

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGE3M)

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$
OBTIDO VIA MÉTODO SOL-GEL**

Tiago de Abreu Oliveira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, RS

2022

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Pedro Augusto Machado Vitor

Prof^a. Dr^a. Sabrina Arcaro

Prof. Dr. Tiago Bender Wermuth

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPG3EM

Dedico aos

*Meus pais, irmãs, primos e amigos
pelo apoio e ajuda em todos os momentos.*

*“Seja a mudança que
você quer ver no mundo.”*

Gandhi

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Deus, por estar sempre me guiando, acompanhando meus passos e dando-me fé e forças necessárias para completar mais uma etapa da minha vida.

Em especial, dedico este trabalho à minha mãe, Ana Cristina Ávila de Abreu, pelo amor, pelo apoio, paciência, dedicação, por ter me ensinado o valor do estudo desde a infância e, também, por ter sido a principal incentivadora de eu ingressar na UFRGS. Mãe, hoje eu sou essa pessoa, com princípios e valores, principalmente, graças a ti. Te amo.

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

Ao meu orientador e Prof. Dr. Saulo Roca Bragança, pela excelente orientação e dedicação, por toda confiança e oportunidade depositadas. Por todo engrandecimento pessoal e profissional adquiridos.

Aos bolsistas de iniciação científica do laboratório de cerâmicos (LACER) Leonardo Shibuya e Guilherme Finkler pela amizade e ajuda prestada. À Tailane Hauschild, ao Adalberto Viana e ao Pedro Augusto Machado pela amizade e ajuda prestada. Ao Jânio Venturini pela amizade e pelos conhecimentos técnicos transmitidos. Ao Anderson Angra do Laboratório de Siderurgia (LASID) pela ajuda prestada. À Jaqueline Dilly do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) pela ajuda prestada. À bolsista de iniciação científica Manoela do Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO).

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por ser pública, gratuita e de qualidade, assim como todo o PPGE3M pelo conhecimento técnico transmitido. Ao prof. Dr. Afonso Reguly pela ajuda prestada.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS (LACER), todos os professores, amigos e colegas, pelo apoio, prático e teórico, e aprendizado. Por todo acolhimento nestes anos de mestrado.

Às minhas irmãs, Bianca Bidiana de Abreu Oliveira e Gabriela de Abreu Oliveira, ao meu pai José Mauro Aguirre Oliveira, aos meus avós e a toda minha família. Eu amo vocês.

Em especial, à minha vó Maria Glorinha, pelos conselhos de vida e por ser a minha maior confidente. Muito obrigado vó. Te amo.

Em especial, aos amigos, Lucas Tarasconi e Eduardo Silveira pelo apoio e incentivo em todos os momentos. Vocês são os irmãos que a vida me deu de presente.

Aos demais amigos e às demais pessoas que me ajudaram, mesmo que indiretamente, a vencer mais esse desafio.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	19
2 - OBJETIVOS.....	21
2.1 - OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3 - LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	23
4 - REVISÃO DA LITERATURA.....	24
4.1 - MATERIAIS REFRAATÓRIOS.....	24
4.2 - ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ E SUAS PROPRIEDADES.....	26
4.2.1 - COMPOSIÇÃO NO DIAGRAMA $MgO-Al_2O_3$	27
4.2.2 - ESTRUTURA CRISTALINA.....	28
4.2.3 - AVALIAÇÃO POR DRX.....	30
4.3 - MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	30
4.4 - SINTERIZAÇÃO.....	32
4.5 - CONSIDERAÇÕES FÍSICAS DO SINTERIZADO.....	35
4.6 - MÉTODOS DE SÍNTESE DO ESPINÉLIO MA.....	36
4.6.1 - ELETROFUSÃO.....	36

4.6.2 - CMOS - REAÇÃO SÓLIDO-SÓLIDO.....	37
4.6.3 - SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO.....	38
4.6.4 - CO-PRECIPITAÇÃO.....	40
4.6.5 - MICROEMULSÃO.....	40
4.6.6 - SÍNTESE VIA SAIS FUNDIDOS.....	41
4.6.7 - SÍNTESE VIA SOL-GEL.....	47
4.6.7.1 - MÉTODO CITRATO-NITRATO.....	54
5.1 - MATERIAIS.....	55
5.2 - MÉTODOS.....	55
5.2.1 - OBTENÇÃO DO PÓ ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ VIA SOL-GEL.....	55
5.2.2 - SÍNTESE DO ESPINÉLIO MA COMO SINTERIZADO.....	57
5.2.3 - CARACTERIZAÇÃO DO PÓ OBTIDO.....	59
5.2.3.1 - ANÁLISE TÉRMICA.....	59
5.2.3.2 - GRANULOMETRIA.....	59
5.2.3.3 - FASES PRESENTES E TAMANHO DE CRISTALITO.....	60
5.2.3.4 - MICROESTRUTURA DOS PÓS SINTETIZADOS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	61
5.2.4 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO ESPINÉLIO SINTERIZADO.....	61

