vários trabalhos, incluindo Bradt *et al.* (1999) e Cunha-Duncan e Bradt (2002) têm examinado a produção de agregados de espinélio MA a partir de vários tipos de minerais disponíveis.



Mais recentemente, para preparar pós de espinélio de alta qualidade (uniformes e reativos) em baixas temperaturas, vários métodos denominados sínteses a úmido (*wet-synthesis*), incluindo, por exemplo, sol-gel e processos de síntese hidrotérmicos, têm sido desenvolvidos. A literatura ainda reporta processos mecânico-químicos e síntese por sais fundidos (ZHANG e LEE, 2004). Além destes, a síntese por combustão em solução de espinélio MA será abordada em item aparte (4.3).

#### **4.2.4.1. Eletrofusão**

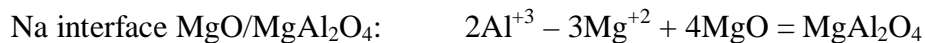
A eletrofusão (EF) é também usada para sintetizar espinélio, a partir de magnésia natural e alumina calcinada, fundidas em um forno a arco elétrico a uma temperatura acima do ponto de fusão da mistura. MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagem um com o outro para formar o espinélio no estado fundido. Depois da reação, o produto fundido é resfriado para solidificar. Por moagem, obtém-se a granulometria desejada. A reação de formação do espinélio por EF é mais completa do que pela mistura convencional de óxidos (CMO), e o espinélio sintetizado é normalmente mais puro e homogêneo do que por CMO devido à volatilização das impurezas. No entanto, os pós de espinélio preparados por EF têm menor reatividade superficial do que por CMO, sendo necessárias altas temperaturas para densificar o produto final. Outro problema com esta técnica é que temperaturas muito altas (~2200°C) são necessárias, afetando seu custo (ZHANG e LEE, 2004).

#### **4.2.4.2. Reação Sólido-Sólido**

A técnica mais antiga, simples, e ainda largamente empregada é a mistura convencional de óxidos (CMO) ou reação sólido-sólido. Por essa técnica, compostos de pós contendo MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxidos, hidróxidos, ou carbonatos) são misturados e prensados na forma de *pellets* e então aquecidos em fornos a altas temperaturas por períodos prolongados. Após a síntese, a massa do produto é cominuída, resultando em um pó desagregado com uma distribuição de tamanho de partículas desejada (ZHANG e LEE, 2004).

A formação de espinélio via CMO tem sido estudada extensivamente (CARTER, 1965). Inicialmente, todos os elementos necessários para formar o produto MA estão presentes em toda interface entre as partículas de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Então, pequenos cristais de espinélio estequiométrico são nucleados facilmente nas superfícies dos grãos de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma vez que esta camada inicial de espinélio é formada, crescimento subsequente, ou aumento da espessura do espinélio, torna-se muito mais difícil porque, efetivamente, os dois

reagentes, MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não possuem um longo contato, e estão separados por uma camada impenetrável de espinélio. Para continuar a reação, um complexo processo de contra-difusão é necessário no qual os íons de Mg<sup>+2</sup> difundem numa direção, e os íons de Al<sup>+3</sup> difundem na outra direção, formando as interfaces MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para preservar a neutralidade eletrônica durante a reação e por todo o produto, é necessário que, para cada três íons de Mg<sup>+2</sup> que se difundem numa direção, dois íons de Al<sup>+3</sup> devem difundir-se para a outra direção. As reações que ocorrem nas duas interfaces podem ser escritas, idealmente, como:



A reação de formação do espinélio por este processo é particularmente lenta porque os íons de Mg<sup>+2</sup> e Al<sup>+3</sup> difundem-se vagarosamente. Defeitos são formados, particularmente em sítios de vacâncias nos quais íons adjacentes podem entrar. Altas temperaturas também são necessárias para que os íons tenham energia térmica suficiente para, ocasionalmente, vibrarem ou saltarem de um sítio para dentro de uma vacância adjacente ou interstício. Conseqüentemente, pode ser difícil finalizar a reação de formação do espinélio no estado sólido, permanecendo reagentes e separados entre si. Um caminho simples de aceleração da reação é remoer sucessivamente as misturas dos reagentes, quebrando a interface produto-reagente (ZHANG e LEE, 2004).

Mineralizadores efetivos para a reação de formação do espinélio incluem compostos contendo flúor e boro, como LiF, NaF, AlF<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, ZnF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes mineralizadores podem formar fases líquidas e/ou ajudar a criar vacâncias catiônicas, aumentando a taxa de formação de espinélio e diminuindo a temperatura de formação (ZHANG e LEE, 2004).

#### 4.2.4.3. Sol-Gel

O ponto inicial na técnica de sol-gel é preparar uma solução homogênea contendo todos os ingredientes catiônicos. A solução é seca gradualmente e, dependendo das espécies presentes, pode transformar-se numa solução viscosa contendo partículas de dimensões coloidais e, finalmente, num gel sólido amorfo, transparente e homogêneo, sem precipitação de qualquer fase cristalina. O gel é então tratado termicamente para remover os componentes

voláteis, presos nos poros do gel, ou grupos orgânicos ligados quimicamente, promovendo a cristalização do produto final.

Os reagentes da síntese do espinélio por sol-gel são usualmente compostos organometálicos, especialmente alcóxidos como isopropóxido de alumínio e etóxido de magnésio, ou sais inorgânicos como  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Pós de espinélios de  $MgAl_2O_4$  preparados por processos de sol-gel são puros, homogêneos, altamente reativos, e a temperatura de síntese (tão baixa como 800-1000°C) é bem menor do que por CMO e EF. Contudo, esta técnica de síntese requer precursores e solventes caros, e dessa forma é aplicada de forma restrita e em pequena escala (LEE e RAINFORTH, 1994; BRINKER e SCHERER, 1990).

#### **4.2.4.4. Síntese hidrotérmica**

A síntese de pós de espinélio usando técnicas hidrotérmicas envolvem precursores ( $MgO$  e  $Al_2O_3$ ) de comportamento reativo em água/vapor em determinadas temperaturas e pressões. Após a reação, o espinélio formado deve ser pirolisado em temperaturas apropriadas para obter pós reativos. Fujiyoshi *et al.* (2002) sintetizaram espinélios MA por aquecimento hidrotérmico em autoclave de gibsite  $Al(OH)_3$  e acetato de magnésio  $Mg(CH_3COO)_2$  por 48 horas a 15,2 MPa e 200°C. Esses autores constataram que o espinélio pode ser preparado pelo aquecimento dos precursores a temperaturas tão baixas como 500°C. Similar ao processo por sol-gel, a síntese hidrotérmica diminui a temperatura de síntese do espinélio, resultando em pós homogêneos e reativos. A desvantagem desta técnica é que algumas vezes usa-se precursores similares ao processo por sol-gel e necessitam autoclave de alta pressão. Além disso, são geralmente necessários tempos longos de reação para completar a reação (frequentemente vários dias) (ZHANG e LEE, 2004).

#### **4.2.4.5. Outras Técnicas**

Outros dois novos métodos têm sido usados para sintetizar pós de espinélios MA. Estes são processos mecânico-químico e síntese de sais fundidos - MSS (ZHANG e LEE, 2004).

Nos processos mecânico-químico, as matérias-primas apropriadas (óxidos, hidróxidos ou carbonatos) são misturados e moídos por moagem em alta energia. Na moagem, um precursor de espinélio é formado, a partir do qual um fino pó de espinélio pode ser obtido pela cristalização abaixo de 1200°C. Kim e Saito (2000) investigaram o efeito da moagem a

seco de uma mistura de pós de  $Mg(OH)_2$  e  $Al(OH)_3$  na formação do espinélio e verificaram que o espinélio MA cristalizou na região da mistura por apenas 15 min numa temperatura tão baixa como  $780^\circ C$ .

Kong, Ma e Huang (2002) sinterizaram pós de espinélio MA preparados pelo processo mecânico-químico e acharam que o espinélio poderia ser densificado para  $> 96\%$  da densidade teórica na temperatura de  $1500^\circ C$ . No duplo estágio de sinterização, a temperatura de calcinação no primeiro estágio é importante, já que afeta a reatividade superficial e a expansão volumétrica associada com a reação de formação de espinélio.

A técnica MSS (*molten salts synthesis* – síntese de sais fundidos) usa sais de baixa fusão como reação intermediária e/ou reagentes, permitindo assim uma mistura dos reagentes numa escala atômica em uma fase líquida. Isto, junto com uma rápida difusão das espécies num líquido intermediário, significa que a reação de formação de espinélio pode ser completada em temperaturas relativamente baixas e em curtos tempos. Zawrah e Kheshen (2002) dissolveram  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  e  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a  $500^\circ C$  por 2 horas e após calcinaram o resultado da mistura entre  $500 - 1000^\circ C$  para preparar pós de espinélio MA. Um pó de espinélio puro e nanocristalino (com um tamanho máximo de  $\sim 10$  nm) resultou após calcinação a  $1000^\circ C$ .

#### **4.2.4.6. Preparação de Agregados de Espinélio**

Agregados de espinélio sinterizados podem ser produzidos por um único estágio ou um duplo estágio de sinterização. Contudo, é difícil produzir agregados de espinélio densos por um único estágio de sinterização, isto é, pela reação direta de sinterização de uma mistura de  $Al_2O_3$  e  $MgO$ . A principal razão para isto é a grande expansão volumétrica ( $5 \sim 8\%$ ) associada com a formação de espinélio via  $MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$ . Assim, num único estágio de sinterização, mesmo quando uma alta temperatura de sinterização (dependendo da reatividade dos materiais iniciais e dos níveis de impureza, freqüentemente  $> 1700^\circ C$ ) é usada, os agregados de espinélio sintetizados estão ainda porosos. Para obter agregados de espinélio sinterizados densos, a prática geral é usar um duplo estágio de sinterização. No primeiro estágio, os pós parcialmente espinelizados ou completamente espinelizados (isto é, pós de espinélio pré-formados) são preparados usando os métodos de síntese discutidos anteriormente, e no segundo estágio, pós pré-formados são sinterizados em altas temperaturas para obter agregados de espinélio densos (ZHANG e LEE, 2004).

A estequiometria do espinélio afeta a sinterabilidade dos pós de espinélio já que a difusão do oxigênio da rede ocorre pelas vacâncias ( $V_O$ ) (TING e LU, 1999). O íon oxigênio é supostamente a espécie de movimento mais lento para a difusão porque é grande (0,14 nm) e tem baixa difusividade na rede de  $Al_2O_3$  e de  $MgO$ , que possuem empacotamento da sub-rede de oxigênio similar ao MA.

A geração de vacâncias de oxigênio extrínsecas na composição rica em  $MgO$  não estequiométrica promove a difusão do oxigênio, e a densificação é conseqüentemente aumentada. Na composição rica em  $Al_2O_3$ , contudo, as vacâncias de oxigênio não parecem ser o defeito predominante, como dito no item 4.2.2. As composições ricas em  $Al_2O_3$  exibem uma taxa de densificação muito mais baixa do que para as composições não-estequiométricas ricas em  $MgO$ , como esperado para baixas concentrações de  $V_O$ . A razão para isto é que a atração eletrostática do vizinho opositor carrega defeitos pontuais indicados pelas seguintes reações:



Os efeitos de aditivos na sinterização de pós de espinélio têm também sido extensivamente estudados. Como na formação de espinélio, fluoretos tais como  $LiF$ ,  $ZnF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $AlF_3$ , e  $CaF_2$  melhoram a sinterabilidade de pós de espinélio pela formação de uma fase líquida. No entanto,  $B_2O_3$ , um forte mineralizador para a formação de espinélio, dificulta a densificação de pós de espinélio. Um efeito similar prejudicial é também achado com  $V_2O_5$ . Um rápido crescimento de cristal devido à adição de  $B_2O_3$  e  $V_2O_5$  provavelmente atrapalha o processo de sinterização (SARKAR, DAS e BANERJEE, 2003).

O  $TiO_2$  é um dos aditivos mais estudados para a sinterização de pós de espinélio (SARKAR, DAS e BANERJEE, 2003; YU e HIRAGUSHI, 1999). É, geralmente, aceito que a adição de quantidades apropriadas de  $TiO_2$  pode significativamente aumentar a densificação do espinélio. Aumentando a quantidade de  $TiO_2$  de 0 para 1,5 %, em peso, gradualmente aumenta a densidade do espinélio sinterizado devido à dissociação da  $Al_2O_3$  na rede e a dissolução de  $TiO_2$  no espinélio (YU e HIRAGUSHI, 1999). Outros aditivos que são efetivos na aceleração da sinterização do espinélio incluem  $AlCl_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $SrO$ ,  $BeO$ , e  $ZrO_2$  (ou  $ZrSiO_4$ ) (ZHANG e LEE, 2004).

### 4.3. Síntese por Combustão em Solução

Os processos em solução, cada vez mais, têm sido empregados devido às suas características peculiares. O objetivo de todos esses processos consiste na produção de pós

altamente puros, que apresentem tamanho de partícula fina e normalmente, pequena agregação e aglomeração, bem como sejam produzidos a baixo custo. A maioria dos processos disponíveis não atende a todos esses itens, variando seus níveis de eficiência. O processo de escolha, entretanto, depende do material em questão, a aplicação e a quantidade requerida (DOGAN, 2001).

Um método para a preparação de pós altamente puros e homogêneos, especialmente interessantes na obtenção de pós nanocristalinos como, por exemplo, óxidos cerâmicos, é a síntese por combustão em solução. Esse processo faz uso de nitratos metálicos e combustíveis, tais como glicina, sacarose, uréia, ou outros carboidratos solúveis em água. O nitrato atua como oxidante para o combustível durante a reação de combustão. O pó pirolisado pode ser um produto de fase única, mas geralmente é uma combinação de óxidos metálicos e necessita de subseqüentes calcinações para formar produtos de fase única, que são os resultados requeridos nesse processo (DOGAN, 2001).

Síntese por combustão em solução tem a vantagem da rápida produção de pós finos e homogêneos. Como é um processo de grande liberação de calor, pode ser explosivo e deve ser empreendido sob precaução extra. A síntese por combustão é capaz de produzir partículas finas por atomização do líquido precursor antes da reação, assim, partículas grandes podem explodir formando muitas partículas pequenas. A homogeneidade é alcançada principalmente porque o sistema de reagentes em solução é misturado em escala atômica, e a difusão é limitada ao tamanho da gotícula antes da combustão (DOGAN, 2001).

A síntese por combustão é um processo fácil e rápido na qual as principais vantagens são o ganho em energia e tempo. Este processo é utilizado diretamente na produção de pós de óxidos cerâmicos homogêneos de alta pureza (KIMINAMI *et al.*, 2000). Este método é versátil para a síntese de uma grande faixa de tamanho de partículas.

De forma particular, o método de síntese por combustão em solução demonstra ser uma ótima técnica de obtenção de diversos tipos de óxidos em escala nanométrica, sendo utilizado para uma série de aplicações tecnológicas, como pode ser verificado na Tabela 4.2. Essa larga gama de óxidos é preparada com interesse em propriedades magnéticas, dielétricas, catalíticas, luminescentes e óticas (PATIL, ARUNA e MIMANI, 2002).

A base da técnica da síntese por combustão provém dos conceitos termodinâmicos usados no campo dos propelentes e explosivos, e sua extrapolação para a síntese por

combustão de óxidos cerâmicos e a interpretação termodinâmica é discutida de modo extensivo por diversos pesquisadores (FUMO, MORELLI e SEGADÃES, 1996).

Tabela 4.2 - Óxidos preparados por combustão em solução (PATIL, ARUNA e MIMANI, 2002).

Material	Combustível	Tamanho de partícula	Aplicação
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	4 µm	Abrasivo
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	19 nm	Suporte de catalisador
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	U	20 - 45 nm	Ferramenta de corte
MAI <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M=Mn e Zn)	AM+U/CH/ODH/GLI	15 - 28 nm	Suporte de catalisador
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	U/S	13 - 20 nm	Material estrutural
M/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , M=Fe-Co/Ni	U	10 nm	Catalisador
Co <sup>+2</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	0,2 - 0,3 µm	Pigmento
Eu <sup>+3</sup> /Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	U	60 - 90 nm	Fósforo vermelho
Ce <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	CH	10 - 20 µm	Fósforo verde
M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , M=Pt, Pd, Ag e Au	U	7 - 10 nm	Catalisador
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	10 - 18 nm	Catalisador
CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	ODH	18 nm	Capacitor de armazenagem de oxigênio
	GLI	100 µm	
M/CeO <sub>2</sub> , M=Pt, Pd, Ag e Au	ODH	1 - 2 nm	Catalisador
Ce <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	CH	4 - 6 nm	Catalisador de combinação H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>
Ce <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	CH	3 - 40 nm	Pigmento vermelho
Ni-YSZ, (Ni, Co, Fe/Cu) - YSZ	U	~ 40 nm	Ânodo de célula combustível (SOFC)
Ln(Sr)MO <sub>3</sub> , M=Fe, Mn e Co	CH/ODH	20 - 30 nm	Cátodo de SOFC
LaCrO <sub>3</sub>	U	20 nm	Interconexão para SOFC
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> /YSZ	CH	59 - 65 nm	Eletrólito de SOFC
LiCo <sub>0,5</sub> M <sub>0,5</sub> O <sub>5</sub> , (M=Ni, Mg, Mn e Zn)	U	5 - 10 µm	Bateria de lítio
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	ODH	60 - 100 nm	Óxido magnético
BaTiO <sub>3</sub>	GLI / AC	18 - 25 nm	Material dielétrico
Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	AC	60 nm	Material piezoelétrico
ZrO <sub>2</sub>	GLI	23 nm	Sensor de oxigênio
ZnO	U	< 100 nm	Varistor
ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	U	20 - 30 nm	Expansão térmica negativa
Eu <sup>+3</sup> / Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GLI	20 - 30 nm	Fósforo vermelho
	AC	25 nm	
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PAA	30 - 60 nm	Bateria de lítio

U = uréia; S = sacarose; CH = carbohidrazida; ODH = oxalildihidrazida; GLI = glicina; AC = ácido cítrico; PAA = poliácido acrílico; AM = acetato metálico.

O sucesso do processo de síntese por combustão está intimamente ligado à mistura de constituintes como a de um apropriado combustível (fonte de calor) ou agente complexante (separação dos íons metálicos adjacentes) - por exemplo, ácido cítrico, sacarose, uréia, glicina, etc. - em um meio aquoso e uma reação redox exotérmica entre um combustível e um ou mais oxidantes (por exemplo, nitratos) (BHADURI, BHADURI e ZHOU, 1998).

O mecanismo de reação de combustão é bastante complexo. Os parâmetros que influenciam a reação são diversos, tais como o tipo de combustível, razão combustível-oxidante, uso de oxidante em excesso, temperatura de ignição, e quantidade de água contida na mistura precursora. Em geral, um bom combustível na síntese por combustão reage não violentamente, produz gases não-tóxicos e atua como um complexante para cátions metálicos (KINGSLEY e PEDERSON, 1993).

As características dos pós, tais como tamanho de cristalito, área superficial, natureza de aglomeração (forte ou fraca) é governada principalmente pela entalpia e temperatura de chama gerada durante a combustão que, por sua vez, é dependente da natureza do combustível e da razão combustível-oxidante empregada na reação (PUROHIT, SAHA e TYAGI, 2001).

A rápida evolução de um grande volume de gases durante a combustão dissipa o calor do processo e limita o aumento da temperatura, reduzindo a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias. A evolução dos gases também ajuda a limitar o contato interpartículas, resultando em um produto mais facilmente fragmentável (PUROHIT *et al.*, 2001).

Pesquisas recentes da síntese por combustão têm sido conduzidas a fim de melhor compreender o papel do combustível no controle do tamanho de partículas e na microestrutura dos produtos obtidos da combustão. Somente poucos pesquisadores (PUROHIT *et al.*, 2001) já tentaram investigar esse efeito para diferentes razões combustível-oxidante.

#### **4.3.1. Síntese de Espinélio MA por Combustão em Solução**

A síntese de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanocristalino por combustão em solução foi muito pouco estudada. Ganesh *et al.* (2002) começaram os primeiros testes de obtenção de espinélio  $MgAl_2O_4$  via combustão em solução, avaliando o efeito do tipo de combustível na síntese dos pós.

A despeito de certas vantagens, a produção de espinélios  $MgAl_2O_4$  densos pela reação no estado sólido envolve preferencialmente uma rota de processamento de muitas



etapas. Isto é causado principalmente pela expansão volumétrica (em torno de 8 %) que ocorre durante a formação do  $MgAl_2O_4$  a partir de seus constituintes, alumina e magnésia (NAKAGAWA *et al.*, 1995). Devido a esta expansão é difícil obter um corpo denso de  $MgAl_2O_4$  em um único estágio de queima. Para superar este problema, uma calcinação intermediária foi introduzida na preparação de espinélios densos. Neste processo, as matérias-primas foram primeiramente calcinadas a aproximadamente  $1400^\circ C$ , resultando em apreciável quantidade de fase de espinélio ( $> 90\%$ ) e então sinterizadas dentro de um denso corpo a mais de  $1650^\circ C$ .

Recentemente, a síntese por combustão tem emergido como uma rota efetiva de síntese de pós, simples e econômica. Este processo não necessita qualquer ácido ou base para hidrolisar os sais correspondentes. Lavagem, filtração, secagem e etapas de calcinação podem ser eliminadas, economizando uma considerável quantidade de energia e tempo. No entanto, pós produzidos por esta rota apresentam baixa sinterabilidade devido a sua menor área superficial e morfologia em forma de plaquetas (MERZANOV, 1993; PATIL, ARUNA e EKAMBARAM, 1997; BHADURI, ZHOU e BHADURI, 1996; MIMANI, 2001; SEKAR e PATIL, 1994).

A sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 4.7, é um carboidrato do tipo dissacarídeo, formado pela união de dois monossacarídeos: a glicose- $\alpha$  e a frutose. É um composto conhecido também pelo nome “hidrato de carbono”, formando estruturas simples, como os mono e dissacarídeos, até estruturas grandes e complexas, como os polissacarídeos. A sacarose é um combustível barato e um agente complexante para uma quantidade numerosa de íons metálicos. Na síntese por combustão, a sacarose atua como combustível durante a reação, ao ser oxidada pelos íons nitratos (TONIOLO, 2004).

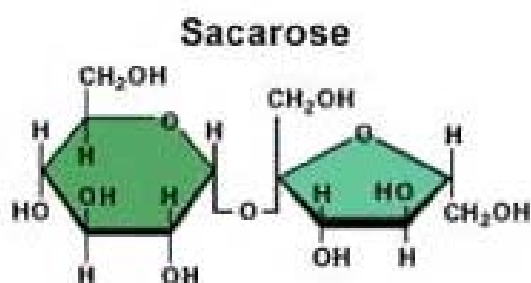


Figura 4.7 - Estrutura molecular da sacarose. Página: <http://www.ciadaescola.com.br/zoom/imgs/339/image009.jpg>, atualizada em 11.04.2005, acesso em 9.10.2006. Imagem: Emiliano Chemello.

A maioria dos óxidos sintetizados por combustão pode ser obtida através da combinação de um nitrato metálico e um combustível ou, no caso do espinélio  $MgAl_2O_4$  com dois nitratos e um combustível. Para o espinélio  $MgAl_2O_4$ , são utilizados o nitrato de alumínio nonahidratado ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) e o nitrato de magnésio hexahidratado ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Os nitratos são escolhidos como precursores metálicos não somente por serem fundamentais para o método de combustão, por disponibilizarem o íon metálico, mas também por apresentarem grande solubilidade em água, permitindo uma homogeneização apropriada (CIVERA, PAVESE, SARACCO e SPECCHIA, 2003).

Um fato bem estabelecido na síntese por combustão é que a morfologia do pó, o tamanho de partícula, e a área superficial estão relacionadas à quantidade de gás que escapa durante a combustão (MERZANOV, 1993; PATIL, ARUNA e EKAMBARAM, 1997; BHADURI, ZHOU e BHADURI, 1996; MIMANI, 2001; SEKAR e PATIL, 1994), o que depende principalmente do tipo e da quantidade de combustível usado (isto é, quanto maior o peso molecular do combustível, maior a geração de gás). À medida que a distância entre os íons metálicos adjacentes na solução aumenta, como resultado do grande tamanho da molécula do combustível, a interação dos íons metálicos hidrolisados irá diminuir, resultando em pós com tamanhos menores de partículas, alta área superficial específica, e um menor grau de aglomeração. Grandes moléculas geralmente separam os íons metálicos em uma grande distância na solução (MERZANOV, 1993; PATIL, ARUNA e EKAMBARAM, 1997; BHADURI, ZHOU e BHADURI, 1996; MIMANI, 2001; SEKAR e PATIL, 1994).

Pós de  $Al_2O_3$ - $\alpha$  cristalinos de alta área superficial foram recentemente preparados por síntese de combustão usando sacarose como combustível (DAS, BANDYOPADYAY e BOSE, 2001). Sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ , peso molecular de 342,30 gramas) é uma molécula maior do que combustíveis comumente usados como uréia ( $N_2H_4CO$ , peso molecular de 60,06 gramas) e carbohidrazida ( $CH_6N_4O$ , peso molecular de 90,09 gramas) (GANESH *et al.*, 2002a).

No processo de combustão do espinélio  $MgAl_2O_4$  com sacarose, esta é usada como um agente complexante para manter os íons de Al e Mg em solução homogênea. O processo envolve a desidratação de uma solução complexa de íons de Al e Mg na sacarose, seguida pela decomposição da sacarose. Uma completa desidratação da solução complexa pode ser visualizada já que resulta em um precursor de coloração preta (DAS, BANDYOPADYAY e BOSE, 2001). Um tratamento térmico do precursor seco em um forno com atmosfera de ar

leva a formação de pós de  $MgAl_2O_4$  volumosos, que após trituração, serão altamente frágeis e de alta pureza (GANESH *et al.*, 2002a).

Ganesh *et al.* (2002a) investigaram o efeito do tipo de combustível (sacarose e uréia) na morfologia e reatividade dos pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  via síntese por combustão. Dois pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  estequiométricos foram preparados a partir de uma mistura de solução aquosa de nitratos de alumínio e magnésio, usando uréia ou sacarose como combustível, e foram então sujeitas a várias temperaturas de sinterização na faixa entre 1575 e 1625°C por 2 horas. As propriedades dos espinélios sinterizados foram determinadas e comparadas.

As altas temperaturas exigidas para a formação de pós cerâmicos são alcançadas no processo de combustão pela exotermicidade das reações redox que ocorrem entre a decomposição dos produtos dos nitratos metálicos (oxidantes) e uréia/carbohidrazida/sacarose (combustível) durante a combustão (MERZANOV, 1993; PATIL, ARUNA e EKAMBARAM, 1997; BHADURI, ZHOU e BHADURI, 1996; MIMANI, 2001; SEKAR e PATIL, 1994; SEGADAES, MORELLI e KIMINAMI, 1998).

As composições estequiométricas dos nitratos metálicos com uréia ou sacarose foram calculadas usando as valências totais de oxidação e redução dos componentes, as quais servem como coeficientes numéricos do balanço estequiométrico tanto que a razão equivalente é unitária e a energia liberada pela combustão é máxima (SEKAR e PATIL, 1994; SEGADAES, MORELLI e KIMINAMI, 1998).

De acordo com os conceitos usados em química propelante, os elementos Al, Mg, C, e H têm valências redutoras de +3, +2, +4 e +1 respectivamente, e o oxigênio tem uma valência oxidante de -2. A valência do nitrogênio é zero (SEGADAES, MORELLI e KIMINAMI, 1998). Assim, as valências de oxidação e redução do nitrato de alumínio, nitrato de magnésio, uréia, e sacarose tornam-se -5, -10, +6, e +48 respectivamente. A partir dos dados termodinâmicos listados na Tabela 4.3, a mudança de entalpia nas várias reações químicas pode ser calculada (DEAN, 1979; LIDE, 1993).

As reações de combustão da uréia (valência total +6) e sacarose (valência total +48) descritas pelas correspondentes reações CR1 e CR2 (Tabela 4.4) são exotérmicas (- 129,9 e - 1234,34 kcal ( $\Delta H^\circ$ , 25°C), respectivamente) e devem fornecer o calor necessário para completar a reação de síntese do pó. Para sintetizar o espinélio aluminato de magnésio pela

rota de combustão, o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (valência total  $-15$ ) e o  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (valência total  $-10$ ) podem ser usados como precursores do Al e Mg respectivamente.

As reações individuais dos nitratos precursores levam aos correspondentes óxidos, listados na Tabela 4.4, como as reações CR3 e CR4. Ambas as reações são endotérmicas (354,5 e 132,2 kcal ( $\Delta H^\circ$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), respectivamente para CR3 e CR4) e necessitam altas temperaturas para que a conversão dentro dos óxidos metálicos ocorra (GANESH *et al.*, 2002a).

Tabela 4.3 - Dados termodinâmicos dos compostos relevantes (DEAN, 1979; LIDE, 1993).

Compostos	$\Delta H_f^\circ$ ( $25^\circ\text{C}$ ), kcal.mol <sup>-1</sup>
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(c)}$	- 897,57
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(c)}$	- 622,21
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(c)}$	- 530,02
$\text{MgAl}_2\text{O}_{4(c)}$	- 547,38
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	- 57,796
$\text{CO}_2(g)$	- 94,051
$\text{N}_{2(g)}$	0
$\text{O}_{2(g)}$	0

Usando o precursor metálico numa razão molar de 1:2 em relação ao Mg e ao Al respectivamente, o uso direto do propelante químico para determinar a uréia necessária para o balanço total das valências oxidantes e redutoras na mistura leva a igualdade  $1(-10) + 2(-15) + \eta(+6) = 0$ , onde  $\eta$  é uma composição estequiométrica da mistura redox, para liberar a energia máxima da reação, seria preciso de  $\eta = 6,66$  moles. De acordo com o mesmo critério, a quantidade de sacarose necessária para a síntese de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  estequiométrico a partir dos nitratos de alumínio e magnésio é 0,833 moles. As reações envolvidas nos processos de combustão da uréia e da sacarose são exotérmicas ( $- 382,487$  e  $- 513,744$  kcal ( $\Delta H^\circ$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) respectivamente), e assim que uma quantidade significativa de calor é gerada, ajuda a manter as reações necessárias (GANESH *et al.*, 2002a).

É bem conhecido que o grau de porosidade, a granulometria do pó, e área superficial são funções da quantidade de gás que escapa durante a combustão (MIMANI, 2001; SEKAR

e PATIL, 1994; DAS, BANDYOPADYAY e BOSE, 2001; SEGADAES, MORELLI e KIMINAMI, 1998). Um estudo recente usou 6,18 moles de sacarose como combustível na síntese por combustão obtendo pós de fase cristalina  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  de alta área superficial, ( $> 190 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (SEKAR e PATIL, 1994).

Ganesh *et al.* (2002a) prepararam inicialmente dois pós de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  de acordo com as reações estequiométricas usando uréia e sacarose como combustíveis (designados CR8 e CR9 na Tabela 4.4). As áreas superficiais dos produtos obtidos pela síntese por combustão (como-sintetizados) foram  $13 \text{ m}^2/\text{g}$  (CR8) e  $74 \text{ m}^2/\text{g}$  (CR9). Nestas reações as quantidades de gás que escaparam foram 54,64 moles  $\{[6,66\text{CO}_{2(\text{g})} + (4 + 6,66)\text{N}_{2(\text{g})} + (24 + 6,66 \times 2)\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}], \text{ equação CR8}\}$  e 47,159 moles  $\{[4\text{N}_{2(\text{g})} + 9,996\text{CO}_{2(\text{g})} + (24 + 9,163)\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}], \text{ equação CR9}\}$ .

Tabela 4.4 - Possíveis reações químicas envolvidas na síntese por combustão (GANESH *et al.*, 2002a).

Reação	Equação	$\Delta H_f^\circ (25^\circ\text{C})$ , kcal
CR1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_{2(\text{c})} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{N}_{2(\text{g})}$	- 129,9
CR2	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(\text{c})} + 12\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_{2(\text{g})} + 11\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	- 1234,34
CR3	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{c})} + 18\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 3\text{N}_{2(\text{g})} + 7,5\text{O}_{2(\text{g})}$	+ 354,5
CR4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightarrow \text{MgO}_{(\text{c})} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{N}_{2(\text{g})} + 2,5\text{O}_{2(\text{g})}$	+ 132,2
CR5	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(\text{c})} + 24\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + 4\text{N}_{2(\text{g})} + 10\text{O}_{2(\text{g})}$	+ 482,86
CR6	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + 5\text{NH}_2\text{CONH}_{2(\text{c})} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{c})} + 5\text{CO}_{2(\text{g})} + 8\text{N}_{2(\text{g})} + 28\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	- 298,25
CR7	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + 1,66\text{NH}_2\text{CONH}_{2(\text{c})} \rightarrow \text{MgO}_{(\text{c})} + (1+1,66)\text{N}_{2(\text{g})} + 1,66\text{CO}_{2(\text{g})} + (6+1,66 \times 2)\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	- 83,48
CR8	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + 6,66\text{NH}_2\text{CONH}_{2(\text{c})} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(\text{c})} + 6,66\text{CO}_{2(\text{g})} + (4+6,66)\text{N}_{2(\text{g})} + (24+6,66 \times 2)\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	- 382,487
CR9	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + 0,833\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(\text{c})} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(\text{c})} + 4\text{N}_{2(\text{g})} + 9,996\text{CO}_{2(\text{g})} + (24+9,163)\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	- 513,744
CR10	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + 15,04\text{NH}_2\text{CONH}_{2(\text{c})} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(\text{c})} + (4+15,04)\text{N}_{2(\text{g})} + 15,04\text{CO}_{2(\text{g})} + (24+15,04 \times 2)\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	- 1471,777
CR11	$2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(\text{c})} + 26\text{O}_{2(\text{ar})} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_{4(\text{c})} + 4\text{N}_{2(\text{g})} + 36\text{CO}_{2(\text{g})} + 48\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	- 2700,01

As áreas superficiais de ambos os pós foram menores do que o valor para o pó de alumina reportado na literatura ( $190 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (DAS, BANDYOPADYAY e BOSE, 2001). O pó de espinélio foi também preparado usando um alto número de moles de combustível (15,04 moles de uréia e 3 moles de sacarose nas reações CR10 e CR11, respectivamente), com um significativo aumento da área superficial. Estas razões de combustível foram selecionadas de tal forma que em ambas as reações o mesmo número de moles de gases seriam envolvidos durante a combustão ( $88,13$  moles no caso do processo com uréia, isto é,  $(4 + 15,04)\text{N}_{2(\text{g})} + 15,04\text{CO}_{2(\text{g})} + (24 + 15,04 \times 2)\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ;  $88$  moles no caso do processo com sacarose, isto é,  $4\text{N}_{2(\text{g})} + 36\text{CO}_{2(\text{g})} + 48\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ) (Tabela 4.4).

A área superficial após desaglomeração dos pós obtidos é apresentada na Figura 4.8 juntamente com as quantidades molares dos combustíveis usados. As áreas superficiais dos pós de espinélios MA obtidos com 15,04 moles de uréia (CR10) e 3 moles de sacarose (CR11) foram de  $8,54 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $36,7 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente. No caso do processo com uréia, quando o combustível foi aumentado de 6,66 para 15,04 moles, praticamente não houve mudança na área superficial ( $8,06 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $8,54 \text{ m}^2/\text{g}$ ) No entanto, no caso do processo com sacarose, quando a sacarose foi aumentada de 0,833 para 3 moles houve uma considerável diminuição na área superficial: de  $65,8 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $36,7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta mudança pode ser atribuída à quantidade de calor liberada durante a reação: com 3 moles de sacarose, a entalpia da reação é de  $-2700,01 \text{ kcal}$ , já com 0,833 moles de sacarose, a entalpia da reação é de apenas  $-513,744 \text{ kcal}$ .

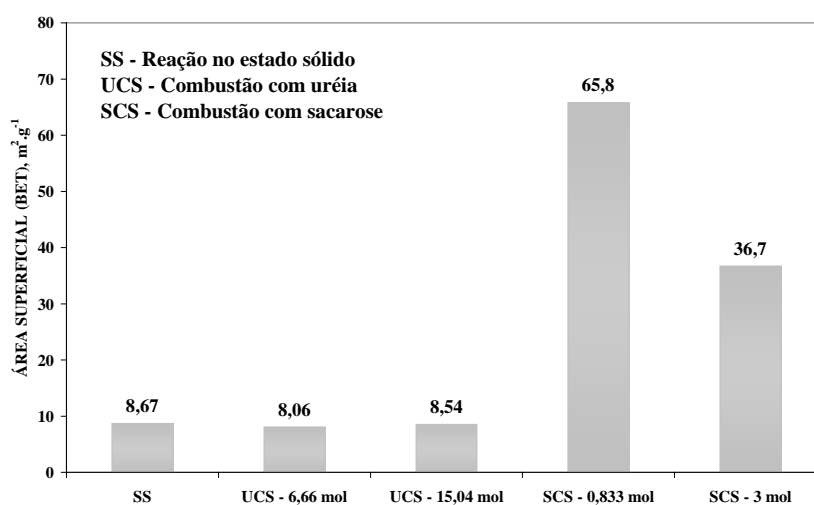


Figura 4.8 - Área superficial (BET) após desaglomeração dos pós de espinélio MA, obtidos com sacarose (SCS), uréia (UCS) e reação no estado sólido (SS) (GANESH *et al.*, 2002a).

Em geral, como a exotermia da reação aumenta, a quantidade de calor liberada também aumenta, incrementando a temperatura de chama (JAIN, ADIGA e PAI, 1981). A exposição dos pós a altas temperaturas resultaria em maior densidade e menor área superficial. Isto pode ser a razão para a anomalia observada nas áreas superficiais dos pós obtidos, usando diferentes quantidades de combustível nos processos de combustão. Os pós derivados da sacarose tiveram maior área superficial do que os pós derivados da uréia e do processo no estado sólido. A maior área superficial dos produtos  $MgAl_2O_4$  obtidos pelo processo com sacarose ( $65,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pode ser atribuída à diferença na quantidade de gás que escapa durante a combustão, como ilustrado pelas equações CR10 e CR9 da Tabela 4.4.

Um fenômeno similar foi observado por Sekar e Patil (1994) em seus estudos da síntese  $Al_2TiO_5$  usando uréia e carbohidrazida como combustíveis. Como a carbohidrazida tem uma molécula maior, produz tialita com uma área superficial de  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , e a uréia produz tialita com uma área superficial de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Portanto, a possível razão para esta diferença poderia ser a grande distância de separação dos íons metálicos devido ao elevado tamanho da molécula do combustível na solução durante a combustão. Como a distância aumenta entre os íons metálicos hidrolisados, a interação destes entre si diminui, impedindo dessa maneira a formação de agregados. Como a sacarose tem uma molécula maior do que a uréia, uma maior área superficial dos pós sintetizados seria promovida durante a combustão (GANESH *et al.*, 2002a).

Os padrões de difração de raios X dos pós obtidos pela reação de combustão do nitrato de alumínio e nitrato de magnésio com uréia ( $500^\circ\text{C}$  por 5 minutos, reação CR8, pó UCS) e sacarose ( $250^\circ\text{C}$  por 2 horas, seguido pela calcinação a  $650^\circ\text{C}$  por 6 horas, reação CR11, pó SCS) juntamente com o pó obtido pela reação no estado sólido (calcinado a  $1300^\circ\text{C}$  por 1 hora) são apresentados na Figura 4.9. Constata-se a presença de apenas picos da fase  $MgAl_2O_4$  (ICDD Ficha 211152), sem evidência de picos correspondentes ao coríndon (ICDD Ficha 461212) ou periclásio (ICDD Ficha 450946) que não reagiram, para ambos pós SCS e UCS (GANESH *et al.*, 2002a).

A razão para a formação completa do espinélio MA, observada nos pós formados por combustão, em contraste com a reação no estado sólido, deve-se à maior homogeneidade na mistura das matérias-primas, que leva a uma maior proximidade de contato dos reagentes durante a reação em temperaturas elevadas, comparadas com a reação no estado sólido. Assim, os resultados indicam claramente que a formação da fase espinélio é mais completa no caso do processo por combustão do que na reação no estado sólido. Os valores de entalpia

dessas reações CR8 e CR11 na Tabela 4.4 também sustentam esta observação (GANESH *et al.*, 2002a).

O grande tamanho de partículas obtido pelo processo com uréia poderia ser atribuído à redução do gás que escapa (54,64 moles, CR8) no caso do UCS comparado com SCS (88 moles, CR11). Foi relatado que como o tamanho da molécula do combustível é maior no processo de combustão, os correspondentes tamanhos de partículas dos pós sintetizados diminuem e a área superficial aumenta (SEKAR e PATIL, 1994). Um fenômeno similar foi observado na síntese de pós de  $\text{SiO}_2$ , obtidos pelo processo via sol-gel. Quando a quantidade de metil-trietil-ortosilicato (TEMOS) foi aumentada pela substituição do tetraetil-ortosilicato (TEOS), a área superficial da  $\text{SiO}_2$  também foi drasticamente reduzida (WARD e KO, 1995; MILLER, RANKIN e KO, 1994; YOLDAS, 1993).

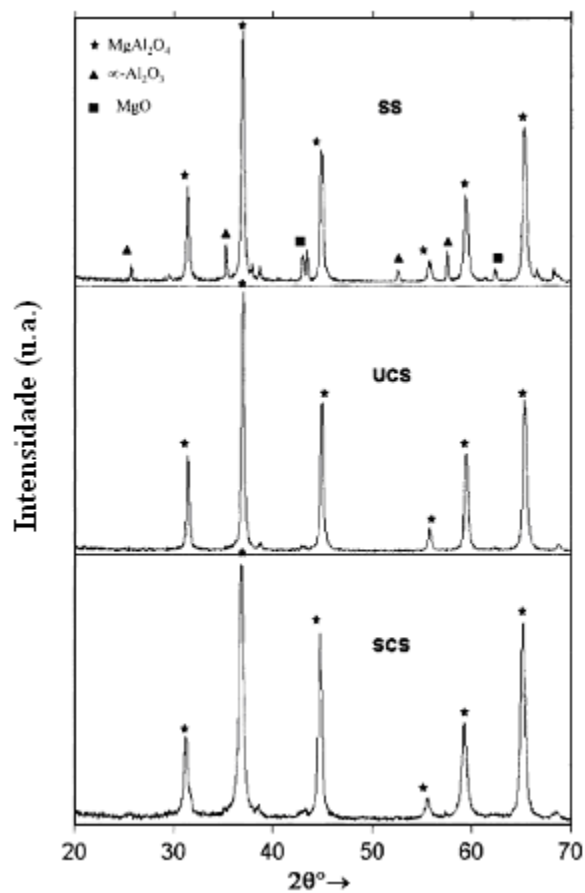


Figura 4.9 - Padrões de difração de raios X dos pós SCS, UCS e SS (GANESH *et al.*, 2002a).