5.2.4.1 - DENSIDADE APARENTE.....	61
5.2.4.2 - POROSIDADE APARENTE.....	62
5.2.4.3 - ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	62
5.2.4.4 - RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA.....	62
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
6.1 - ANÁLISE TÉRMICA DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$	64
6.2 - OBTENÇÃO DO PÓ ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ COMO SINTETIZADO.....	65
6.3 - GRANULOMETRIA DO PÓ SINTETIZADO.....	67
6.4 - FASES PRESENTES DOS PÓS SINTETIZADOS E TAMANHO DE CRISTALITO.....	70
6.5 - MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA VIA EDS DOS PÓS DE ESPINÉLIO MA SINTETIZADOS.....	80
6.6 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS CORPOS CERÂMICOS SINTERIZADOS A 1600°C.....	86
6.7 - ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MÉTODOS DE SÍNTESE DO ESPINÉLIO MA COM O MÉTODO SOL-GEL APRESENTADO NESTE TRABALHO.....	90
7 - CONCLUSÃO.....	96
8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Pirâmide de materiais base com a localização dos materiais refratários (De acordo com H.Barthel) (Adaptado de ESCHNER; PAPP; ROUTSCHKA, 2005).25
- Figura 2. Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 -MgO.28
- Figura 3. A estrutura cristalina da célula unitária espinélio, a) dois tipos de células subunitárias e seu arranjo em uma célula unitária espinélio; b) uma célula unitária de espinélio completa com átomos dispostos; c) arranjo de átomos em diferentes camadas de uma célula unitária espinélio (Adaptado de SHI, ZHUOQI; ZHAO, QINGLIANG; GUO, BING; JI, TIANYU; WANG, HAO (2020)).29
- Figura 4. Espectrograma característico do espinélio MA (SCHAIRE, FOSHAG, 1927).30
- Figura 5. Mecanismos de transporte envolvidos no processo de sinterização (GERMAN, 1996).33
- Figura 6. Sequência de etapas envolvidas durante um processo de sinterização (densificação) de partículas (GERMAN, 1996).34
- Figura 7. Difractogramas do pó espinélio $MgAl_2O_4$ (razão estequiométrica), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C (LIMA, 2007).39
- Figura 8. Padrões de DRX do pó anterior a calcinação e pós calcinados em diferentes temperaturas por 2h (a, precursores; b, 500°C; c, 600°C; d, 700°C; e, 800°C; f, 900°C; g, 1000°C), à esquerda; Tamanho médio de grão conforme temperatura de calcinação, à direita (Adaptado de FUA et. al., 2013; DAMASCENO et. al., 2011). ..41
- Figura 9. Micrografias de MEV de α - Al_2O_3 (a), MA formado via LiCl a 1100°C por 3h de patamar (b) e MA formado via KCl a 1150°C por 3h de patamar (c) (JAYASEELAN et. al., 2007).43

Figura 10. Micrografia de MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos via SF (DA SILVA, 2016).	44
Figura 11. Fluxograma do processo da síntese do pó de espinélio MA via SSF (OLIVEIRA, 2019)	45
Figura 12. Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio MA. Observa-se um diâmetro médio de 5,49 μm (10% das partículas com diâmetro < 0,35 μm , 50% < 2,51 μm , 90% < 17,09 μm), (OLIVEIRA, 2019).	46
Figura 13. DRX do pó sintetizado via sais fundidos. Observa-se a aparição de uma segunda fase referente à Alumina. (Adaptado de OLIVEIRA, 2019).	46
Figura 14. DRX dos pós de espinélio calcinados a diferentes temperaturas (a) 750°C (b) 850°C, e (c) 1000°C por 2h.	48
Figura 15. Imagens via MET para amostras calcinadas a (a) 850°C e (b) 1000°C por 2h.	49
Figura 16. Imagens por MEV de $MgAl_2O_4$ A) 700°C/2h, B) 700°C/4h, C) 900°C/2h, D) 900°C/4h, E) 1100 °C/2h e F) 1100°C/4h.	50
Figura 17. Grau de cristalinidade, área superficial específica e tamanho cristalino (D_{XRD} e D_{BET}) de amostras de espinélio obtidas em diferentes temperaturas (Adaptado de DU et. al., 2014).	51
Figura 18. Cristalização do espinélio após 5h de calcinação em diferentes temperaturas (Adaptado de GUOTIAN et. al., 2005).	52
Figura 19. Difratogramas de raios X do precursor e das amostras calcinadas (HECK et. al., 2005).	53

Figura 20. Influência da temperatura de calcinação no tamanho de cristalitas (HECK et. al., 2005).	53
Figura 21. Fluxograma do processo da síntese do pó de espinélio MA via sol-gel. ..	57
Figura 22. Foto do pó MA, após o processo de prensagem.	58
Figura 23. Fluxograma do processo de sinterização do pó de espinélio MA.	59
Figura 24. Fluxograma do processo de caracterização do pó espinélio MA.	61
Figura 25. Fluxograma do processo da caracterização física do espinélio MA sinterizado.	63
Figura 26. Curva TG e DTA do xerogel em atmosfera de gás nitrogênio (N ₂).	65
Figura 27. Aspecto dos pós de espinélio MgAl ₂ O ₄ sintetizado via sol-gel calcinados a 600°C (A), 800°C (B), 900°C (C), 1000°C (D) e 1250°C (E). Observa-se uma diferença significativa de cor nos pós calcinados em (A) e em (B).	66
Figura 28. Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio MgAl ₂ O ₄ , obtidos via sol-gel, após tratamentos térmicos a 800°C e desaglomeração (almofariz e pistilo).	67
Figura 29. Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio MgAl ₂ O ₄ , obtidos via sol-gel, após tratamentos térmicos a 900°C e desaglomeração (almofariz e pistilo).	68
Figura 30. Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio MgAl ₂ O ₄ , obtidos via sol-gel, após tratamentos térmicos a 1000°C e desaglomeração (almofariz e pistilo).	68

Figura 31. DRX do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel calcinado a 800°C. Todos os picos apresentados no difratograma correspondem à fase espinélio MgAl ₂ O ₄	71
Figura 32. DRX do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel calcinado a 900°C. Todos os picos apresentados no difratograma correspondem à fase espinélio MgAl ₂ O ₄	72
Figura 33. DRX do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel calcinado a 1000°C. Todos os picos apresentados no difratograma correspondem à fase espinélio MgAl ₂ O ₄	72
Figura 34. Influência da temperatura de calcinação no tamanho de cristalitos.	75
Figura 35. Espectro RAMAN do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel a 900°C. Confirmando a formação da fase espinélio MgAl ₂ O ₄ detectada por DRX.	76
Figura 36. Espectro RAMAN do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel a 1000°C. Confirmando a formação da fase espinélio MgAl ₂ O ₄ detectada por DRX.	77
Figura 37. Em (A), espectro RAMAN do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel a 900°C, para detectar a presença de carbono até o deslocamento de 3000 cm ⁻¹ . Em (B), é possível identificar três picos (1450, 1515 e 2425 cm ⁻¹) referentes a diferentes formas do carbono.	78
Figura 38. Em (A), espectro RAMAN do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel a 1000°C, para detectar a presença de carbono até o deslocamento de 3000 cm ⁻¹ . Em (B), é possível identificar três picos (1450, 1515 e 2425 cm ⁻¹) referentes a diferentes formas do carbono.	79
Figura 39. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 800°C. Observa-se trincas em algumas partículas, devido ao desprendimento de gás durante o processo de síntese. As medidas do tamanho das partículas foram feitas a partir do MEV.	81
Figura 40. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 800°C. Observa-se partículas com formas diversas. Nota-se que algumas partículas possuem a forma de placa. ...	81

Figura 41. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 900°C. Observa-se algumas partículas em forma de placas. Nota-se também partículas porosas, devido ao desprendimento de gás durante o processo de síntese do pó. As medidas do tamanho das partículas foram feitas a partir do MEV.82

Figura 42. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 900°C. Nesta micrografia evidencia-se poros e trincas de algumas partículas, devido ao desprendimento de gás durante o processo de síntese do pó.82

Figura 43. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 1000°C. Observa-se a agregação de partículas. Também é possível notar pequenas trincas em algumas partículas. As medidas do tamanho das partículas foram feitas a partir do MEV.83

Figura 44. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 1000°C. Em destaque, a trinca de uma partícula de morfologia variada.83

Figura 45. Micrografia do local onde foi realizada a medida em área via EDS e MEV dos elementos químicos de uma partícula do pó calcinado a 800°C.85

Figura 46. Micrografia do local onde foi realizada a medida em área via EDS e MEV dos elementos químicos de uma partícula do pó calcinado a 900°C.85