Um outro ponto interessante é que os pós comportam-se completamente diferentes após a desaglomeração, apesar do formato e da morfologia dos produtos como-sintetizados parecerem os mesmos. Os pós SCS contêm partículas uniformes e finas com um menor grau de aglomeração do que os pós UCS e SS. Os pós SS tiveram um aspecto de rígidos aglomerados constituídos de partículas muito finas. Após a moagem, os pós SCS tornaram-se mais finos do que os pós UCS e SS. Embora ambos os pós SCS e UCS mostrem morfologia e fragilidade similar, o primeiro (SCS) é mais frágil (GANESH *et al.*, 2002a).

Os pós SCS e SS após 1 hora de moagem mostraram estreita distribuição de tamanho de partículas, com tamanhos médios de 3,17 e 4,13  $\mu\text{m}$  respectivamente. No entanto, o pó UCS mostrou uma distribuição muito larga, com tamanho de partícula médio de 37,76  $\mu\text{m}$ . A natureza mais frágil do pó SCS, comparada com a do pó UCS, é atribuída ao fato de que o pó SCS aparenta ter sido exposto a temperaturas mais baixas do que o pó UCS. Isto é explicado pelo fato que, embora uma alta temperatura de chama é alcançada em ambos os processos, no caso da combustão com sacarose, o calor é perdido na grande quantidade de gás que escapa durante a combustão (DAS, BANDYOPADYAY e BOSE, 2001).

Embora os pós de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  preparados pelas técnicas de SCS e de UCS exibirem maior formação de espinélio do que o pó SS, o pó SCS exibiu uma maior densidade após a sinterização do que o pó SS. Isso ocorreu como consequência de sua maior área superficial, cuja redução é a força motriz do processo de sinterização (GANESH *et al.*, 2002a).

#### **4.4. Refratários MgO Contendo Espinélio**

Os primeiros tijolos MgO-MA datam da década de 1960. Na primeira geração de tijolos de MgO-MA, uma pequena quantidade de alumina ou pó de bauxita, moída juntamente com pó de MgO, foi adicionada aos tijolos de magnésia. Durante a queima, o MgO e a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moídos reagiram para formar o espinélio MA *in situ*.

Comparados com tijolos de magnésia ligados a silicatos (CMS ou  $\text{M}_2\text{S}$ ), a primeira geração de tijolos MgO-MA tiveram propriedades promissoras, incluindo mais alta resistência mecânica a quente e muito melhor resistência ao choque térmico. Contudo, para teores maiores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a porosidade do tijolo também aumentou. Quando a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi acima de 10%, em peso, foi difícil obter-se tijolos densos.

A melhora na resistência ao choque térmico com o aumento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  descobriu-se estar relacionada à má combinação dos coeficientes de expansão térmica do MgO ( $\sim 13,5 \times$

$10^{-6}$ ) e MA ( $\sim 8,4 \times 10^{-6}$ ). Devido a isso, microtrincas se formam entre os grãos de MgO e MA durante o resfriamento, aliviando as tensões de natureza térmica. Por esta razão, a quantidade de alumina na primeira geração de tijolos MgO-MA estava limitada a menos de 10% em peso.

A segunda geração de tijolos MgO-MA, desenvolvida na metade dos anos 1970, usou grãos de espinélio MA sintético pré-formados para substituir MgO. O uso de grãos pré-formados de MA no lugar da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eliminou a expansão térmica causada pela formação do MA *in situ* na primeira geração de tijolos, tanto que uma grande quantidade de espinélio poderia ser introduzida nos tijolos sem um significativo aumento da porosidade. Todavia, na segunda geração de tijolos MgO-MA, a matriz se manteve sem melhora porque nenhum espinélio fino estava presente. Para aperfeiçoar isto, uma terceira geração de tijolos MgO-MA foi desenvolvida recentemente com espinélio MA introduzido na matriz via adição direta dos espinélios pré-formados e/ou pós de alumina para formar espinélio *in situ*.

A terceira geração de tijolos combinou as principais vantagens da primeira e da segunda geração, apresentando melhores propriedades tais como mais alta resistência mecânica a quente, mais alta resistência à penetração de escória, mais alta resistência ao choque térmico e maior vida em serviço para muitas aplicações. A morfologia do espinélio gerado *in situ* é uma complexa função de uma gama de fatores, incluindo composição pontual e temperatura (LEE, ARGENT e ZHANG, 2002).

Modernos refratários contendo espinélio podem ser classificados dentro dos seguintes tipos: i) Refratários MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (incluindo MgO-MA, MA puro, e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MA); ii) Refratários MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  (incluindo MgO-MA- $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MA- $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ); iii) Refratários MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (incluindo MgO-MA- $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MA- $\text{ZrO}_2$ ); iv) Refratários MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (incluindo MA- $\text{M}_2\text{S}$  e MA- $\text{A}_3\text{S}_2$ ); v) Refratários MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO (incluindo MA- $\text{CA}_6$ ) e vi) Refratários MA-carbono (incluindo MA-SiC-C,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO-C, e MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C) (ZHANG e LEE, 2004).

#### **4.4.1. Introdução de Espinélio MA em Materiais Refratários**

O espinélio MA pode ser introduzido em refratários em diferentes formas: i) como pó de espinélio sintético adicionado à matriz; ii) como agregado de espinélio; através da formação de espinélio *in situ* pela adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em refratários de MgO (ou pela adição de MgO em refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); e iii) pela formação do espinélio *in situ* através da adição de uma mistura de pós de MgO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ZHANG e LEE, 2004).

Como descrito anteriormente, pós e agregados de espinélio MA podem ser preparados usando uma gama de materiais e processos. Devido às diferenças nas propriedades das matérias-primas, estequiometria e processos de síntese, os pós e agregados exibem diferentes propriedades e desempenhos.

A Tabela 4.5 lista propriedades típicas de alguns espinélios MA industriais, produzidos por processos de sinterização e eletrofusão. As principais impurezas nas matérias-primas do espinélio incluem  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , e  $\text{SiO}_2$ . Níveis elevados de impurezas e porosidades são achados na reação de sinterização de espinélio a partir de bauxita e magnésia (MA4 sinterizado). Os sinterizados MA1, MA2 e MA3 são espinélios sinterizados puros produzidos pela ALCOA, com designações comerciais MR66 (rico em  $\text{MgO}$ ), AR78 (quase estequiométrico), e AR90 (rico em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), respectivamente. O MR66, devido a sua tendência de hidratação, é principalmente usado para fazer peças moldadas, enquanto que o AR78 e o AR90 são mais usados em concretos refratários. MR66, AR78 e AR90 são bem sinterizados tanto que seus níveis de densidade e porosidade são maiores do que aqueles vistos nos espinélios fundidos, embora seus tamanhos de cristalitos sejam menores (poucos décimos de micrometros) (ZHANG e LEE, 2004).

Tabela 4.5 - Composições química e densidades das matérias-primas de espinélios industriais (ZHANG e LEE, 2004).

Composição química (% em peso)	Sinterizado	Sinterizado	Sinterizado	Sinterizado	Fundido
	MA1 (MR66)	MA2 (AR78)	MA3 (AR90)	MA4	MA
MgO	32,0 – 33,5	22,0 – 23,0	9,0 – 10,0	30,11	26,19
$\text{Al}_2\text{O}_3$	~ 66	~ 78	~ 90	59,74	73,32
CaO	0,31 – 0,47	0,22 – 0,26	0,12 – 0,16	1,17	0,22
$\text{SiO}_2$	0,06 – 0,12	0,08 – 0,12	0,03 – 0,10	4,31	0,06
$\text{Na}_2\text{O}$	0,02 – 0,04	0,06 – 0,12	0,13 – 0,17	0,03	0,17
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,15 – 0,25	0,10 – 0,20	0,05 – 0,08	1,45	0,04
$\text{TiO}_2$	-----	-----	-----	2,81	-----
Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	3,26 – 3,29	3,25 – 3,29	3,38 – 3,42	3,0	3,48
Porosidade Aparente (%)	1,2 – 2,0	1,5 – 2,0	1,5 – 2,5	9,2	< 1,5

Os espinélios eletrofundidos são usualmente puros, densos, e mais homogêneos do que os agregados de espinélio sinterizados (especialmente aqueles produzidos em um único estágio de sinterização). Além disto, o tamanho de cristalito do espinélio nos agregados eletrofundidos é maior (acima de 1 mm) do que nos agregados sinterizados. Estas características, junto com baixa reatividade superficial, conferem boa resistência à corrosão, à penetração de escória e alta resistência mecânica a quente nos refratários que usam agregados de espinélio fundidos, embora estes possam levar a uma pobre resistência ao choque térmico, menor do que a dos agregados sinterizados (ZHANG e LEE, 2004).

Claramente, o comportamento da sinterização dos pré-formados pós de espinélio desempenha uma importante função na preparação de agregados de espinélio densos. Um fator chave é a reatividade superficial dos pós. Uma alta reatividade superficial dos pós de espinélio pré-formados leva a uma melhor sinterabilidade. Os pós de espinélio fundidos usualmente têm baixa reatividade superficial, mostrando pobre sinterabilidade. Por outro lado, devido a uma maior reatividade superficial dos pós sintetizados pelos processos tais como síntese a úmido, ligados mecânico-quimicamente, e síntese de sais fundidos, a densificação do espinélio pode ser completada em temperaturas muito mais baixas.

Geralmente, com o aumento da temperatura de calcinação, o nível de espinelização aumenta e assim a expansão volumétrica associada com a reação de formação de espinélio diminui. De qualquer forma, aumentando a temperatura de calcinação, diminui a reatividade superficial. Então, no duplo estágio de sinterização, uma temperatura de calcinação apropriada deve ser selecionada para que os pós de espinélio mantenham uma alta reatividade superficial, sem sofrer efeito da expansão volumétrica durante o segundo estágio.

## 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma referente às etapas de processamento para a obtenção do espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  utilizados neste trabalho.

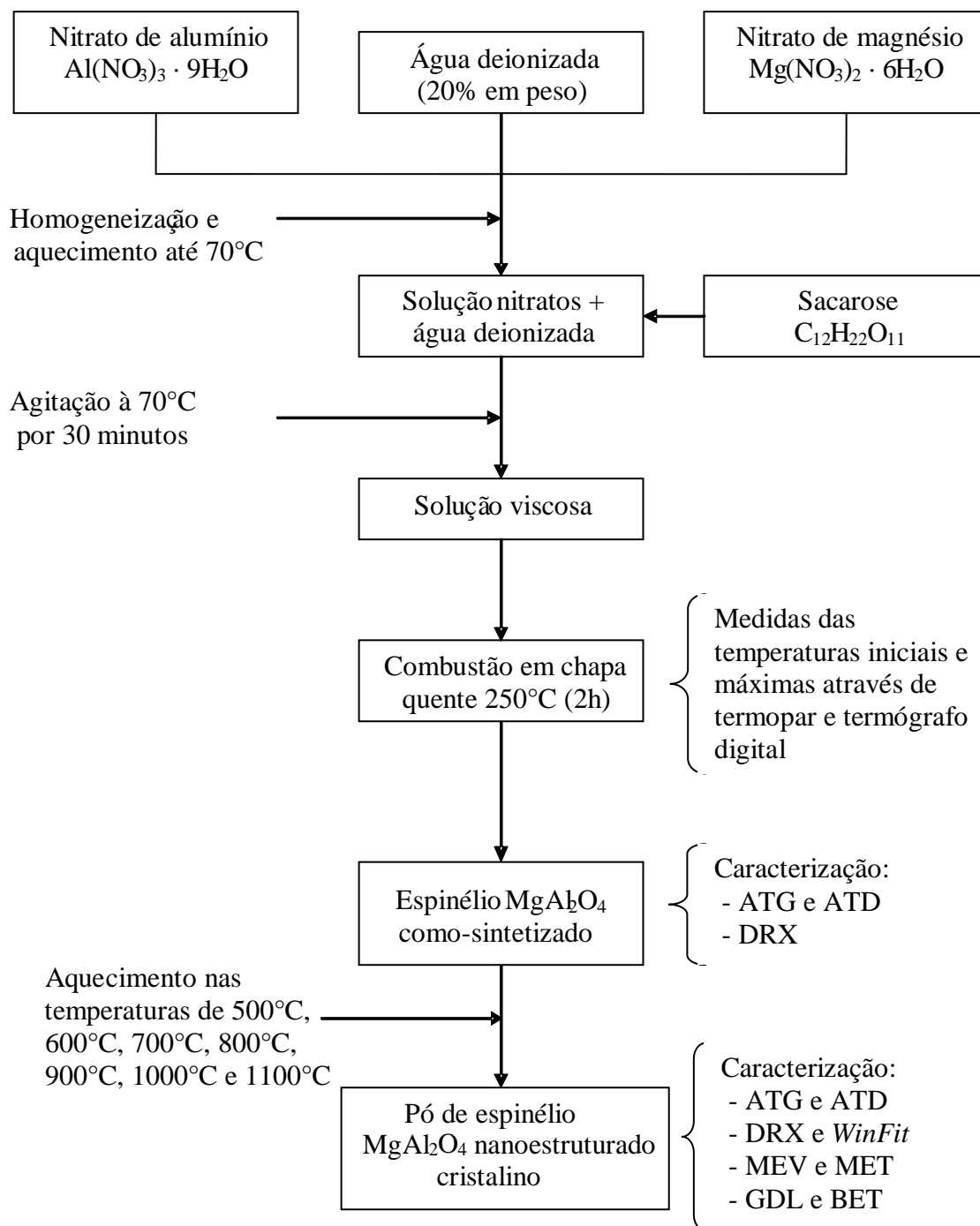


Figura 5.1 - Fluxograma de obtenção de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a partir de síntese por combustão em solução de sacarose-nitratos de alumínio e magnésio em água.

Neste estudo, foram variadas sistematicamente as quantidades de combustível (sacarose) utilizadas. As quantidades investigadas de sacarose foram: a estequiométrica (0,83 moles), as ricas em combustível (2,5, 1,67 e 1,25 moles) e as deficientes em combustível (0,63, 0,42 e 0,21 moles).

## 5.1. Materiais

Nitrato de alumínio nonahidratado p.a., ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de magnésio hexahidratado p.a., ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), e sacarose p.a., ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), produzidos pela Vetec Química Fina Ltda. – Brasil, com purezas respectivas de 98 %, 98 % e 99,9 %, foram os precursores químicos e combustível utilizados como materiais de partida no estudo da formação de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

## 5.2. Métodos

### 5.2.1. Obtenção de Pós de Espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ por Combustão em Solução

Os precursores nitrato de alumínio nonahidratado e nitrato de magnésio hexahidratado foram misturados em um volume de 20% em peso de água deionizada. Sob agitação magnética, foram aquecidos até 70°C, quando foi adicionada a sacarose, permanecendo o sistema nesta temperatura e sob agitação magnética por 30 minutos. A mistura precursora foi colocada num recipiente de alumínio sobre uma chapa quente a 250°C e mantida por um período de 2 horas nesta temperatura. Como resultado, obteve-se um produto esponjoso, denominado de espinélio como-sintetizado.

As reações de combustão foram executadas em uma capela, devido à saída dos gases durante a combustão. As temperaturas de chama foram medidas diretamente através de um termopar tipo K ajustável e também por um termógrafo digital. O tratamento térmico subsequentemente à combustão consistiu no aquecimento dos pós como-sintetizados em forno elétrico tipo mufla (modelo KK260 (SO1060) do fabricante Linn Elektro Therm GmbH) nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, e seis horas de patamar.

A temperatura durante o processo de síntese por combustão em solução foi determinada a partir da radiação infravermelha emitida pelos pós sintetizados. As leituras de temperatura foram adquiridas através de um termógrafo digital (câmera de infra-vermelho), marca Sat Infrared, modelo SAT-HY 6800, do fabricante Guangzhou Sat Infrared Technology

CO., LTD. A emissividade ( $\epsilon$ ), como a razão da radiação emitida pelo objeto e a radiação emitida pelo corpo negro na mesma temperatura do objeto, foi fixada em 0,9, a partir da calibração da temperatura do termógrafo com a temperatura de um termopar tipo K, já que o alvo de medição estava localizado na frente de combustão.

## 5.2.2. Caracterização dos Pós Obtidos

### 5.2.2.1. Granulometria

A distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas do pó sintetizado foi determinada com um analisador de tamanho de partícula por difração de laser, fabricado pela Cilas (modelo 1180). A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500  $\mu\text{m}$ . As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas à agitação por ultra-som durante 180 segundos para desaglomeração.

### 5.2.2.2. Fases e Tamanho de Cristalito

A determinação das fases cristalográficas e dos tamanhos de cristalitos por difração de raios X (DRX) empregou um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados via radiação Cu- $K_{\alpha}$  a um passo de  $0,05^{\circ}$  e tempo por passo de 1 segundo, a fim de determinar as fases presentes nas amostras. Após, utilizou-se um passo de  $0,01^{\circ}$  e tempo por passo de 3,6 segundos nas amostras cristalinas para posterior deconvolução dos picos.

A largura integral dos picos, denominada  $\beta$ , foi determinada através do programa *WinFit* (versão 1.2.1). O programa elimina a contribuição devido ao  $\alpha_2$  no momento do *fitting*, utilizando a posição e o formato da componente  $\alpha_1$  para realizar os cálculos da posição e intensidade do  $\alpha_2$ . Para cada amostra, os picos analisados foram plotados como  $(\beta \cos \theta)$  versus  $\sin \theta$ . Quando plotados desta forma, todos os pontos localizam-se ao longo de uma reta, sendo que a inclinação desta reta fornece informações sobre a distorção de rede (EKSTRÖM *et al.*, 1985). O coeficiente linear desta reta com o eixo  $(\beta \cos \theta)$  fornece a medida do tamanho de cristalito.

Como padrão de linha pura (material que não apresenta contribuição para o alargamento dos picos de difração devido ao pequeno tamanho de cristalito e microdeformação de rede) foi empregado uma amostra de silício de alta pureza, calibrado de

forma a obter o mesmo alargamento de pico do padrão  $\text{LaB}_6$  do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Foram obtidos picos extremamente finos e bem definidos para estas amostras.

#### **5.2.2.3. Morfologia, Tamanho de Partícula e Cristalito por Microscopia Eletrônica**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi empregado para se verificar os aspectos morfológicos das amostras, que foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, fixadas com uma cola adesiva em um porta-amostras. Posteriormente, foram realizados revestimentos das amostras com ouro (*sputtering*). Micrografias de MEV foram registradas a partir de um equipamento Jeol (modelo JSM – 5800).

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi empregado para o estudo da morfologia, tamanho de partícula e de cristalito. As amostras foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, diluídas em solução com álcool isopropílico, sob ultra-som e então depositados em uma grade de cobre/grafite. O equipamento utilizado foi o Jeol (modelo JEM – 2010).

#### **5.2.2.4. Área Superficial**

A área superficial dos pós de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sintetizados foi determinada a partir de isotermas de adsorção (BRANAUER, EMMETT e TELLER, 1938). O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1200). Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido ( $\text{m}^2$ ), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) (WEBB e ORR, 1997).

#### **5.2.2.5. Análises Termogravimétricas e Termodiferenciais**

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (após combustão) e dos pós sintetizados finais (após calcinação) foram realizadas com um analisador térmico Harrop (modelo STA 736) a uma taxa de aquecimento de 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  ao ar a uma vazão de 10 L/min, usando alumina- $\alpha$  de alta pureza como material de referência.



## 6. CÁLCULO TERMODINÂMICO

---

O modelamento termodinâmico das reações envolvidas na síntese por combustão em solução, tendo como precursores sacarose, nitrato de alumínio e nitrato de magnésio em água, partiu das seguintes considerações:

i) as reações redox são, em geral, de natureza exotérmica e freqüentemente levam à explosão se não controladas devidamente. A combustão da mistura dos nitratos de alumínio e magnésio com sacarose parece sofrer uma auto-propagação, sendo a reação exotérmica gerada não explosiva.

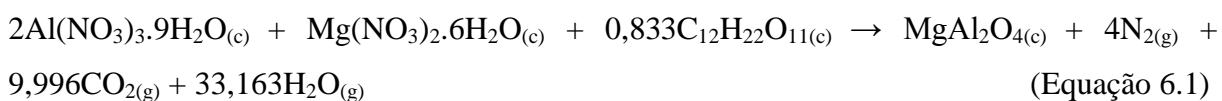
ii) a mistura estequiométrica do combustível (sacarose) e dos oxidantes (nitrato de alumínio e nitrato de magnésio) é tal que as quantidades de oxidantes presentes são teoricamente ajustadas para a ocorrência da oxidação completa (GANESH *et al.*, 2002a).

iii) a composição inicial da solução contendo os nitratos de alumínio e magnésio e a sacarose foi derivada do total das valências usando os conceitos da química propelente (GANESH *et al.*, 2002a). O alumínio, o magnésio, o carbono, e o hidrogênio foram considerados como elementos redutores, os quais apresentaram as seguintes valências correspondentes de +3, +2, +4, e +1. O oxigênio foi considerado como um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio foi considerado de valência 0. Assim, o total das valências calculadas do nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e da sacarose pela soma aritmética das valências de oxidação e redução foi de -15, -10, e +48, respectivamente.

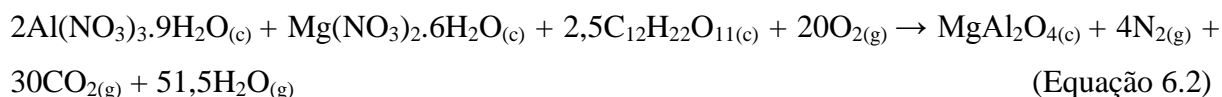
iv) usando os precursores metálicos numa razão molar de 1:2, a composição estequiométrica da mistura redox demanda que  $1(-10) + 2(-15) + n(48) = 0$ , ou  $n = 0,833$  moles. Então, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:2:0,833.

As reações de combustão estudadas são representadas, respectivamente, por:

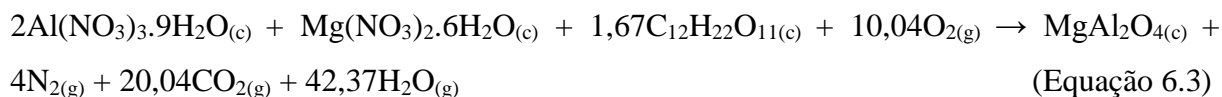
Estequiométrica ( $n = 0,833$  moles)



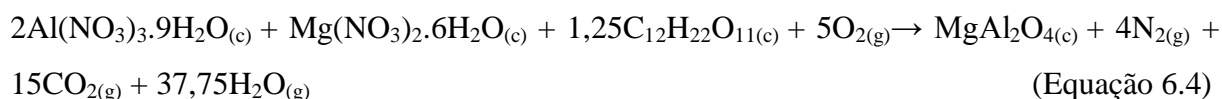
Rica em combustível (+ 200 %) ( $n = 2,5$  moles)



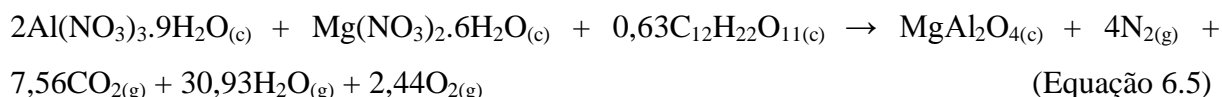
Rica em combustível (+ 100 %) (n = 1,67 moles)



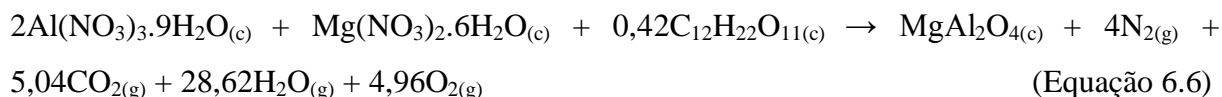
Rica em combustível (+ 50 %) (n = 1,25 moles)



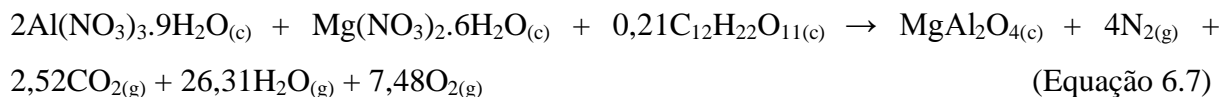
Deficiente em combustível (- 25 %) (n = 0,63 moles)



Deficiente em combustível (- 50 %) (n = 0,42 moles)



Deficiente em combustível (- 75 %) (n = 0,21 moles)



Os dados termodinâmicos considerados, obtidos da literatura (PERRY e CHILTON, 1975; DEAN, 1979) para os reagentes e produtos, são apresentados na Tabela 6.1.

Expressando a entalpia de combustão como:

$$\Delta H^0 = \left( \sum n \Delta H_p^0 \right) - \left( \sum n \Delta H_r^0 \right)$$

(Equação 6.8)

e

$$\Delta H^0 = \int_{T_0}^T \left( \sum n C_p \right) dT \quad \text{ou} \quad T = T_0 + \frac{\Delta H_r^0 - \Delta H_p^0}{C_p}$$

(Equação 6.9 e 6.10)

onde  $n$  é o número de moles  $\Delta H_r^0$  e  $\Delta H_p^0$  são as entalpias de formação dos reagentes e dos produtos, respectivamente;  $T$  é a temperatura de chama adiabática e  $T_0$  é 298 K, e  $C_p$  é a capacidade calorífica dos produtos a pressão constante.

Assim, empregando-se os dados termodinâmicos da Tabela 6.1, podem ser calculadas a entalpia de combustão e a temperatura de chama adiabática em função da razão molar sacarose-nitratos, conforme Tabela 6.2.

Tabela 6.1 - Dados termodinâmicos relevantes (PERRY e CHILTON, 1975; DEAN, 1979).

Composto <sup>a</sup>	$\Delta H_f^0$ (25°C), kcal mol <sup>-1</sup>	$C_p$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O (c)	- 897,57	-
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (c)	- 622,21	-
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (c)	- 530,02	-
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (c)	- 547,38	1,90613
H <sub>2</sub> O (g)	- 57,796	7,20 + 0,0036T
CO <sub>2</sub> (g)	- 94,051	10,34 + 0,00274T
N <sub>2</sub> (g)	0	6,50 + 0,0010T
O <sub>2</sub> (g)	0	5,92 + 0,00367T

<sup>a</sup>(c) = cristalino, (g) = gás. T = Temperatura absoluta.

A temperatura de chama adiabática,  $T$  da reação, por sua vez, é influenciada pelo tipo de combustível, razão combustível-oxidantes, e pela quantidade de água remanescente na solução precursora no momento da temperatura de ignição (KINGSLEY e PEDERSON, 1993). A temperatura de chama pode ser aumentada com o aumento da razão molar combustível/oxidantes. Souza *et al.* (1999) calcularam as temperaturas de chama adiabática, no caso da síntese por combustão via uréia-nitrato, para a obtenção de ZnO. Purohit *et al.*

(2001) também calcularam as temperaturas de chama adiabática envolvendo a síntese por combustão de  $\text{CeO}_2$  para a razão molar glicina-nitrato.

Tabela 6.2 - Efeito da razão molar sacarose-nitratos na temperatura de chama adiabática e no número total de moles gasosos expelidos.

Número de moles de combustível (sacarose)	Temperatura de chama adiabática calculada (°C)	Número total de moles gasosos
0,21	180,67	40,31
0,42	316,66	42,62
0,63	452,64	44,93
0,833	584,10	47,159
1,25	854,14	56,75
1,67	1126,12	66,41
2,5	1663,60	85,5

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam as curvas de ATD e ATG dos nitratos de alumínio e magnésio. Nem todas as temperaturas de chama adiabática calculadas para as reações de síntese por combustão são maiores do que as temperaturas de decomposição do  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e do  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

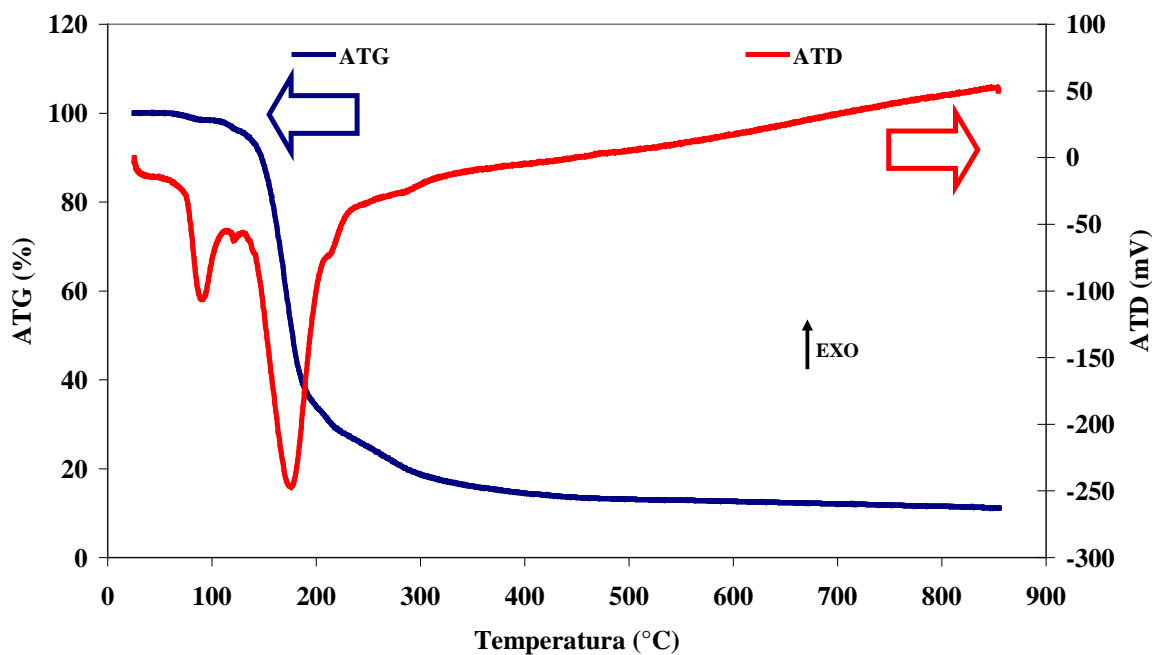


Figura 6.1 – Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do nitrato de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) empregado como precursor de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

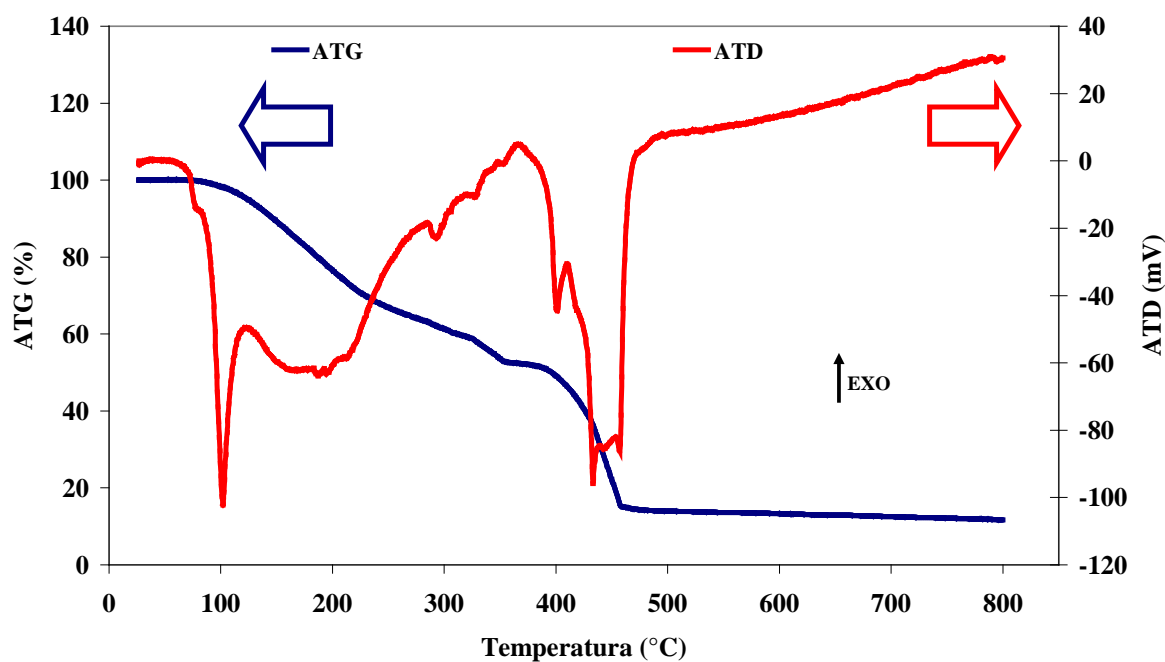


Figura 6.2 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) empregado como precursor de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

As análises termodiferenciais e termogravimétricas (ATD-ATG) ao ar, sob uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  indicaram que os precursores do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , nitrato de alumínio e nitrato de magnésio, foram decompostos endotermicamente com picos agudos a  $90^\circ\text{C}$  e  $176^\circ\text{C}$  para o nitrato de alumínio, e  $100^\circ\text{C}$  e  $433^\circ\text{C}$  para o nitrato de magnésio. Assim, para as reações de combustão com deficiência de combustível, 0,63 moles (-25%), 0,42 moles (-50%) e 0,21 moles (-75%), as temperaturas de chama adiabáticas calculadas foram menores do que as temperaturas de decomposição dos nitratos durante a combustão, conforme a Tabela 6.2.

A variação da entalpia e da temperatura de chama adiabática com a quantidade molar de sacarose pode ser verificada nas Figuras 6.3 e 6.4. Como esperado, os valores aumentam substancialmente com o aumento do combustível usado durante a combustão.

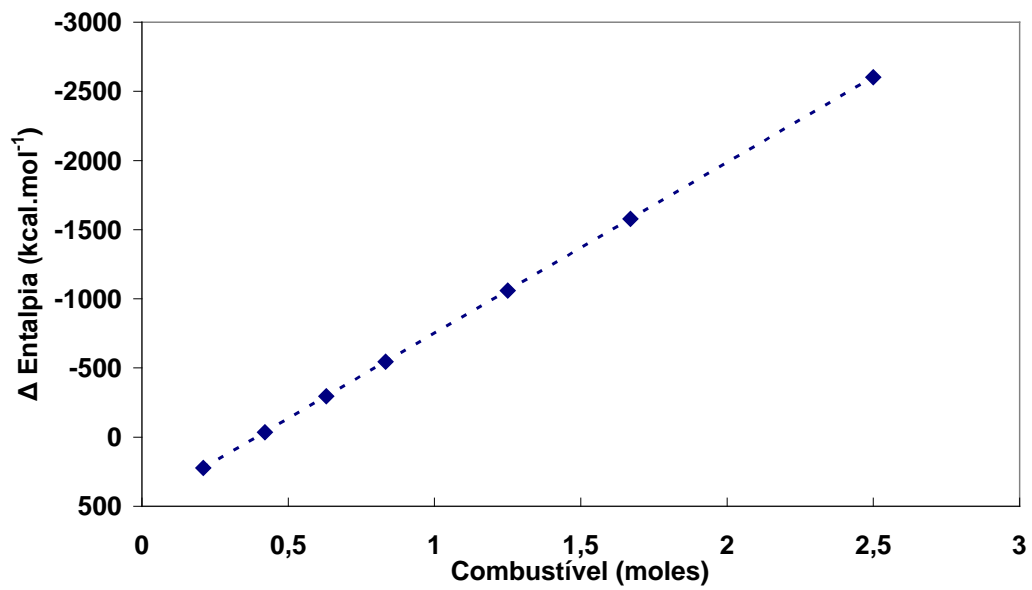


Figura 6.3 - Variação da entalpia em função da quantidade em moles de sacarose na reação de combustão nitrato de alumínio e nitrato de magnésio e sacarose.

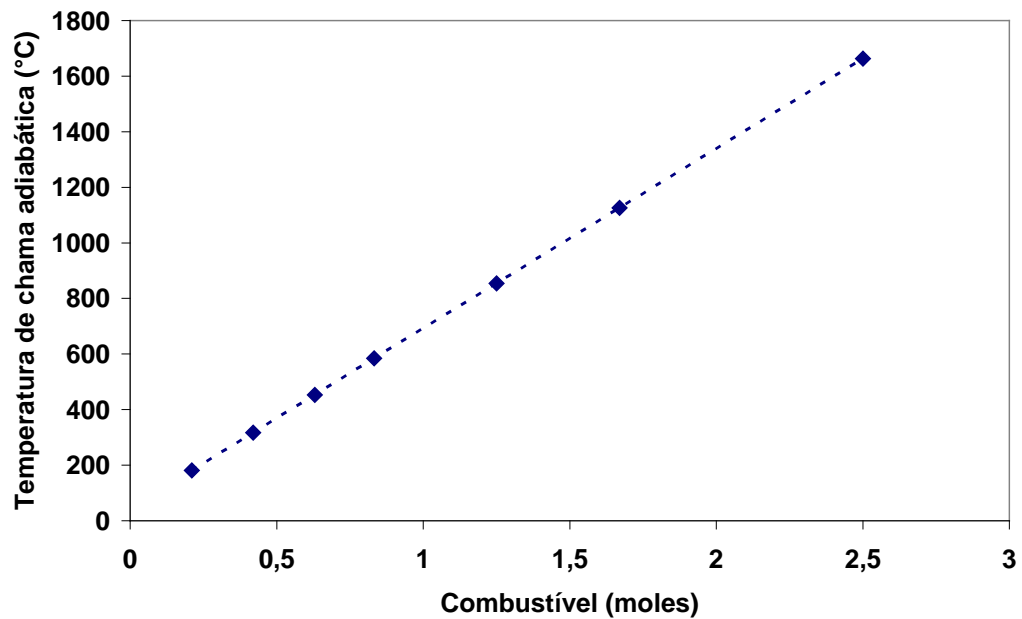









Figura 6.4 - Variação da temperatura de chama adiabática calculada em função da quantidade em moles de sacarose na reação de combustão nitrato de alumínio e nitrato de magnésio e sacarose.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 7.1 apresenta as características termodinâmicas da reação de combustão medidas para diferentes quantidades molares de sacarose empregadas na síntese de  $MgAl_2O_4$  por combustão em solução. Na mesma Tabela 7.1, incluiu-se uma foto do pó como-sintetizado, podendo-se observar que a cor deste variou de acordo com a quantidade molar de combustível utilizado no processo. A presença de tons marrons é atribuída à permanência de resíduo de carbono oriundo da sacarose, resultado de uma quantidade insuficiente de precursor químico oxidante na reação.

Tabela 7.1 - Características termodinâmicas da reação de combustão e cor dos produtos obtidos, para diferentes quantidades molares de sacarose.

Quantidade molar de sacarose	Temperatura de início da reação na solução* (°C)	Temperatura média máxima na solução* (°C)	Temperatura de chama adiabática calculada (°C)	Cor do pó como-sintetizado
0,21	60 (± 0,3)	71(± 0,4)	180,67	
0,42	66 (± 0,3)	82 (± 0,3)	316,66	
0,63	76 (± 0,5)	94 (± 0,5)	452,64	
0,833	80 (± 0,4)	136 (± 0,6)	584,10	
1,25	92 (± 0,6)	182 (± 0,6)	854,14	
1,67	108 (± 0,5)	208 (± 0,8)	1126,12	
2,5	115 (± 0,6)	220 (± 1,1)	1663,60	

\*Médias das medições realizadas com termopar tipo K e termógrafo digital.

Pode-se observar também que as temperaturas de chama medidas foram consideravelmente menores do que os valores calculados pelo equacionamento termodinâmico (Tabela 6.2), principalmente para as temperaturas mais elevadas. Isso ocorreu, possivelmente, como resultados dos fenômenos de perdas radiativas, combustão incompleta, aquecimento do ar e geração de gases que dissipam o calor. Os valores obtidos com o termopar e o termógrafo para a temperatura de ignição mostraram-se similares entre si.

Também a permanência de água na solução na temperatura de auto-ignição da reação pode também ter influenciado fortemente a temperatura de chama, conforme Chick *et al.* (1990). A água consumira calor gerado na reação para seu aquecimento e na sua conversão a vapor. Civera *et al.* (2003) acreditam que os precursores químicos que sofrem ignição a baixas temperaturas estão mais propícios a esse tipo de fenômeno.

A natureza auto-sustentável da combustão pode ser esclarecida a partir da combinação de reagentes químicos que contêm fortes oxidantes, nitrato de alumínio e nitrato de magnésio, e como combustível, sacarose. Esta mistura precursora, após desidratação térmica, causa decomposição dos nitratos, gerando óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), de coloração marrom típica. Os gases  $\text{NO}_x$  reagem com o combustível gerando calor e mais gases. A fase gasosa exotérmica de oxi-redução aumenta imediatamente a temperatura da mistura viscosa intacta, na proximidade da zona de combustão. O processo ocorre rapidamente e se sustenta até toda a zona intacta ser consumida pela frente de combustão. No entanto, a grande geração de gases das reações com excesso de combustível ajuda a dissipar o calor, diminuindo a temperatura.

## 7.1. Formação da Fase Espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

As análises por DRX dos pós como-sintetizados de espinélios obtidos pelas reações implícitas na Tabela 7.1 não indicaram a formação *in situ* de fase cristalina espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e sim uma fase amorfa preponderante. Com base nas curvas das análises termogravimétricas e termodiferenciais em função das quantidades de combustível empregado, buscou-se subsídio para a calcinação dos pós obtidos.

A Figura 7.1 apresenta as curvas termogravimétricas dos pós como-sintetizados pelas quais pode-se observar que a perda de massa associada aos produtos da reação de combustão encerra-se para temperaturas um pouco abaixo de  $600^\circ\text{C}$ . Após  $600^\circ\text{C}$ , nenhuma mudança apreciável foi verificada na quantidade de pós de espinélio produzida para qualquer uma das



sete razões combustível-oxidante. A perda de massa após aquecimento a 900°C durante 6 horas é dada pela Tabela 7.2.