Figura 47. Micrografia do local onde foi realizada a medida em área via EDS e MEV dos elementos químicos de uma partícula do pó tratado termicamente a 1000°C.86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do espinélio MA (Adaptado do <i>Software Cambridge Engineering Selector (CES Edupack, 2013)</i>).	27
Tabela 2. Propriedade do espinélio $MgAl_2O_4$ sinterizado em diferentes temperaturas. Densidade aparente (DA), Porosidade aparente (PA), Absorção de água (AA) (GANESH et. al., 2001).	35
Tabela 3. Valores médios da DA, PA, AA e RLQ do espinélio MA sinterizado (OLIVEIRA, 2019).	47
Tabela 4. Precursores com as quantidades utilizadas para a produção do pó espinélio MA.	56
Tabela 5. Valores da distribuição granulométrica do pó de espinélio MA, após tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C. Desaglomeração (almofariz e pistilo).	69
Tabela 6. Valores da intensidade relativa dos picos de difração e FWHM para o cálculo do tamanho de cristalito a partir da Equação de Scherrer. Temperatura de calcinação 800°C.	73
Tabela 7. Valores da intensidade relativa dos picos de difração, FWHM para o cálculo do tamanho de cristalito a partir da Equação de Scherrer. Temperatura de calcinação 900°C.	73
Tabela 8. Valores da intensidade relativa dos picos de difração, FWHM para o cálculo do tamanho de cristalito a partir da Equação de Scherrer. Temperatura de calcinação 1000°C.	74
Tabela 9. Valores dos tamanhos de cristalitos para diferentes temperaturas de calcinação com patamar de 2h.	74

Tabela 10. Valores da composição química dos pós espinélio MA calculados via EDS, após tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C.	84
Tabela 11. Valores da densidade aparente dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com parâmetros de sinterização, temperatura de sinterização de 1600°C e patamar de 2h.	87
Tabela 12. Valores da porosidade aparente dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com parâmetros de sinterização, temperatura de sinterização de 1600°C e patamar de 2h.	88
Tabela 13. Valores da absorção dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com parâmetros de sinterização, temperatura de sinterização de 1600°C e patamar de 2h.	88
Tabela 14. Valores médios de retração linear de queima dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com patamar de 2h.	89
Tabela 15. Valores comparativos de algumas propriedades do espinélio MA produzido via método sol-gel utilizado neste trabalho em relação a pós produzidos por outros métodos.	90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

MA - MgAl_2O_4

SSF - Síntese via Sais Fundidos

DRX - Difração de raios X

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

GDL - Granulometria por Difração a laser

TG/DTA - Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial

EF - Eletrofusão

CMOS - Reação sólido-sólido

SCS - Síntese de Combustão em Solução

D - Diâmetro de partícula

CP - Corpo de prova

DA - Densidade Aparente

PA - Porosidade Aparente

RLQ - Retração linear de queima

AA - Absorção de água

EF - Eletrofusão

CMOS - Reação sólido-sólido

SCS - Síntese de Combustão em Solução

PVA - Polivinilacetato

Cit - Ácido Cítrico

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

RESUMO

Este trabalho teve como objetivos a obtenção do espinélio MgAl_2O_4 (MA) a partir de uma rota de síntese via método sol-gel, a caracterização dos pós obtidos para diferentes temperaturas de calcinação e a caracterização dos corpos de prova (CP) sinterizados. Neste método, utiliza-se como precursores o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), o nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), os quais são dissolvidos em 20 ml de água deionizada, na relação (em peso) de 2:1:3 (Al:Mg:Cit). Durante a formação do gel, a temperatura é elevada até 90°C , por 1h30, ocorrendo, após esta etapa, a secagem do gel. Depois de seco, o gel foi calcinado em 800 , 900 e 1000°C com tempo de queima de 2h. O gel depois de seco foi queimado em temperaturas de calcinação de 800 , 900 e 1000°C com tempo de queima de 2h. Após serem caracterizados, os pós foram prensados uniaxialmente em pastilhas e sinterizados a 1600°C . Os pós de MA obtidos foram caracterizados por meio de diversas técnicas, incluindo difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), granulometria de difração a laser (GDL), espectroscopia RAMAN e análise termogravimétrica (TG/DTA). Após sinterização, foram avaliadas as propriedades físicas do espinélio MA, como densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água e retração linear queima. Os resultados mostraram que foi possível a formação da fase espinélio, com tamanho de cristalino (calculado via Equação de Scherrer) variando de 14,43 a 23,80 nm e tamanho de partícula variando de 37,53 a 45,99 μm . A microestrutura dos pós apresentou partículas com poros, devido ao desprendimento de gás durante a reação de síntese, e com morfologia irregular. Em relação ao corpo de prova sinterizado, a maior densidade aparente média foi de $2,41 \text{ g/cm}^3$, obtida a 800°C , representando uma densificação de 67,32%, com uma retração linear de queima média igual a 10,67%. Conclui-se que o pó MA apresentou menor tamanho de cristalito quando calcinado na temperatura de 800°C . Para aplicações como aditivos em refratários de MgO-C este pó seria compatível com esse tipo de produto.