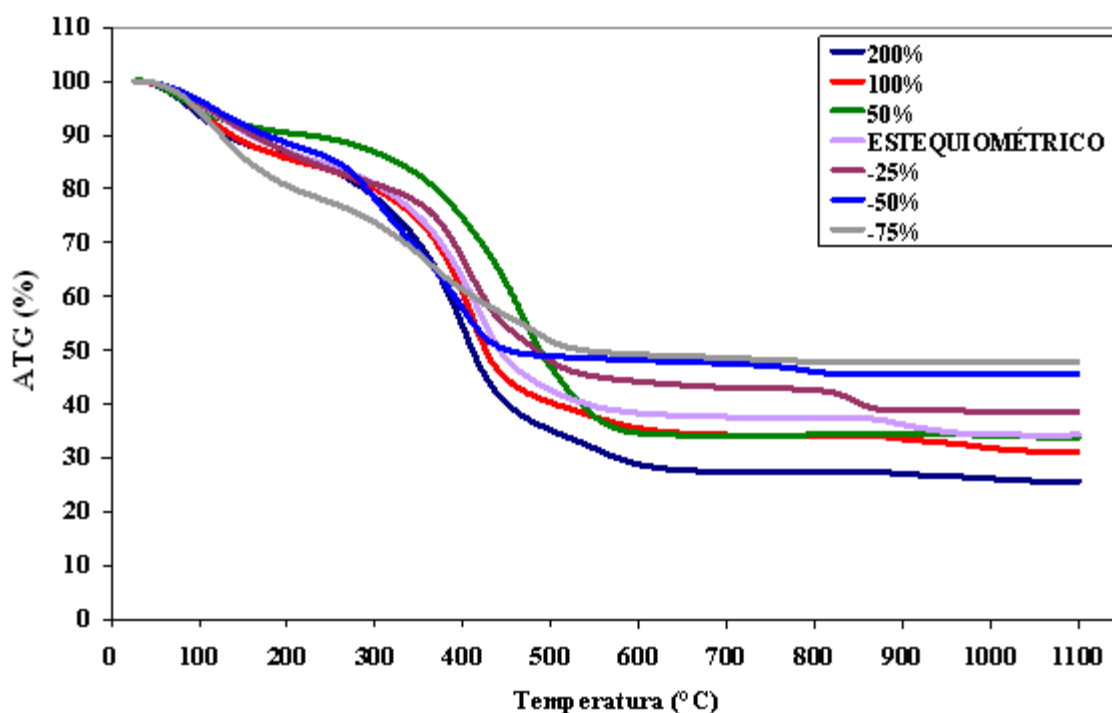


Figura 7.1 - Análises termogravimétricas (ATG) dos pós como-sintetizados (espinélio  $MgAl_2O_4$  amorfos) em função das quantidades de combustível.

Tabela 7.2 - Perdas ao fogo dos pós após calcinação a 900°C por 6 horas em função da quantidade de combustível.

Quantidade de combustível (moles)	Perda ao fogo após calcinação a 900°C / 6 horas (%)
2,50 (+ 200 %)	81,63
1,67 (+ 100 %)	72,07
1,25 (+ 50 %)	68,99
0,83 (estequiométrico)	66,11
0,63 (- 25 %)	56,42
0,42 (- 50 %)	51,25
0,21 (- 75 %)	44,86

A Figura 7.2 apresenta as análises termodiferencias dos pós como-sintetizados em função da quantidade de combustível empregada na reação. É possível constatar que quanto maior a quantidade de combustível, maiores são os picos atingidos. Os pós obtidos com deficiência de combustível (-25% (0,63 moles), -50% (0,42 moles) e -75% (0,21 moles))

apresentaram os picos referentes às decomposições dos nitratos de baixa intensidade, sugerindo a não-formação de espinélios. Isso pode ser imputado às baixas temperaturas de chama, como previsto pelo equacionamento termodinâmico. Assim, o calor da frente de chama é insuficiente para que os oxidantes se decomponham e formem o espinélio na fase amorfa, levando à formação da fase cristalina de espinélio somente a 800°C, como será comprovado pelos difratogramas posteriores.

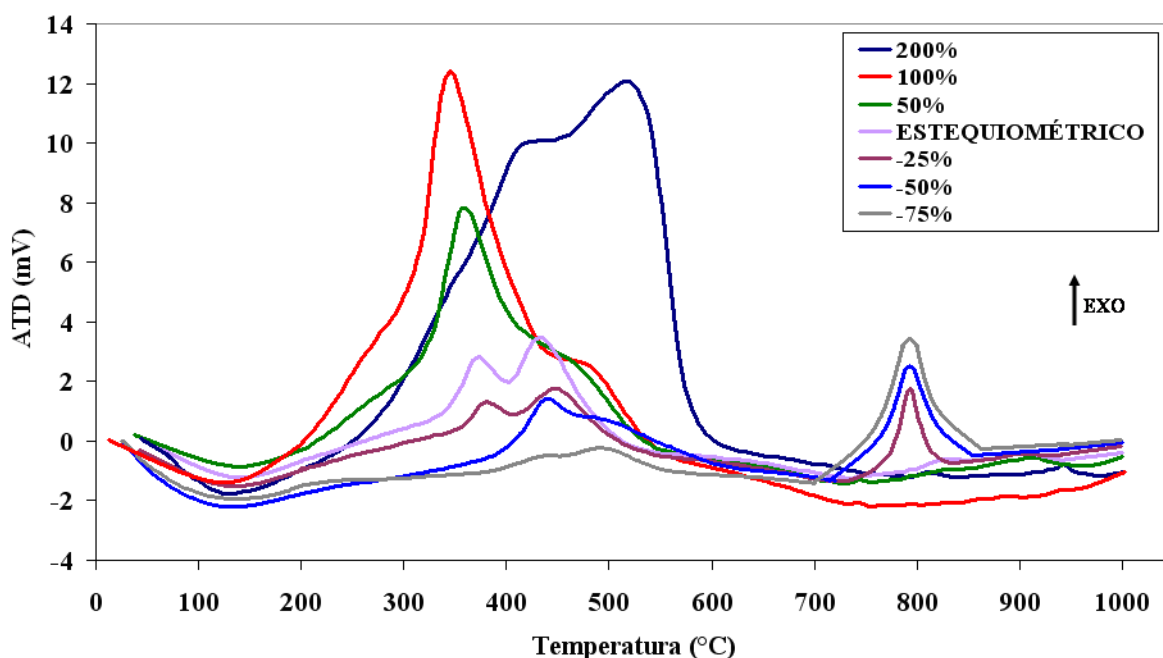


Figura 7.2 - Análises termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (espinélios  $MgAl_2O_4$  amorfos) em função das quantidades de combustível.

A Figura 7.3 apresenta as curvas de termogravimétricas e termodiferenciais típicas obtidas para o pó como-sintetizado com a razão oxidantes-combustível estequiométrica (0,83 moles de sacarose). A análise de termogravimétrica constatou uma expressiva perda de massa, cerca de 59% do peso, verificada entre a temperatura de 200°C até 550°C, possivelmente, devido à queima de material orgânico do resíduo de combustão. Essa hipótese é suportada pelos dois picos exotérmicos na mesma faixa de temperatura, observável na curva de ATD da Figura 7.3.

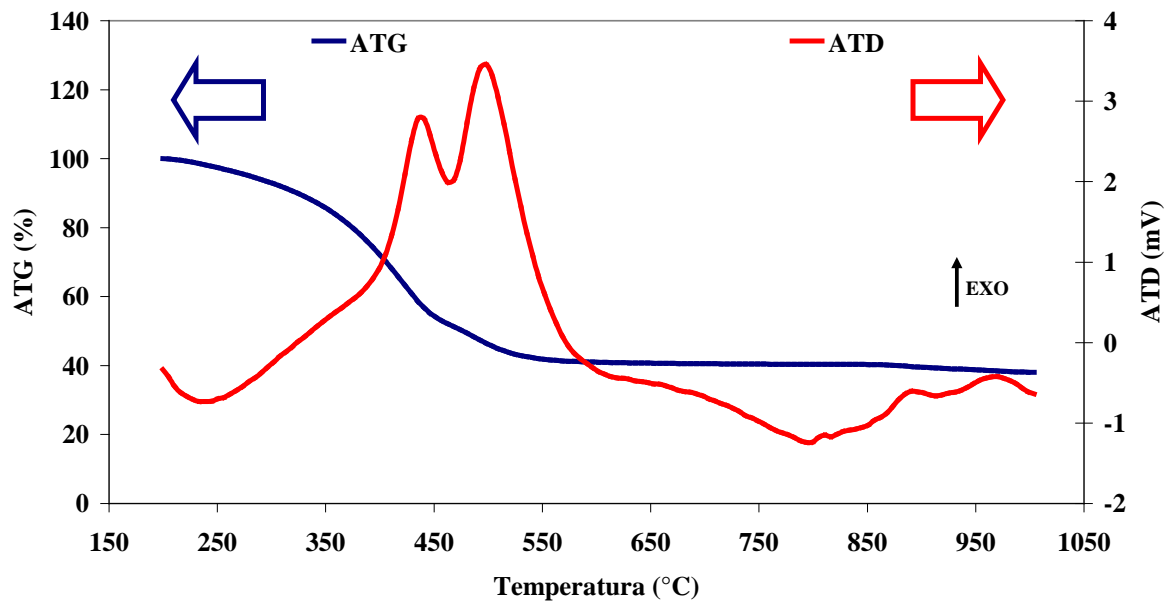


Figura 7.3 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) simultânea do pó de espinélio  $MgAl_2O_4$ , como-sintetizado por combustão com a razão estequiométrica oxidantes/combustível (0,83 moles).

A curva de termodiferencial apresenta dois picos exotérmicos a 440°C e a 500°C, referentes à decomposição dos nitratos de magnésio e alumínio, respectivamente. Também apresenta uma banda a partir de 800°C, possivelmente devido à presença de carbono residual após a combustão. A perda ao fogo deste material após a calcinação a 900°C por 6 horas foi de 66,11 %. As difrações de raios X dos pós como-sintetizados também confirmaram a estrutura amorfa para todas as reações investigadas. As Figuras 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9 e 7.10 apresentam os difratogramas dos pós para todas as quantidades de combustível estudadas após as queimas nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

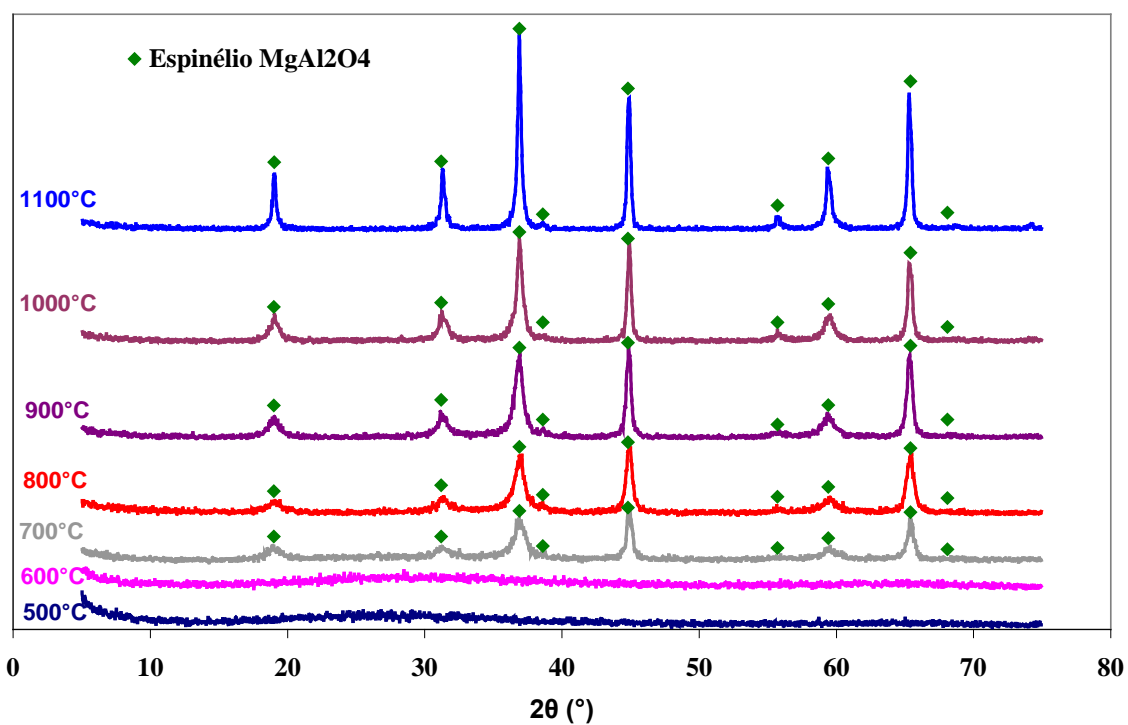


Figura 7.4 – Difratoogramas do pó de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (+ 200% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

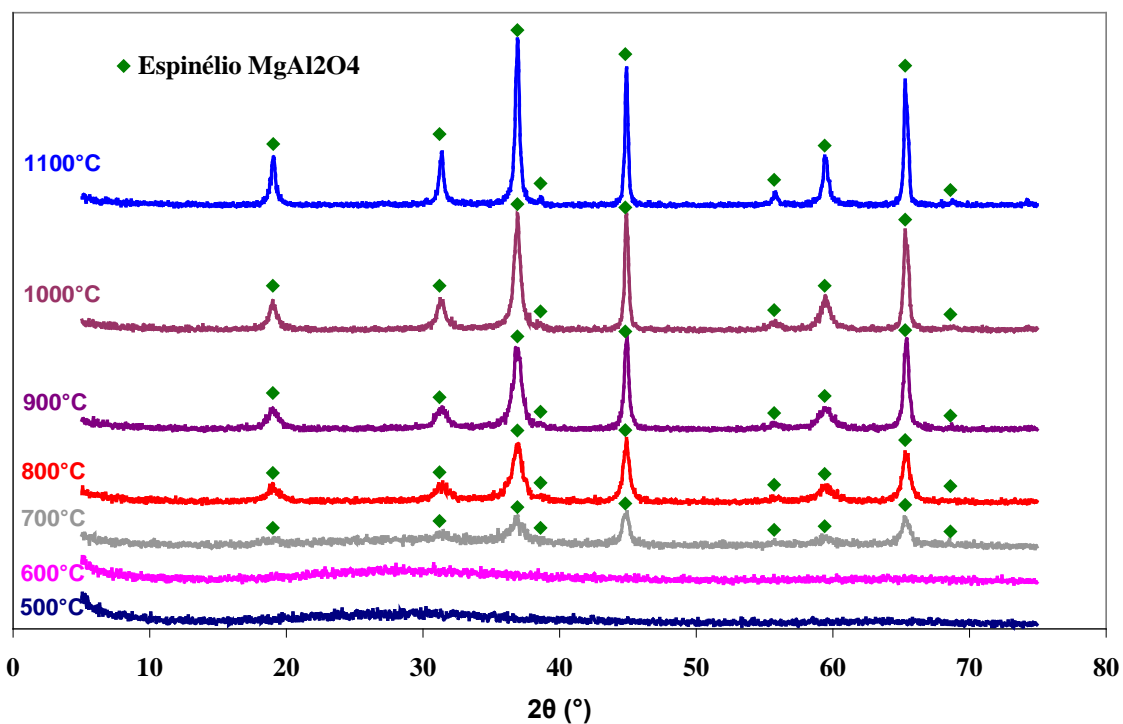


Figura 7.5 - Difratoogramas do pó de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (+ 100% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

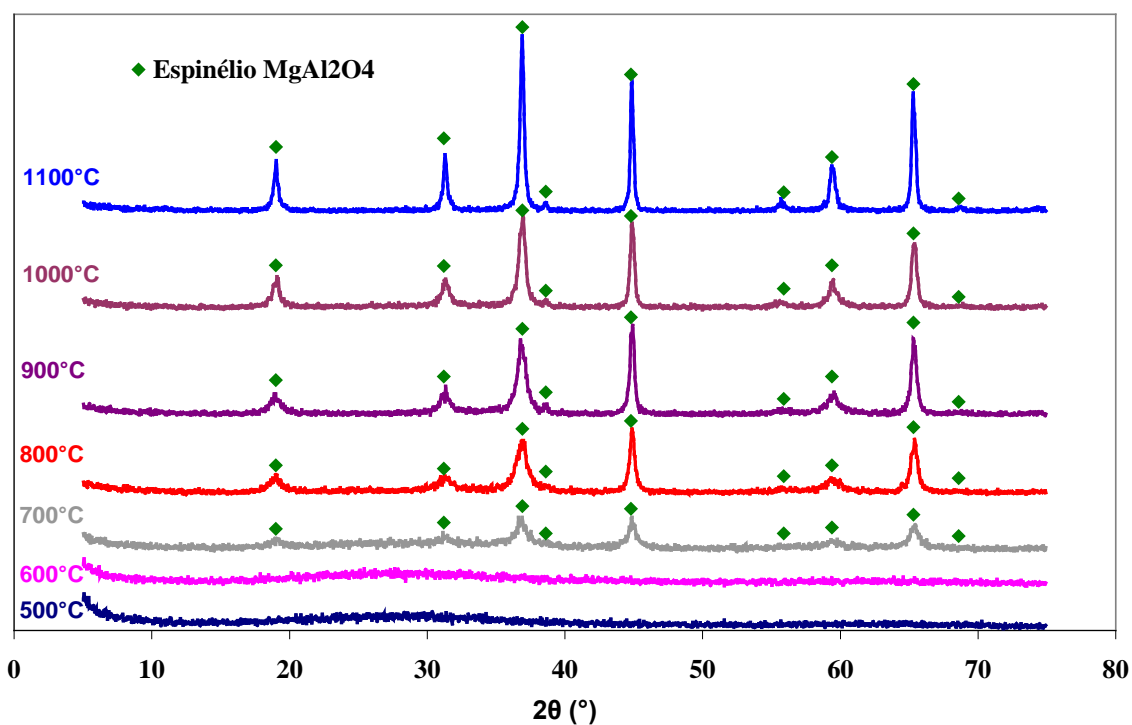


Figura 7.6 - Difratomogramas do pó de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (+ 50% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

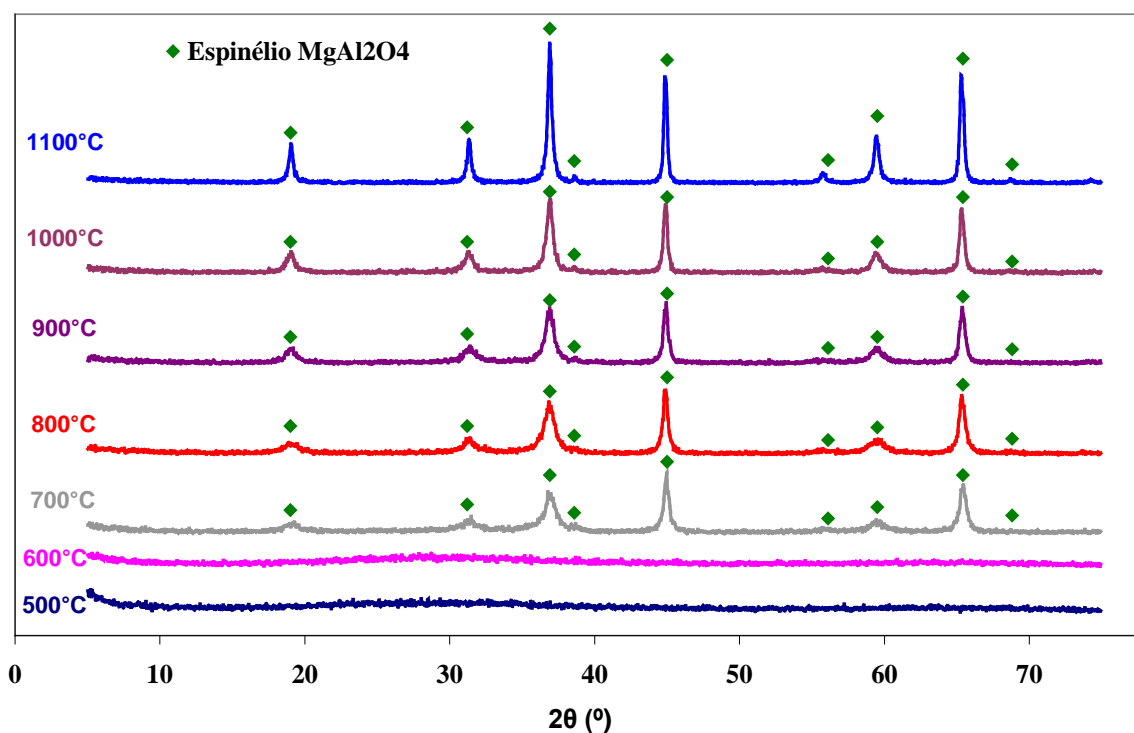


Figura 7.7 - Difratomogramas do pó de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (razão estequiométrica), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

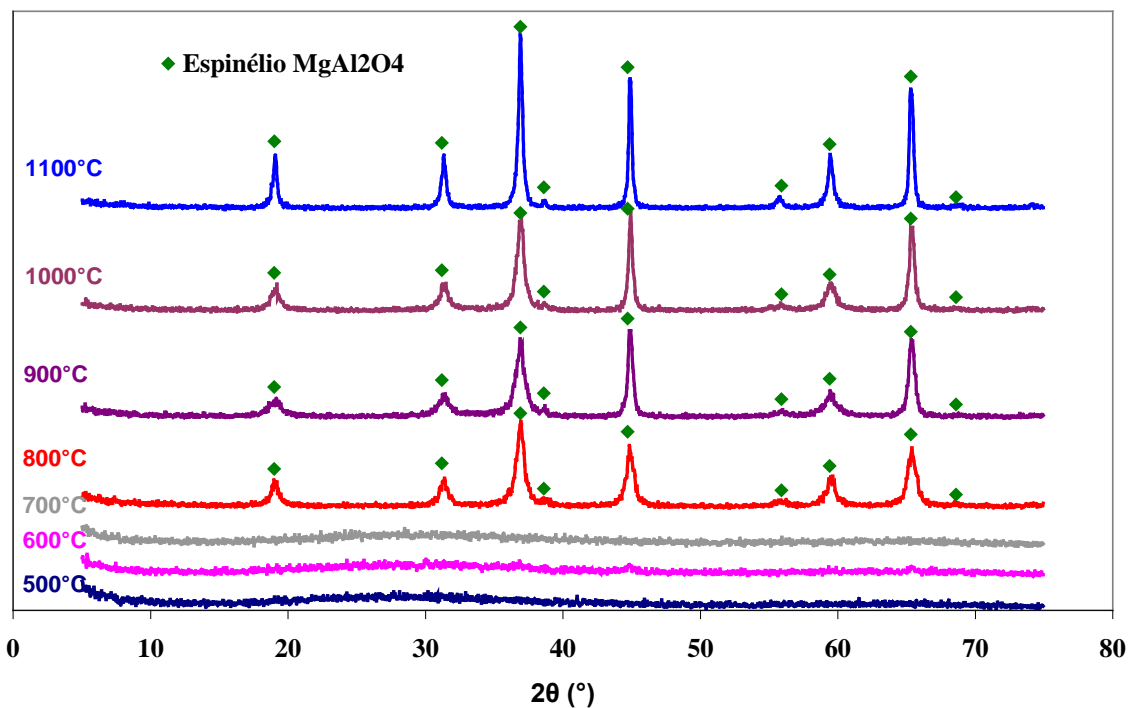


Figura 7.8 - Difratomogramas do pó de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (- 25% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

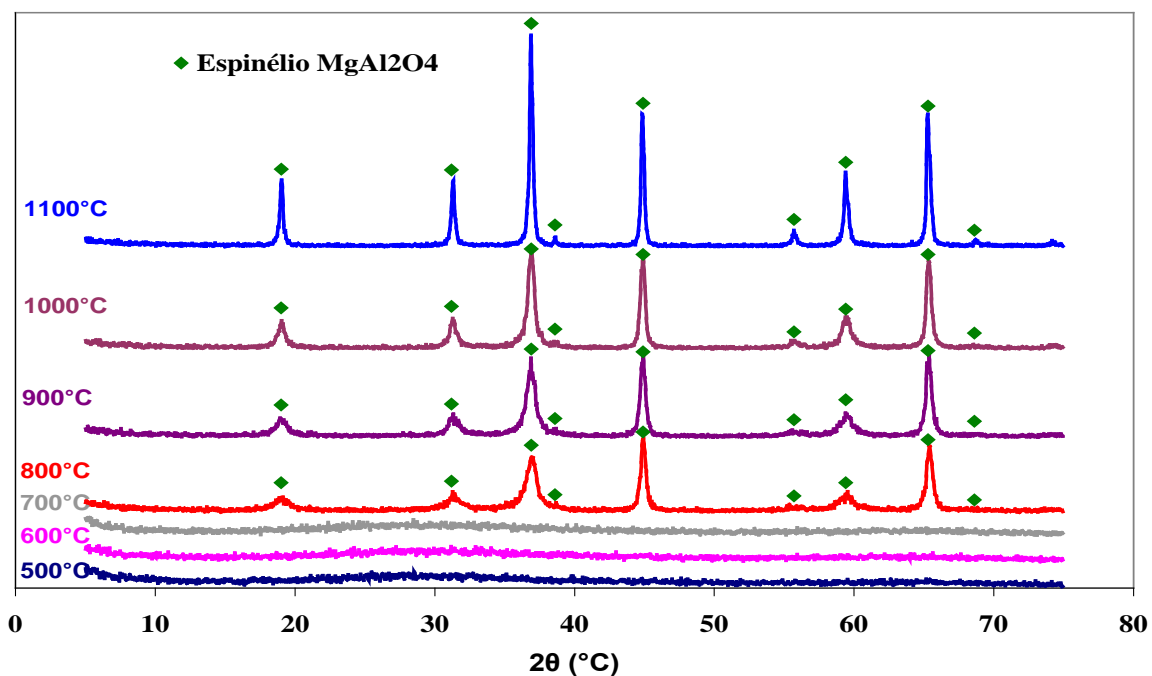


Figura 7.9 - Difratomogramas do pó de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (- 50% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

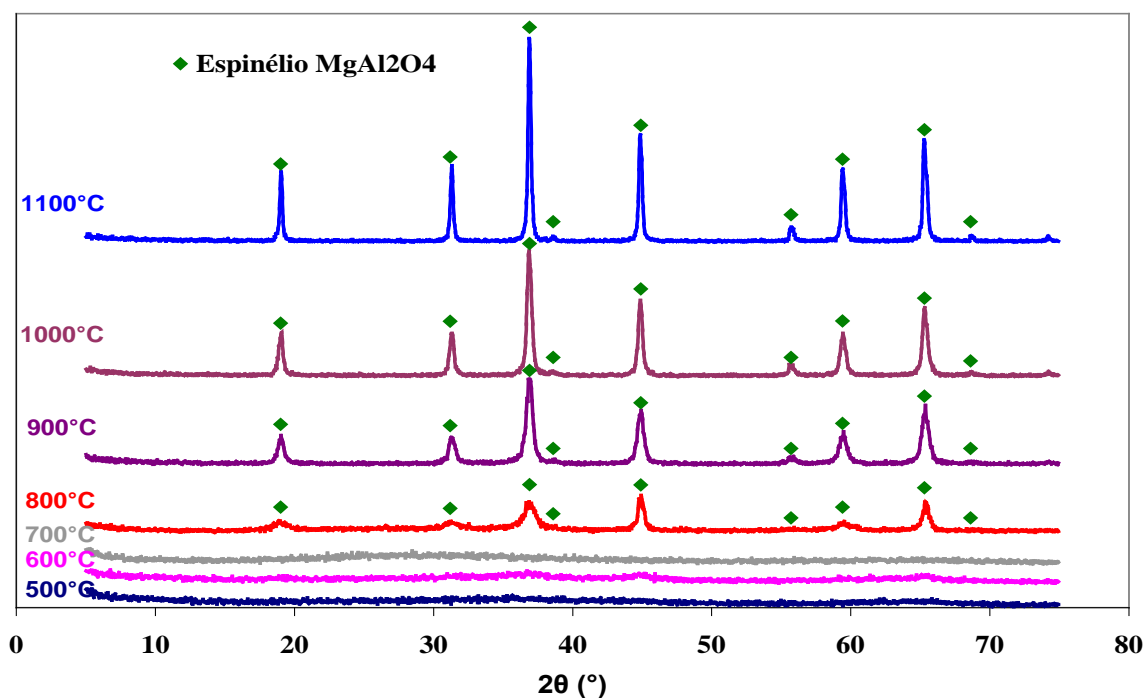


Figura 7.10 - Difratogramas do pó de espinélio  $MgAl_2O_4$  (- 75% de combustível), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

A partir das Figuras 7.4 a 7.10 pode-se inferir que as reações deficientes em combustível (- 25%, - 50% e - 75%) não apresentaram a fase cristalina do espinélio  $MgAl_2O_4$  a 700°C, conforme foi verificado nas análises térmicas diferenciais, onde para essas reações a fase cristalina somente aparece a partir de 800°C, devido à decomposição incompleta dos nitratos. As reações em excesso de combustível (+200%, +100% e +50%), além da reação estequiométrica, apresentaram a fase espinélio  $MgAl_2O_4$  cristalina a partir de 700°C, confirmando os resultados obtidos nas análises térmicas.

A Figura 7.11 faz uma comparação entre os difratogramas dos pós após tratamento térmico a 900°C, obtidos com as diferentes razões oxidantes/combustível investigadas, revelando uma similar identificação da fase espinélio  $MgAl_2O_4$  cristalino. As Figuras 7.12 e 7.13 apresentam as análises termogravimétricas e termodiferenciais dos mesmos pós.

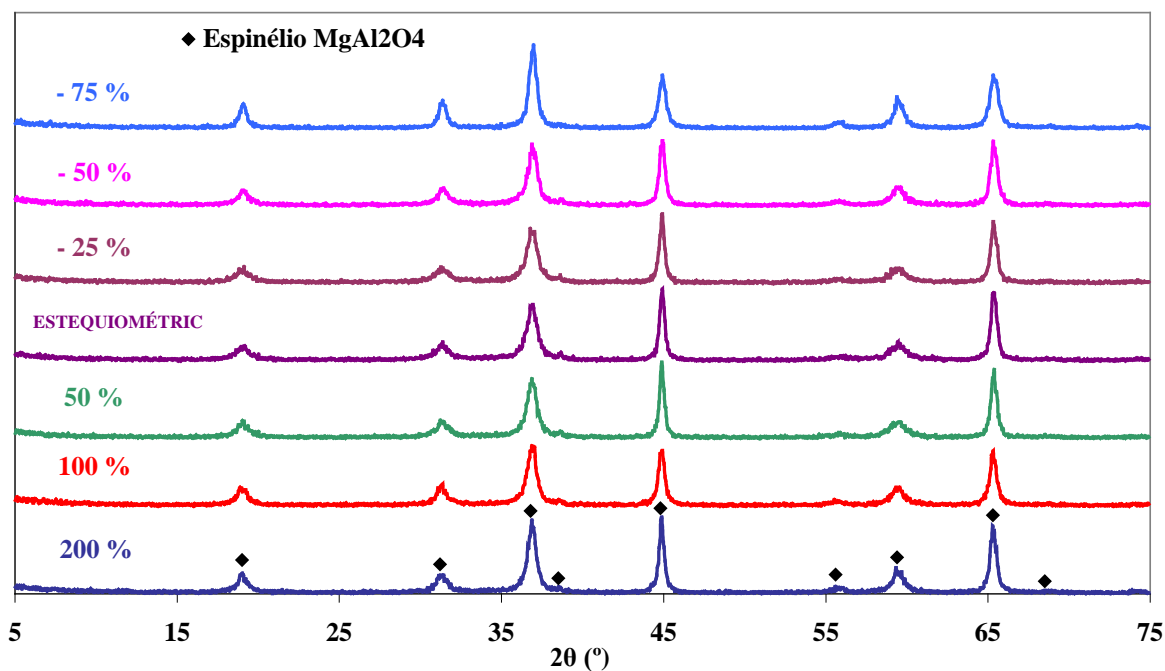


Figura 7.11 - Difractogramas do pó de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, calcinado a 900°C para todas as razões oxidantes/combustível investigadas.

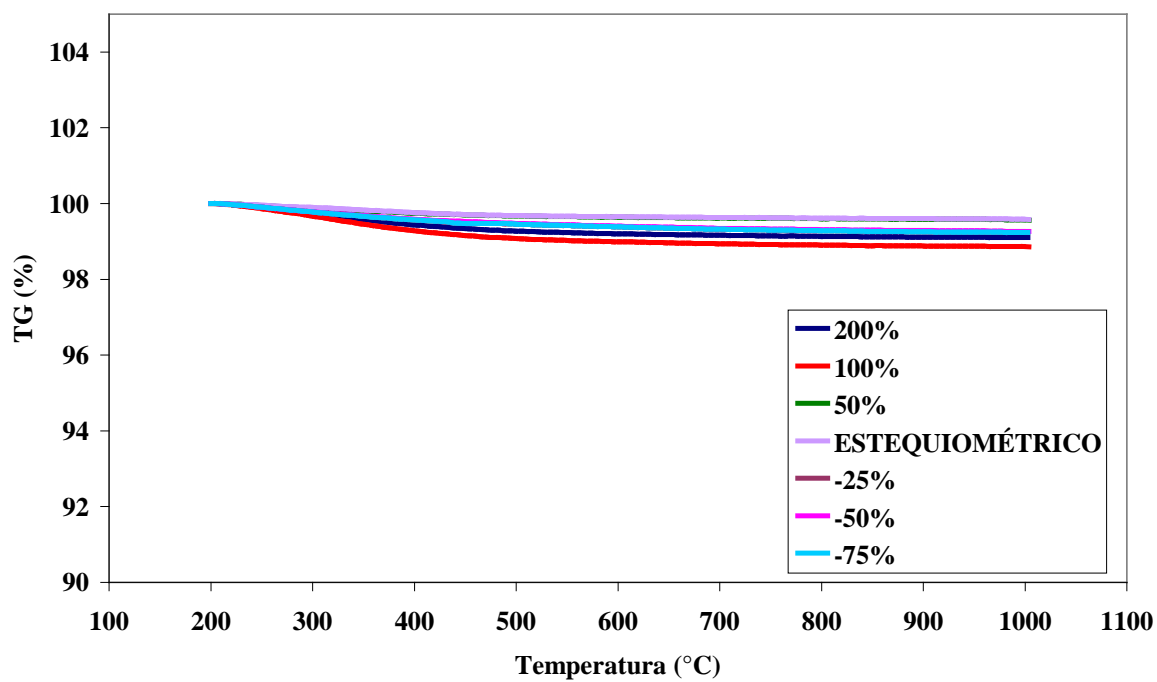


Figura 7.12 - Análise termogravimétrica (ATG) dos pós de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> após calcinação a 900°C em função da razão oxidantes/combustível investigada.



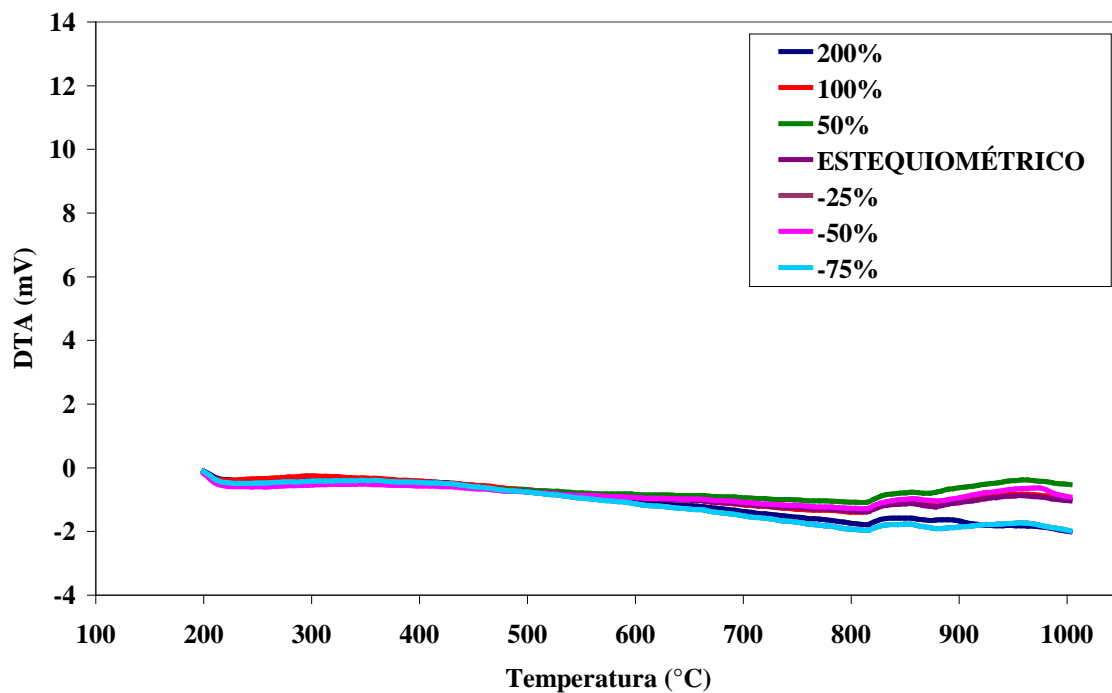


Figura 7.13 - Análise termodiferencial (ATD) dos pós de espinelho  $MgAl_2O_4$  após calcinação a  $900^\circ C$  em função da razão oxidantes/combustível investigada.

A partir da Figura 7.12, pode-se inferir que a calcinação a  $900^\circ C$  foi eficiente para todas as razões oxidantes-combustível, não havendo diferença de perda de massa significativa.

As análises termodiferenciais dos pós de espinelhos sintetizados não apresentam mais os picos de decomposições dos nitratos precursores, comprovando a eficiência da calcinação dos mesmos em relação aos nitratos. No entanto, pode-se observar que ocorreram pequenas variações nas curvas de ATD da Figura 7.13 a partir de  $800^\circ C$  para os produtos das reações investigadas, podendo esse efeito estar relacionado ao carbono residual. Isso ficou reforçado após uma nova queima para investigar as perdas ao fogo dos produtos das razões combustível-oxidantes após aquecimento nas temperaturas de  $500^\circ C$ ,  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$ ,  $900^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1100^\circ C$  e  $1200^\circ C$ , com patamar de 6 horas. Os resultados são apresentados na Figura 7.14. Verificou-se, assim, que após a queima a  $1200^\circ C$ , ainda há perda de massa em todas as amostras.

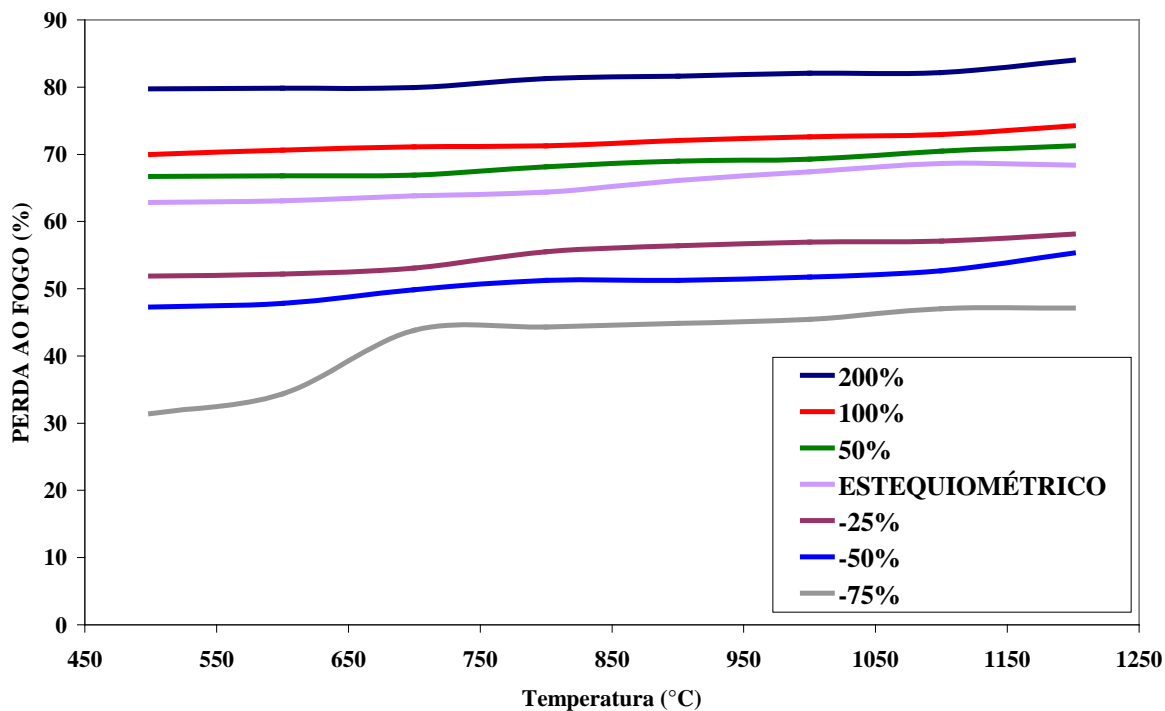


Figura 7.14 - Perdas de massa para todas as razões combustível-oxidantes nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C, com patamar de 6 horas.

## 7.2. Aglomerados, Agregados e Tamanho de Cristalito

Partículas finas, particularmente na escala nanométrica, possuem grandes áreas superficiais e freqüentemente aglomeram formando partículas secundárias, a fim de minimizar a superfície total ou a energia interfacial do sistema (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

A sinterização durante a calcinação produz partículas agregadas de forte ligação, que necessita de considerável moagem para produzir pós finos (REED, 1994).

A morfologia dos aglomerados e dos agregados de espinélio  $MgAl_2O_4$ , produzido na reação estequiométrica, obtida por MEV, é apresentada nas Figuras 7.15 e 7.16. Os agregados exibem partículas no formato de plaquetas irregulares e aglomerados entre si, com uma larga distribuição de partículas (baixa magnificação – Figura 7.15) e presença disseminada de vazios (alta magnificação – Figura 7.16). Esta morfologia é bastante representativa dos demais produtos, obtidos com diferentes proporções oxidantes/combustível (2,5; 1,67; 1,25; 0,63; 0,42; 0,21 moles), já que para todas as reações não houve diferenças significativas nas morfologias dos pós obtidos.

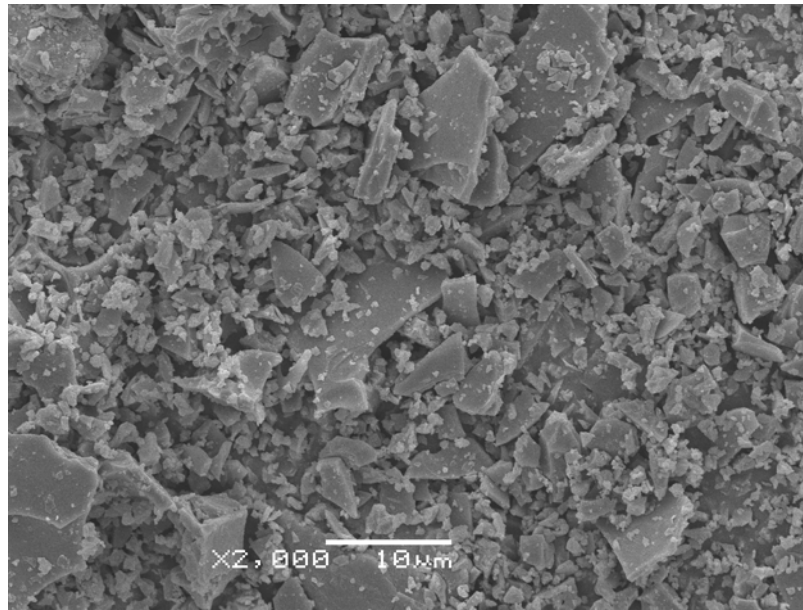


Figura 7.15 - Micrografia de MEV de pós de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível) - baixa magnificação (x 2000).