Palavras-chave: Espinélio, MgAl_2O_4 , refratários, método sol-gel, propriedades físicas.

ABSTRACT

This work aimed to obtain the MgAl_2O_4 (MA) spinel from a synthesis route via sol-gel method, the characterization of the powders obtained for different calcination temperatures and the characterization of the sintered specimens. In this method, aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), magnesium nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) are used as precursors, which are dissolved in 20 ml of deionized water, in the ratio (by weight) of 2:1:3 (Al:Mg:Cit). During gel formation, the temperature is raised to 90°C for 1h30, after which the gel dries. After drying, the gel was calcined at 800, 900 and 1000°C with a plateau of 2h. After drying, the gel was fired at calcining temperatures of 800, 900 and 1000°C with a plateau of 2h. After being characterized, the powders were uniaxially pressed into discs, and sintered at 1600°C . The MA powders obtained were characterized using several techniques, including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM/EDS), laser diffraction granulometry (GDL), RAMAN spectroscopy and thermogravimetric analysis (TG/DTA). After sintering, the physical properties of the spinel MA were evaluated, such as apparent density, apparent porosity, water absorption and linear shrinkage by firing. The results showed that the formation of the spinel phase was possible, with lens size (calculated via Scherrer's equation) ranging from 14.43 to 23.80 nm and particle size ranging from 37.53 to 45.99 μm . The microstructure of the powders showed particles with pores, due to the evolution of gas during the synthesis reaction, and with irregular morphology. In relation to the sintered specimen, the highest average apparent density was 2.41 g/cm^3 , obtained at 800°C , representing a densification of 67.32%, with a linear shrinkage of average burn equal to 10.67%. It was concluded that the MA powder presented smaller crystallite size when calcined at 800°C . For applications as additives in MgO-C refractories this powder would be compatible with this type of product.

Keywords: Spinel, MgAl_2O_4 , refractories, sol-gel method, physical properties.

1 - INTRODUÇÃO

A pesquisa em refratários nos últimos anos resultou no desenvolvimento de materiais de melhor qualidade, propiciando uma considerável economia no consumo desse bem. Isto refletiu diretamente na diminuição nos custos de produção do aço, por exemplo. Embora, intrinsecamente, materiais de maior desenvolvimento tecnológico sejam de custo mais elevado, as vantagens em termos de qualidade de processo, diminuição de paradas de manutenção, economia de transporte, tempo de instalação, custo do produto final, entre outros, são inquestionáveis (DA SILVA, 2016).

Recentemente, o espinélio aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) recebeu grande atenção da academia e do setor industrial devido à sua melhor combinação de várias propriedades importantes, como alto ponto de fusão ($2135^\circ C$), alta dureza (16 GPa), densidade relativamente baixa ($3,58 \text{ g/cm}^3$), alta resistência mecânica tanto em temperatura ambiente (135–216 MPa) quanto em temperaturas elevadas (120–205 MPa a $1300^\circ C$), alta resistência a ataques químicos, alta resistividade elétrica, relativamente baixo coeficiente de expansão térmica ($9,6 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$ entre 30 e $1400^\circ C$), alta resistência ao choque térmico, entre. Além disso, o espinélio MA não reage com SiO_2 até $1735^\circ C$, com MgO ou CaO até $2000^\circ C$, com Al_2O_3 até $1925^\circ C$ e, exceto metais alcalino-terrosos, pode estar em contato com todos os outros metais (GANESH, 2013).

O espinélio MA policristalino totalmente denso é opticamente transparente, bem como nas regiões do infravermelho de 3–5 μm , dado que o tamanho do grão é muito inferior ao comprimento de onda da luz incidente. Como permite maior espessura que a alumina sem perder suas propriedades ópticas de transparência, ele tem sido usado para aplicações de engenharia óptica, como sistemas de janelas blindadas, janelas de laser de alta energia e blindagem leve. Atualmente, o espinélio MA substitui as cerâmicas de alumina, safira, oxinitreto de alumínio (AlON), ZnS e niobato de lantânio em aplicações que requerem transmissão de luz na faixa de comprimento de onda de 2-5,5 μm . Devido à sua natureza básica, o espinélio MA poroso, tanto na forma de *bulk* quanto na de um filme fino, mostrou potencial como sendo um sensor eletrônico de umidade (GANESH, 2013).