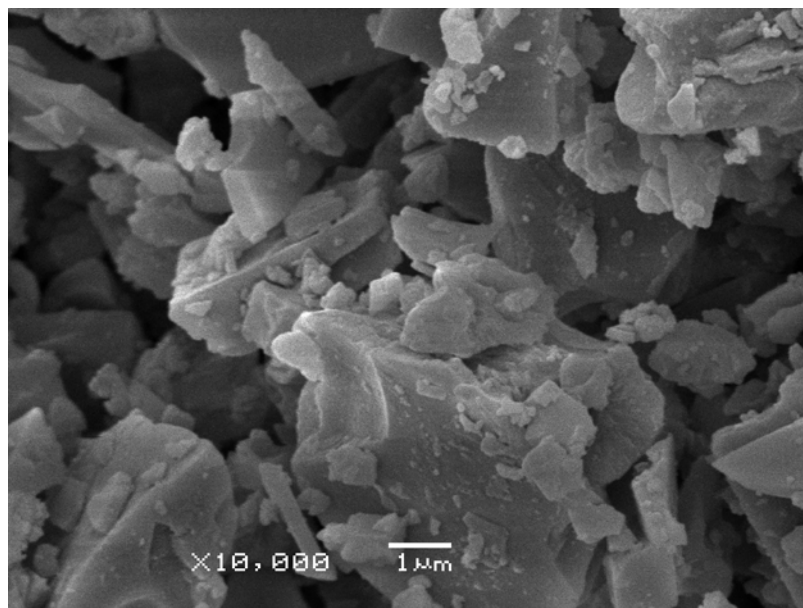


Figura 7.16 - Micrografia de MEV de pós de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível) - alta magnificação (x 10000).

Os tamanhos de cristalitos (e as deformações de rede) foram calculados após um devido *fitting*. A partir dos dados obtidos através desse ajuste matemático, foi possível

construir um gráfico com os valores de tamanho de cristalito e deformação de rede (Figura 7.17).

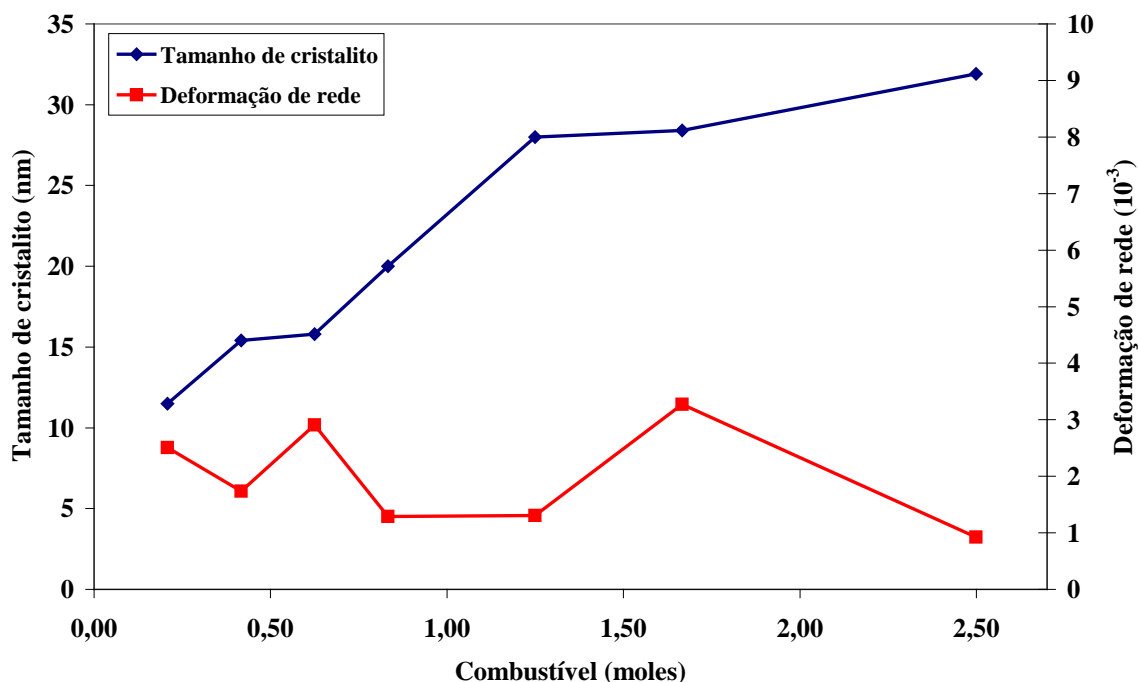


Figura 7.17 - Tamanho de cristalito e deformação de rede, calculados para os pós investigados de espinélio  $MgAl_2O_4$ , após tratamento térmico a  $900^\circ C$ , em função das quantidades de combustível na reação de combustão.

Os cristalitos de espinélio  $MgAl_2O_4$  investigados, tratados termicamente a  $900^\circ C$ , apresentaram estrutura nanométrica, em média 21,57 nm, situados entre 11,5 e 31,9 nm. Os valores individuais são apresentados na Tabela 7.3. Imprecisões relacionadas a esses valores são de difícil quantificação com a técnica de DRX empregada.

Foi constatado que o tamanho de cristalito cresce com o aumento da quantidade de combustível. Isto pode ser atribuído ao aumento na temperatura de chama, que assistiria em energia o crescimento dos cristais. O menor valor de tamanho de cristalito, 11,5 nm, foi obtido para a menor quantidade de combustível (0,21 moles), enquanto o maior valor de tamanho de cristalito, 31,9 nm, foi obtido para a maior quantidade de combustível (2,5 moles). Assim, esses resultados sugerem a dependência do tamanho de cristalito com a quantidade de combustível disponível na reação, o que está em consonância com o anteriormente relatado por Alinejad *et al.* (2007), também investigando a produção de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  via síntese por combustão.

A deformação de rede cristalina calculada para os pós investigados de espinélio  $MgAl_2O_4$  revelou um baixo índice de distorção de rede (média de  $1,99 \times 10^{-3}$ ) para os sete picos analisados. Os resultados indicariam uma relação entre as quantidades de combustíveis na reação e o alargamento dos picos observados nos difratogramas. Esse nível de distorção é desconsiderado no cálculo do tamanho de cristalito.

Tabela 7.3 - Tamanhos de cristalito e deformações de rede, calculados pela técnica de difração de raios-X, dos pós obtidos após tratamento térmico a  $900^\circ C$  para diferentes quantidades de combustível utilizadas na reação para a obtenção de  $MgAl_2O_4$ .

Quantidade de sacarose (moles)	Tamanho de cristalito (nm)	Deformação de rede
2,50	31,9	$0,925 \times 10^{-3}$
1,67	28,4	$3,27 \times 10^{-3}$
1,25	28	$1,305 \times 10^{-3}$
0,83	20,0	$1,29 \times 10^{-3}$
0,63	15,8	$2,905 \times 10^{-3}$
0,42	15,4	$1,735 \times 10^{-3}$
0,21	11,5	$2,505 \times 10^{-3}$

As partir das micrografias obtidas por MET (Figuras 7.18 e 7.19) para o pó estequiométrico (0,83 moles de combustível) foi possível confirmar, além da presença de agregados, medir os diâmetros dos cristalitos visíveis. Os resultado são apresentados na forma de um histograma (Figura 7.20), pelo qual verifica-se um tamanho médio de cristalito de 18,30 nanômetros, bem próximo aos 20 nanômetros calculados pela técnica de difração de raios-X (Tabela 7.3) .

Com as micrografias por MET, apresentadas nas Figuras 7.21 e 7.22, do pó obtido com excesso de combustível (2,5 moles de combustível – 200%) foi também estimado tamanho do cristalino, sendo os dados plotados na forma do histograma da Figura 7.23. O tamanho médio de cristalito de 28,23 nanômetros, próximo aos 31,9 nanômetros calculados pela técnica de difração de raios-X (Tabela 7.3), reforça a suposição da dependência do tamanho de cristalito com a quantidade de combustível usado na reação de combustão.

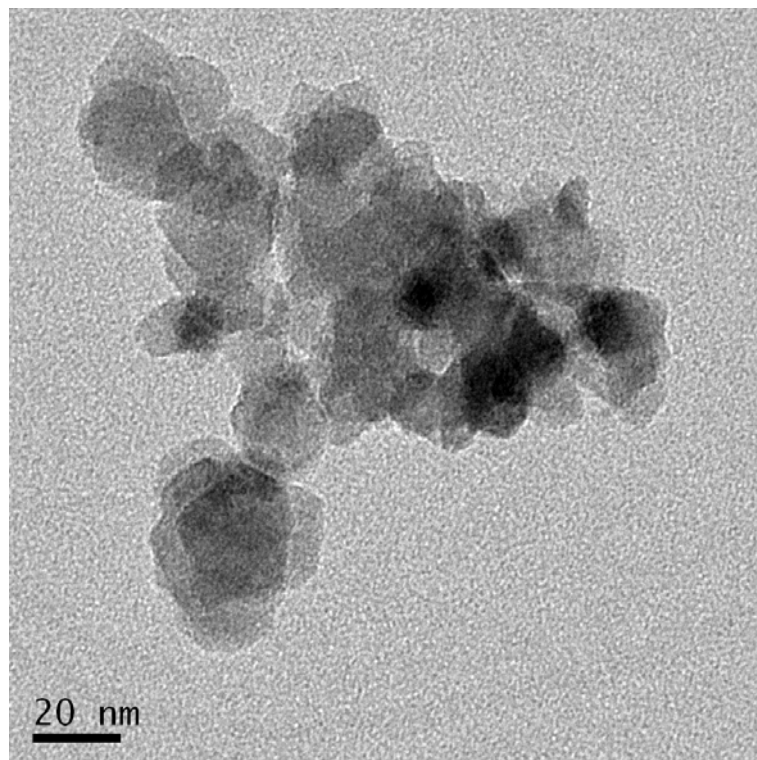


Figura 7.18 - Micrografia por MET de pós de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível).

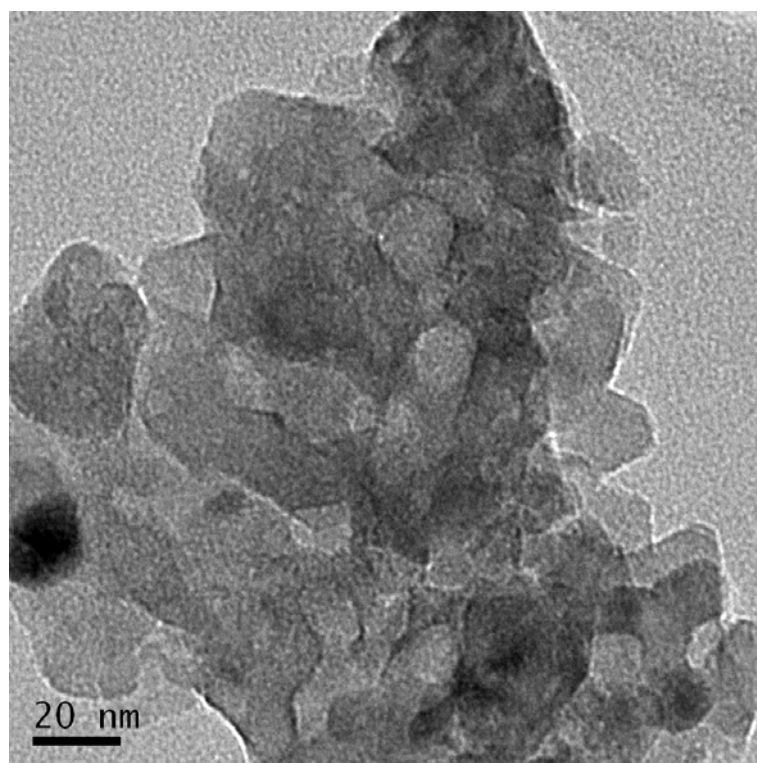


Figura 7.19 - Micrografia por MET de pós de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível).

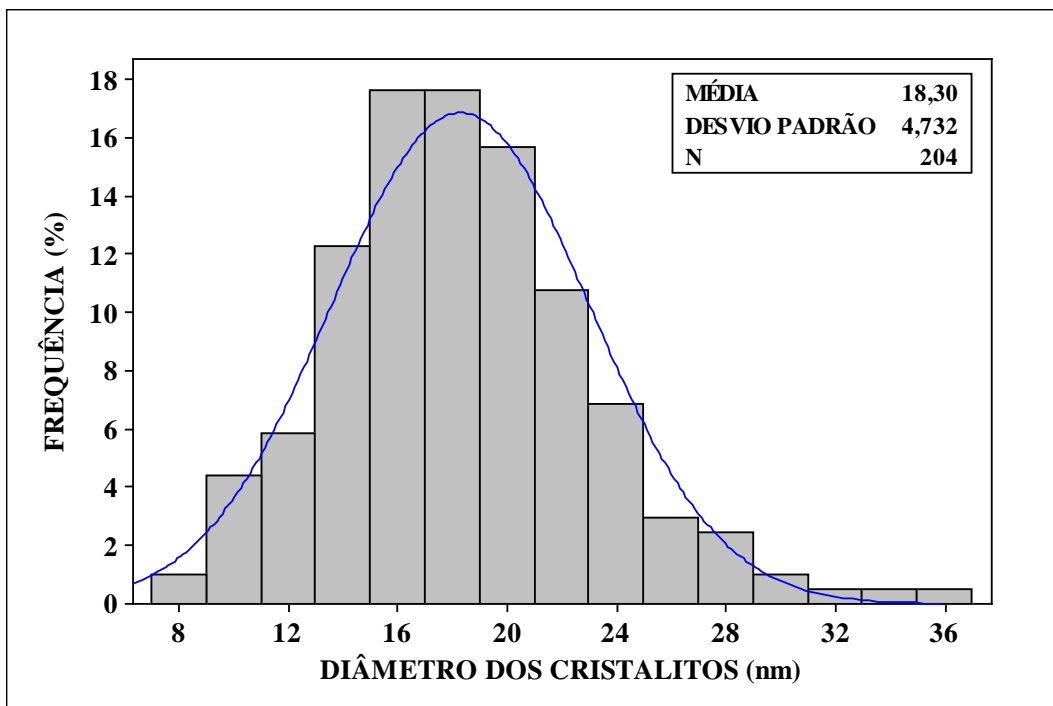


Figura 7.20 - Histograma do diâmetro dos cristalitos medidos a partir das micrografias de MET de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$ , produzidos na reação estequiométrica (0,83 moles de combustível).

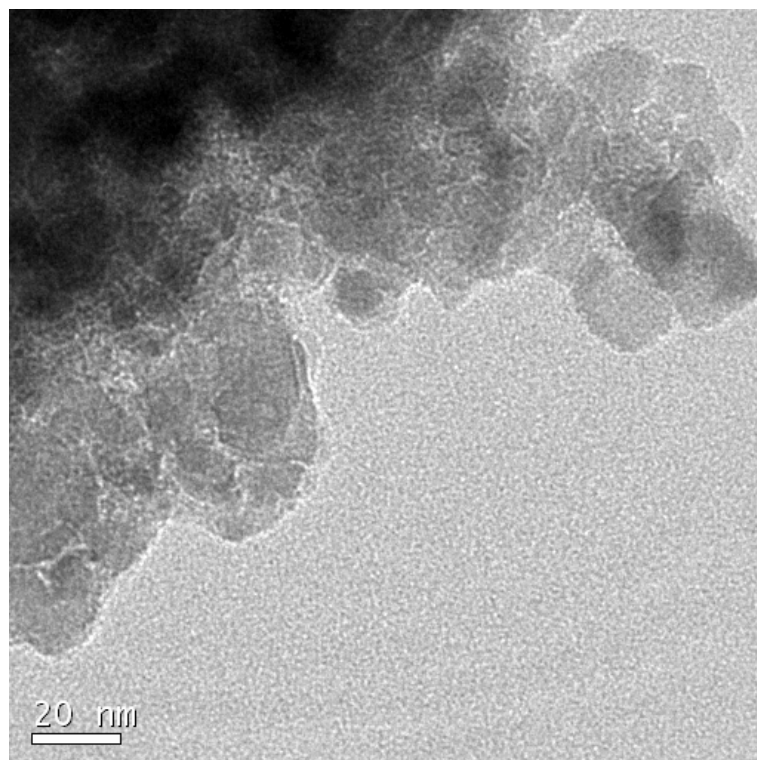


Figura 7.21 - Micrografia por MET de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  produzidos na reação com excesso de combustível (2,5 moles de combustível – 200%).

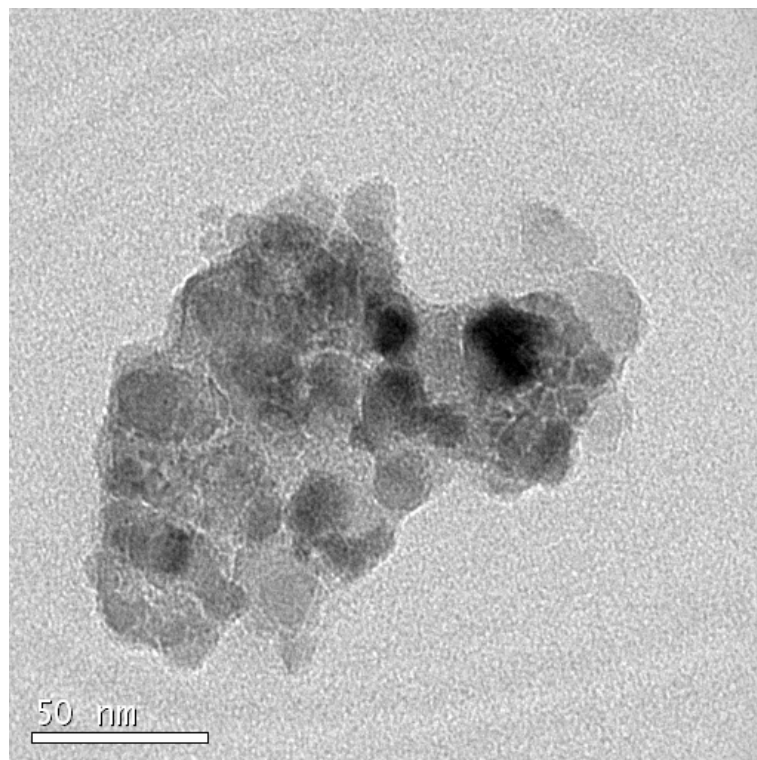


Figura 7.22 - Micrografia de MET de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  produzidos na reação com excesso de combustível (2,5 moles de combustível – 200%).

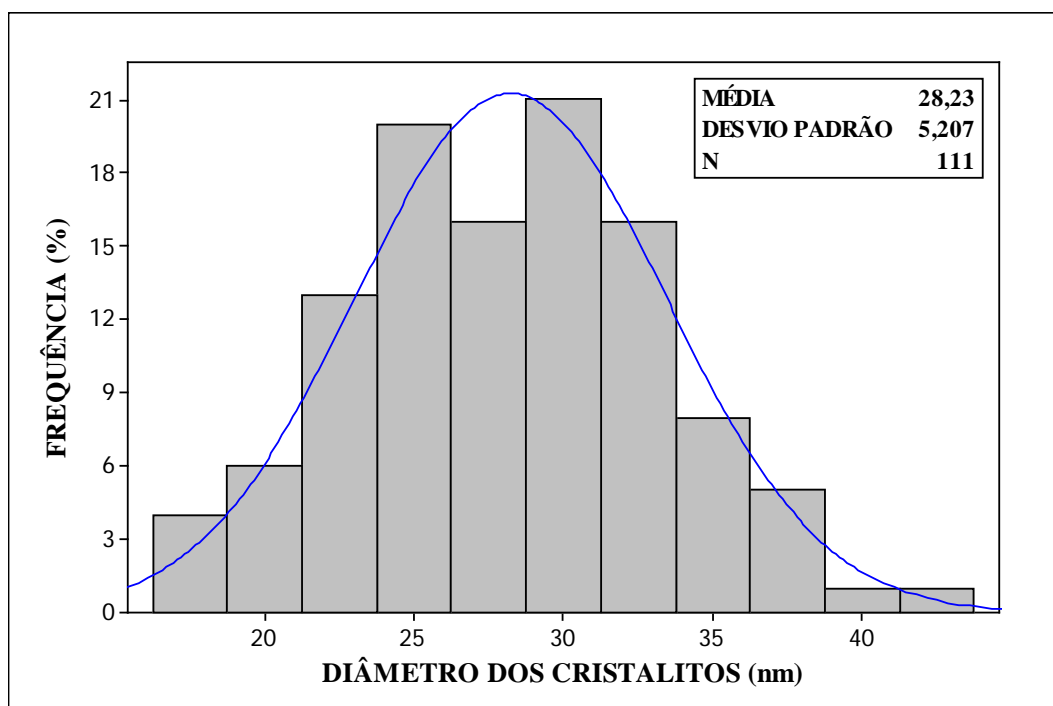


Figura 7.23 - Histograma do diâmetro dos cristalitos medidos a partir das micrografias por MET de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$ , produzidos na a reação com excesso de combustível (2,5 moles de combustível – 200%).



A aglomeração refere-se à adesão de partículas que ocorrem devido às forças de atração de van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas (FAN, 1991). Normalmente, uma massa aglomerada pode ser desaglomerada por meio de uma dispersão em um meio líquido (REED, 1994). Já a agregação, por outro lado, refere-se a partículas que sinterizam incipientemente, tornando difícil a quebra da massa agregada em partículas primárias.

A síntese por combustão por ser um processo rápido reduz a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias, porém não necessariamente o elimina, como no caso da síntese por combustão dos pós de espinélio  $MgAl_2O_4$ . O fenômeno fundamental de agregação envolvido com os nanocristais pode ser atribuído ao crescimento por coalescimento dos núcleos, fazendo com que as partículas resultantes se agregem através de um processo típico de sinterização, isto é, de redução de área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio (TONIOLO, 2004).

A distribuição do tamanho de partículas do pó sintetizado estequiométrico, considerada na Figura 7.24 e Tabela 7.4, mostra que 10% das partículas possuem diâmetro de até 2,24  $\mu m$ , 50% das partículas possuem diâmetro de até 20,14  $\mu m$  e 90% das partículas possuem diâmetro de até 64,22  $\mu m$ . As partículas possuem um diâmetro médio de 27,27  $\mu m$ .

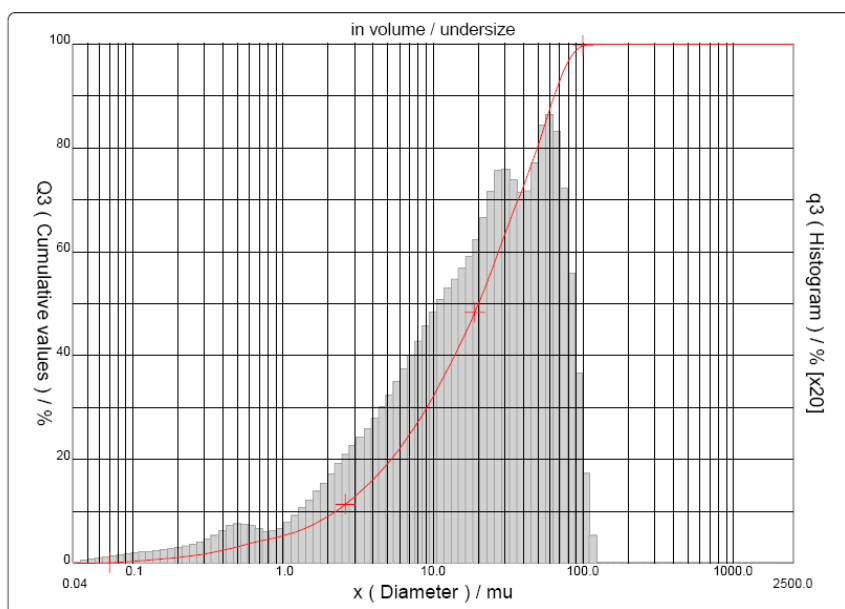


Figura 7.24 - Distribuição do tamanho de partículas do pó de espinélio  $MgAl_2O_4$ , obtido na reação estequiométrica, após tratamento térmico a  $900^\circ C$  e moagem manual (almofariz e pistilo).

As distribuições dos tamanhos de partículas dos outros pós sintetizados, com excesso e com deficiência de combustível, não variaram com a quantidade de combustível, já que a moagem e desagregação dos mesmos, realizadas no almofariz com auxílio de pistilo, provavelmente mascaram qualquer diferença significativa entre os pós obtidos a diferentes valores para a razão combustível/oxidante.

Tabela 7.4 – Valores da distribuição granulométrica do pó de espinélio  $MgAl_2O_4$ , obtido na reação estequiométrica, após tratamento térmico a  $900^\circ C$  e moagem manual (almofariz e pistilo).

	( $\mu m$ )
<b>D<sub>10</sub></b>	2,24
<b>D<sub>50</sub></b>	20,14
<b>D<sub>90</sub></b>	64,22
<b>D<sub>médio</sub></b>	27,27

### 7.3. Área Superficial

A Tabela 7.5 e a Figura 7.25 apresentam a variação da área superficial específica do espinélio  $MgAl_2O_4$  em função da quantidade relativa de combustível utilizada na reação. As composições deficientes em combustível apresentaram as maiores áreas superficiais  $32,99 m^2/g$  (-75% de combustível) e  $39,47 m^2/g$  (-50% de combustível). As composições que apresentaram menores áreas superficiais foram a composição estequiométrica com  $16,62 m^2/g$  e a com excesso de 50% de combustível com  $15,62 m^2/g$ .

Tabela 7.5 - Área superficial dos pós obtidos após tratamento térmico a  $900^\circ C$  para diferentes quantidades de combustível, utilizadas na reação para a obtenção de  $MgAl_2O_4$ .

Quantidade de combustível (moles)	Área superficial ( $m^2 g^{-1}$ )
2,50 (+ 200%)	22,15
1,67 (+ 100%)	21,81
1,25 (+ 50%)	15,62
0,83 (estequiométrico)	16,62
0,63 (- 25%)	22,42
0,42 (- 50%)	39,47
0,21 (- 75%)	32,99

Uma reação deficiente em combustível resulta em uma baixa entalpia da reação e leva as partículas a permanecerem a uma baixa temperatura, o que pode impedir a formação de uma estrutura densa. A evolução de gases associada propicia uma estrutura altamente porosa. Com o aumento de combustível, aumenta o número total de moles de gases durante a reação. Há, possivelmente, uma relação bastante direta entre a temperatura de chama adiabática e a dissipação de gases, já que esta última diminui a temperatura de chama.

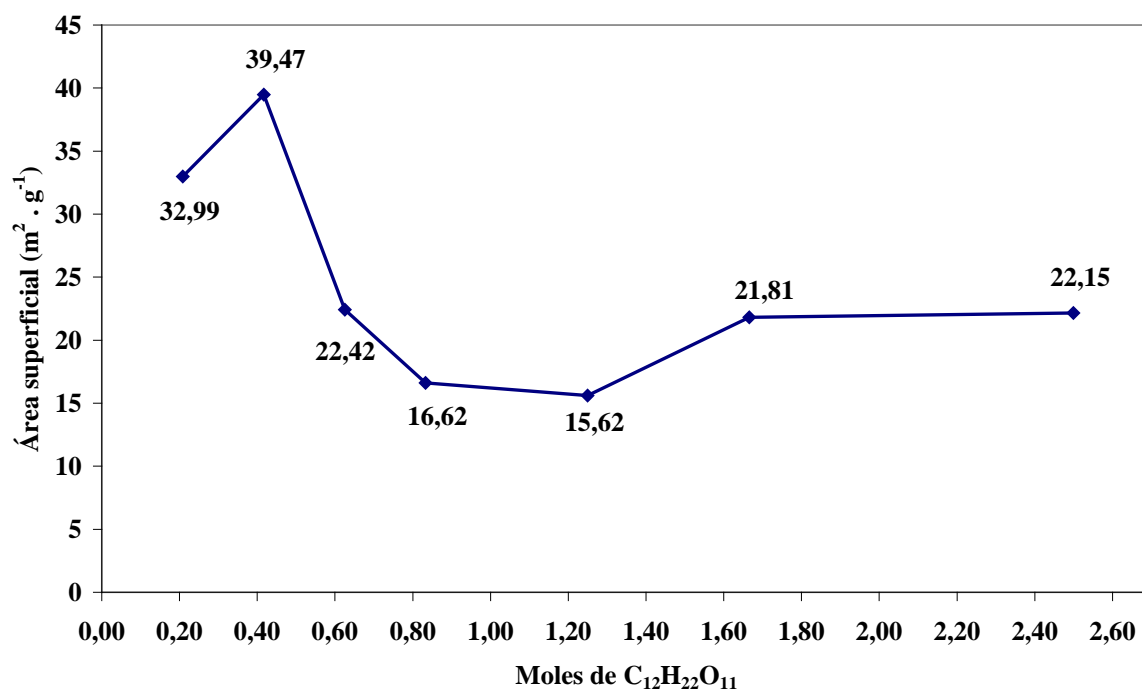


Figura 7.25 - Área superficial dos pós obtidos após tratamento térmico a 900°C para diferentes quantidades de combustível utilizadas na reação para a obtenção de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## 8. CONCLUSÕES

---

Os resultados obtidos na realização dos trabalhos investigativos desenvolvidos no escopo desta dissertação permitem inferir as seguintes conclusões:

- O método utilizado, síntese por combustão em solução, baseado no trio de precursores (nitratos de alumínio, nitrato de magnésio, sacarose), seguido de tratamento térmico, resultou na obtenção de pós de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanocristalino, de elevada pureza e agregados na forma de aglomerados;
- Observa-se que, sob um tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$ , as partículas de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  apresentam tamanho médio de cristalitos menores do que 32 nm. A permanência em escala nanométrica nesta temperatura é uma característica muito importante do material, principalmente porque se mantém uma alta área superficial;
- O modelamento termodinâmico da reação de combustão mostrou que um aumento da quantidade de combustível acarreta na elevação da temperatura de chama adiabática e da quantidade de gás produzida;
- A maior área superficial obtida foi de  $39,47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , alcançada para quantidade deficiente de combustível de 0,42 moles (-50%), enquanto que o menor tamanho de cristalito, de 11,5 nm, foi obtido para uma quantidade deficiente em combustível de 0,21 moles (-75%);
- O tamanho  $D_{\text{médio}}$  dos aglomerados do pó de espinélio  $\text{MgAl}_3\text{O}_2$  foi de  $27,27 \mu\text{m}$  para o pó sintetizado a partir da reação estequiométrica;
- As análises por MEV confirmaram que a morfologia do pó é composta de aglomerados e agregados micrométricos, além de vazios, supostamente em consequência do volume de gases gerados;
- As análises por MET confirmaram os diâmetros médios dos cristalitos calculados pela difração de raios X, onde se verificou para o pó estequiométrico um diâmetro médio de 18,30 nm obtido nas micrografias por MET e 20 nm no *Single-Line*. Também se obteve um bom resultado para o pó com excesso de combustível (200%), onde se verificou um diâmetro médio de 28,23 nm obtido nas micrografias por MET e 31,8 nm no *Single-Line*.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

A partir dos resultados obtidos na realização dos trabalhos investigativos desenvolvidos no escopo desta dissertação é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Estudar a síntese por combustão em solução de espinélio  $MgAl_2O_4$ , assistindo a reação com fonte externa de energia;
- Estudar a síntese por combustão em solução de espinélio  $MgAl_2O_4$ , em regime contínuo;
- A utilização de outros combustíveis como glicina e uréia.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

AIFANTIS E.C., HACKNEY S.A. e MILLIGAN W.W., Experimental and theoretical investigations of nanostructured materials and composites, **Final Contract Report**, Michigan Technological University, 1995.

ALINEJAD B., SARPOOLAKY H., BEITOLLAHI A., SABERI A. e AFSHAR S., Synthesis and characterization of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel via sucrose process, **Materials Research Bulletin**, 2007.

BALZAR D., **Strain and defects by analyzing diffraction-line broadening**, <<http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/research.htm>>, Boulder, CO: NIST, 2003. Acesso em: 13.05.2006.

BHADURI S., BHADURI S. B. e ZHOU E., **Journal Materials Research**, v. 13, 1998, p.156.

BHADURI S., ZHOU E. e BHADURI S. B., **Nanostructured Materials**, v. 7, 1996, p. 487-498.

BRADT R. C., CUNHA F. N., RESENDE W. S. e PANDOLFELLI V. C., Synthetic magnesium aluminate spinel from the reaction of bauxites with brucite and magnesite raw materials, **Proc. Unified Intl. Tech. Conf. on Refractories**, Berlin, Germany, p. 356-358, (German Refractories Association, Aachen, Germany, 1999).

BRAGG W. H., The structure of the spinel group of crystals, **Philos Mag.**, v. 30(176), 1915, p. 305-315.

BRANAUER S., EMMETT P.H. e TELLER E., Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal American Chemical Society**, v. 60, 1938, p. 309-319.

BRINKER C. J. e SCHERER G. W., Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, San Diego, CA, **Academic Press**, Inc., 1990.

CARTER R. E., Mechanism of solid state reaction between  $MgO-Al_2O_3$  and  $MgO-Fe_2O_3$ , **Journal American Ceramic Society**, v. 44(3), 1965, p. 116-120.

CHEMELLO E., disponível em <<http://www.ciadaescola.com.br/zoom/imgs/339/image009.jpg>>, atualizada em 11.04.2005, acesso em 9.10.2006.

CHICK L. A., PEDERSON L. R., MAUPIN G. D., BATES J. L., THOMAS L. E. e EXARHOS G. J., Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, **Materials Letters**, v. 10, 1990, p. 6-12.

CIVERA A., PAVESE M., SARACCO G. e SPECCHIA V., Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, **Catalysis Today**, v. 83, 2003, p. 199-211.

CUNHA-DUNCAN F. W. e BRADT R. C., Synthesis of magnesium aluminate spinel from bauxites and magnesias, **Journal American Ceramic Society**, v. 85(12), 2002, p. 2995.

DAS R. N., BANDYOPADYAY A. e BOSE S., **Journal American Ceramic Society**, v. 84, 2001, p. 2421-2423.

DEAN J. A., **Lange's handbook of chemistry**, ed. 12, 1979, New York, NY, McGraw-Hill.

DOGAN F., Superconductor powder synthesis, **Chataqua Summer Workshop**, University of Washington, 2001.

DUNG T. W., PING L. R. e AZAD A. M., Magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique, **Materials Research Bulletin**, v. 36, 2001, p. 1417-1430.

EDELSTEIN A.S. e CAMMARATA R.C., Nanomaterials: synthesis, properties and applications, **Physics Publishing**, London, 1996.

EKSTRÖM T., CHATFIELD C., WRUSS W. e MALY-SCHREIBER M., The use of X-ray diffraction peak-broadening analysis to characterize ground  $Al_2O_3$  powders, **Journal Materials Research**, v. 20, 1985, p. 1266-1274.

ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES, **Material nanoestruturado**, <[www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html](http://www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html)>, Image: Christopher A. Schuh/MIT. Acesso em: 30.04.2007.

FAN M., Ceramic and glasses, **Engineered Materials Handbook**, v. 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc., 1991, p. 270.

FARADAY M., **Philos. Trans. R. Soc.**, v. 147, 1857, p. 145.

FUJIYOSHI K., ISHIDA S., TAKEUCHI N. e NANRI H., Synthesis of whisker-like  $MgAl_2O_4$  spinel from gibbsite and magnesium acetate, **Taikabutsu Overseas**, v. 22(4), 2002, p. 194-301.

FUMO D. A., MORELLI M. R. e SEGADÃES A. M., Combustion synthesis of calcium aluminates, **Materials Research Bulletin**, v. 31, 1996, p. 1243-1255.

GANESH I, BHATTACHARJEE S., SAHA B. P., JOHNSON R. e MAHAJAN Y. R., **Ceramics International**, v. 27, 2001, p. 773-779.

GANESH I., BHATTACHARJEE S., SAHA B. P., JOHNSON R., RAJESHWARI K., SENGUPTA R., RAMANA RAO M. V. e MAHAJAN Y. R., **Ceramics International**, v. 28, 2002b, p. 245-253.

GANESH I., SRINIVAS, B., JOHNSON, R., SAHA, B. P. e MAHAJAN Y. R., Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesized  $MgAl_2O_4$  powders, **British Ceramic Transactions**, v. 101, 2002a, n° 6.

GLEITER H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, **Acta Mater.**, 2000, p. 1-29.

GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY, **Spinel  $MgAl_2O_4$** , <<http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html>>, 1988, acesso em: 10.09.2007.

- HORN D. E RIEGER J., **Angew. Chem.**, v. 40, 2001, p. 4330.
- JAIN S. R., ADIGA K. C. e PAI V. R., **Combustion Flame**, v. 40, 1981, p. 533.
- JIAO J. e SERAPHIN S., Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 61, 2000, p. 1055-1067.
- JING S. Y., LIN L. B., HUANG N. K., ZHANG J. e LU Y., Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels, **Journal Materials Science Letters**, v. 19, 2000, p. 225-227.
- KIMINAMI R. H. G. A. *et al.*, Microwave synthesis of alumina powders, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 79, 2000, p. 63-67.
- KINGSLEY J. J. e PEDERSON L. R., Energetic materials in ceramics synthesis, **J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 296, 1993, p. 361.
- KINGSLEY J. J. e PEDERSON L. R., Combustion synthesis of perovskite  $\text{LnCrO}_3$  powders using ammonium dichromate, **Materials Letters**, v. 18, 1993, p. 89-96.
- KONG L. B., MA J. e HUANG H.,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process, **Materials Letters**, v. 56, 2002, p. 238-243.
- LEE W. E., ARGENT B. B. e ZHANG S., Complex phase equilibria in refractories design and use, **Journal American Ceramic Society**, v. 85(12), 2002, p. 2911-2918.
- LEE W. E., KORGUL P., GOTO K. e WILSON D. R., Microstructural analysis of corrosion mechanisms in oxide-spinel steelmaking refractories, **Proc. 2<sup>nd</sup> Intl. Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries**, Montreal, Canada, 1996, p. 453-465.
- LEE W. E. e RAINFORTH W. M., **Ceramic microstructures: property control by processing**, London, Chapman and Hall, 1994.
- LIDE D. R., **CRC handbook of chemistry and physics**, ed. 73, 1993, London, CRC Press.
- MACIEL A.P., LONGO E. e LEITE E.R., Nanostructured tin oxide: synthesis and growth of nanocrystals and nanoribbons, **Quim. Nova**, v. 6, 2003, p. 855-862.
- MERZANOV A. G., **Int. J. Self-Propagat. High Temp. Synth.**, v. 2, 1993, p. 113-158.
- MILLER J. B., RANKIN S. E. e KO E. I., **J. Catal.**, v. 148, 1994, p. 673-682.
- MIMANI T., **J. Alloys Compd.**, v. 315, 2001, p. 123-128.
- NAKAGAWA Z. E., ENOMOTO N., YI I. S. e ASANO K., **Proc. Unitecer Congress**, 1995, Tokyo, p. 379-386.
- NISHIKAWA S., Structure of some crystals of the spinel group, **Proc. Math. Phys. Soc.**, v. 8, Tokyo, 1915, p. 199-209.
- PATIL K. C., ARUNA S. T. e EKAMBARAM S., **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 2, 1997, p. 158-165.



- PATIL K. C., ARUNA S. T. e MIMANI T., Combustion synthesis: an update, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, 2002, p. 507-512.
- PERRY R. H. e CHILTON C. H., **Chemical Engineers Handbook**, ed. 5, McGraw-Hill, New York, 1975.
- PUROHIT R. D., SAHA S. e TYAGI A. K., Nanocrystalline thoria powders via glycine-nitrate combustion, **J. Nucl. Mater.**, v. 288, 2001, p. 7-10.
- PUROHIT R. D., SHARMA B. P., PILLAI K. T. e TYAGI A. K., Ultra-fine ceria powders via glycine-nitrate combustion, **Materials Research Bulletin**, v. 36, 2001, p. 2711-2721.
- REED J. S., **Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- ROCO M.C. *et al.*, **National Technology Initiative: the Initiative and its Implementation Plan**, NSTC, 2000, p. 21.
- ROCO M.C., WILLIAMS R. S. e ALIVISATOS P., **Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report**, WTEC, 1999.
- SAITO F. e KIM W., Effect of grinding on synthesis of  $MgAl_2O_4$  spinel from a powder mixture of  $Mg(OH)_2$  and  $Al(OH)_3$ , **Powder Technology**, v. 113, 2000, p. 109-113.
- SARKAR R., DAS S. K. e BANERJEE G., Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, 2003, p. 55-59.
- SEGADAES B. A. M., MORELLI M. R. e KIMINAMI R. H. G. A., **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, 1998, p. 771-781.
- SEKAR M. M. A. e PATIL K. C., **Br. Ceram. Trans.**, v. 93, 1994, p. 146-149.
- SIEGEL R. W., Nanostructured materials mind over matter, **Nanostructured Materials**, v. 2, 1993, p. 1-18.
- SOUSA V. C., SEGADÃES A. M., MORELLI M. R. e KIMINAMI R. H. G. A., **Int. J. Inorg. Mater.**, v. 1, 1999, p. 235.
- TING C. J. e LU H. I., Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel, **Journal American Ceramic Society**, v. 82(4), 1999, p. 841-848.
- TONIOLO J. C., **Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução**, Dissertação de Mestrado, PPGEM, 2004.
- WARD D. A. e KO E. I., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, 1995, p. 421-433.
- WARREN B. E., **X-ray diffraction**, Addison-Wesley, 1969, p. 254.
- WEBB P. A. e ORR C., **Analytical methods in fine particle technology**, Micrometrics Instrument Corp., 1997, Norcross, 1997.

WILSON M. *et al.*, **Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies**, Chapman & Hall, 2002, p. 56-58.

YOLDAS B. E., **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 1, 1993, p. 65-77.

YU J. e HIRAGUSHI K., Sintering of spinel added with titania, **Taikabutsu Overseas**, v. 19(4), 1999, p. 10-14.

ZAWRAH M. F. M. e KHESHEN A. A. E., Synthesis and characterization of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  ceramic powders by use of molten salts, **Trans. Brit. Ceram. Soc.**, v. 101(2), 2002, p. 71-74.

ZHANG S. e LEE W. E., **Refractories Handbook**, ch. 9, Spinel-Containing Refractories, 2004, p. 215-257.