As propriedades de baixa constante dielétrica ($\epsilon=8$) e tangente de baixa perda ($\tan \delta=4 \times 10^{-4}$), bem como a combinação próxima de sua estrutura de estrutura de íon de oxigênio com Si e com vários outros sistemas de óxidos importantes, tornam o

espinélio MA um material atrativo para dispositivos eletrônicos integrados (GANESH, 2013).

Dado o seu elevado ponto de fusão e alta inércia química, o espinélio MA tem sido empregado para substituir refratários tradicionais à base de cromita em fornos rotativos de cimento e painéis de aço, já que estes refratários contêm espécies Cr (VI), que criam riscos ambientais e à saúde. Filmes finos de espinélio MA exibiram um grande potencial na utilização em revestimentos de barreira térmica (TBCs) para as lâminas e palhetas nos componentes das turbinas a gás. Além disso, o espinélio MA também tem sido empregado como um material alternativo para substituir o ânodo de carbono convencional em células eletrolíticas de alumínio. Sua baixa acidez e boa estabilidade térmica fizeram do espinélio MA um excelente catalisador para oxidação de SO₂ a SO₃ e nas áreas do meio ambiente, no processamento de petróleo e na produção de produtos químicos finos (GANESH, 2013).

Entre as etapas para sua produção e utilização, a síntese do espinélio é muito discutida, devido às altas temperaturas empregadas no processo de reação em estado sólido das matérias-primas (alumina e magnésia). No entanto, várias técnicas de síntese são capazes de produzir o espinélio com vários graus de pureza em diversas distribuições de tamanho de partículas, em temperaturas inferiores ao processo convencional (DA SILVA, 2016).

No presente estudo, realizou-se a investigação da obtenção e sinterização de pós nanoestruturados de espinélio MgAl₂O₄ via método sol-gel modificado. Buscou-se estabelecer a relação entre os parâmetros dos processos, como, por exemplo, temperatura de calcinação na síntese dos pós, rampa e patamar de aquecimento; assim como, os parâmetros do processo de sinterização do pó nanométrico obtido, de modo a se obter um melhor entendimento e controle das suas características finais, conforme a necessidade de uma determinada aplicação na indústria. Além disso, o estudo comparou as propriedades do material obtido com a nova rota desenvolvida com outros métodos de síntese do pó espinélio MA.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

O objetivo geral constitui-se na obtenção e caracterização de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ (MA) por síntese via método sol-gel, avaliando-se diferentes condições de processamento e as características dos produtos formados, assim como o corpo de prova (CP) sinterizado, obtido através dessa nova rota de síntese do MA.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de alcançar o objetivo geral proposto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Obter por tratamento térmico pós nanométricos de MA como sintetizados;
- Caracterizar o pó MA pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), granulometria de difração a laser (GDL), espectroscopia RAMAN e análise termogravimétrica (TG/DTA);
- Investigar a influência da temperatura na formação da fase espinélio e no tamanho dos seus cristalitos;
- Compactar corpos de prova a partir dos pós obtidos de espinélio MA nas temperaturas de calcinação estudadas neste trabalho, e sinterização com os parâmetros, rampa de aquecimento de $5^{\circ}C/min$ e patamar de $1600^{\circ}C$ por 3h;
- Avaliar e comparar as propriedades do espinélio MA sinterizado, tais como a densidade aparente, a porosidade aparente, a absorção de água e a retração linear de queima;

- Comparar as propriedades dos pós de espinélio MgAl_2O_4 obtidos a partir do método de síntese via sol-gel com outros métodos de síntese do MA.

3 - LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A interpretação e análise dos dados obtidos neste trabalho devem levar em conta as seguintes limitações de ordem experimental:

- Os parâmetros do processo de síntese via sol-gel para a obtenção de espinélio $MgAl_2O_4$ a partir de reagentes dissolvidos são particulares ao aparato utilizado neste trabalho. Variações quanto às características dos equipamentos usados nos aparatos na obtenção dos pós de espinélio, refletem em um gradiente de temperatura na reação de síntese dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$. Além disso, não foi possível ter um controle de atmosfera na hora dos experimentos;
- O método de determinação do tamanho de cristalito através da análise do alargamento dos picos de DRX 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;
- A análise comparativa dos pós neste trabalho apresentou algumas dificuldades de comparação devido às diferenças intrínsecas a cada processo

4 - REVISÃO DA LITERATURA

4.1 - MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Refratários, por definição, são materiais resistentes ao calor e expostos a diferentes graus de tensões e deformações mecânicas e térmicas, corrosão/erosão de sólidos, líquidos e gases, difusão de gases e abrasão mecânica em várias temperaturas. Eles são basicamente utilizados (70%) na indústria base de metais (ZHANG; LEE, 2004).

Nas últimas décadas, muitas pesquisas foram realizadas a respeito da formação *in situ* ou autoformação de espinélio a partir de reação em estado sólido entre Al_2O_3 e MgO , componentes de matriz, onde se acredita ser muito benéfico em termos de comportamento termomecânico e ataque químico. Refratários de espinélio $MgAl_2O_4$ estão sendo usados na indústria siderúrgica em painéis de aço, distribuidores de lingotamento contínuo, desgaseificador snorkels e lanças. Também são utilizados, em sistemas mistos de grãos, em tijolos (*fired brick*) em fornos de cimento (LEE e MOORE, 1998).

Ademais, a utilização de concretos refratários contendo espinélio MA no setor siderúrgico tem crescido consideravelmente nos últimos anos devido às excelentes propriedades termomecânicas, anticorrosivas e refratárias associadas a esta fase, propiciando sua aplicação como revestimento de painéis de refino de aço secundário (SIMONIN et. al., 2002), fornos rotativos de cimento, fornos de indução a vácuo, distribuidores de lingotamento contínuo, válvulas para desgaseificadores e lanças, indústria de vidros, (GANESH et. al., 2002).

Espinélios de alta alumina são normalmente empregados como concretos refratários de baixo cimento. Devido a seu parâmetro de rede expandido, ele é capaz de absorver FeO e, conseqüentemente, retardar a infiltração por escórias (misturas de corundum-espinélio para a linha de metal em painéis de aço (DA SILVA, 2016).

Os principais refratários representativos de óxidos são com os elementos Mg, Si, Al, Ca, Zr, Cr e suas combinações, enquanto os não óxidos são C, Si, B e N. Os formatos de aplicações de refratários podem ser vários: conformados, não-conformados e de formatos especiais (funcionais) (ESCHNER; PAPP; ROUTSCHKA, 2005).

apresentam expansão volumétrica, o que reduz a porosidade do sistema e, assim, a permeabilidade e difusão do oxigênio no refratário (TAKIMI, 2013).

Já foi verificado que refratários de alta alumina incorporada com espinélio $MgAl_2O_4$ demonstram um bom desempenho nas paredes laterais em painéis de aço de aciaria, bem como no fundo da panela junto com tijolos $MgO-C$ contendo grãos de espinélio na linha de escória (GHOSH et. al., 1995, KORGUL et. al., 1997, LEE et. al., 1996 GANESH et. al., 2002²). O espinélio em escala nanométrica é recomendável para refinar a microestrutura dos refratários e aumentar sua performance. (BRAGANÇA, 2014).

Em um mercado mundial competitivo e integrado, é necessário um profundo conhecimento de refratários, para sua correta aplicação, como forma de reduzir os custos associados, garantindo também maior vida útil dos mesmos em operação (BRAGANÇA, 2012).

4.2 - ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ E SUAS PROPRIEDADES

O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica. Destacam-se industrialmente nessa classe os aluminatos (e.g. $MgAl_2O_4$), as ferritas (e.g. $MgFe_2O_4$) e as cromitas (e.g. $MgCr_2O_4$). O espinélio aluminato de magnésio (MA) é um importante constituinte dos materiais refratários baseados em magnésia. A composição estequiométrica teórica do espinélio MA é 71,68% Al_2O_3 e 28,32% MgO em peso. Ele apresenta propriedades relevantes tais como alto ponto de fusão (2135°C), alta resistência ao ataque químico (corrosão em escórias), elevada resistência mecânica (à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas), alta resistência ao choque térmico e baixa expansão térmica. Em outros campos de aplicação, destaca-se ainda as boas propriedades catalíticas, baixa constante dielétrica e excelentes propriedades ópticas. (LIMA, 2007; ZHANG; LEE, 2004; ZHANG et. al., 2006). A Tabela 1 mostra as propriedades do espinélio MA.

Tabela 1. Propriedades do espinélio MA (Adaptado do *Software Cambridge Engineering Selector (CES Edupack, 2013)*).

Propriedade	Faixa
Densidade	3,57 - 3,72 g/cm ³
Ponto de fusão	2050 - 2150°C
Temperatura máxima de serviço	1910 - 1990°C
Temperatura mínima de serviço	-273°C
Condutividade térmica	13 - 17 W/m.°C
Módulo de Young	254 - 267 GPa
Coeficiente de Poisson	0,28 - 0,29
Dureza Vickers	1570 - 1730 HV
Tenacidade à fratura	1,9 - 2,1 MPa.m ^{1/2}
Constante Dielétrica	8 - 10
Índice de Refração	1,7 - 1,74

O aluminato de magnésio, em sua forma policristalina, tende a ser transparente. O uso da pressão isostática a quente melhora suas propriedades físicas e ópticas. Comparado ao oxinitreto de alumínio (AlON), o espinélio MA pode ser produzido em temperaturas mais baixas e tem demonstrado ter propriedades ópticas superiores na região do infravermelho (PATEL et. al., 2000; SKA, 2012).

4.2.1 - COMPOSIÇÃO NO DIAGRAMA MgO-Al₂O₃

O diagrama de fases para o sistema óxido de magnésio – óxido de alumínio é apresentado na Figura 2. Nota-se a existência da fase intermediária, ou composto, chamado espinélio, com fórmula química MgAl₂O₄ (ou MgO-Al₂O₃). Embora o espinélio seja um composto distinto [com composição 50%mol Al₂O₃ – 50%mol MgO (72%p Al₂O₃ – 28%p MgO)], está representado no diagrama de fases como um campo monofásico, isto é, existe uma faixa de composição na qual o espinélio é um composto estável. Assim, o espinélio é um composto não estequiométrico para composições

diferentes de 50%mol Al_2O_3 – 50%mol MgO . Além disso, existe uma solubilidade limitada do Al_2O_3 no MgO abaixo de aproximadamente 1400°C na extremidade esquerda da Figura 2, o que se deve principalmente a diferenças nas cargas e nos raios dos íons Mg^{+2} e Al^{+3} (0,072 nm versus 0,053 nm). Pelas mesmas razões, o MgO é virtualmente insolúvel no Al_2O_3 , como evidenciado pela falta de uma solução sólida terminal no lado direito do diagrama de fases. Também são encontrados dois eutéticos, um em cada lado do campo de fases do espinélio, e o espinélio estequiométrico funde-se de maneira congruente a aproximadamente 2100°C (CALLISTER, 1991).

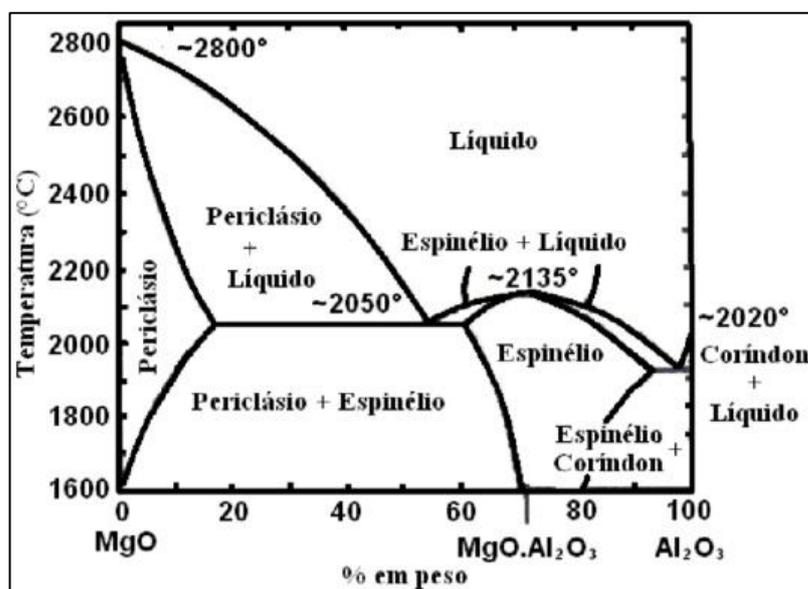


Figura 2. Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - MgO .

4.2.2 - ESTRUTURA CRISTALINA

Como candidato representativo na família do espinélio, o MgAl_2O_4 possui uma estrutura de rede complexa. Uma célula unitária de espinélio simétrico contém oito unidades de fórmula de MgAl_2O_4 e, portanto, uma célula unitária de espinélio deve ser expressa como $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. Os 32 ânions O^{2-} são cúbicos de face centrada (CFC) compactados com Grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Existem 96 interstícios entre os ânions O^{2-} , incluindo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entre esses 29 interstícios, oito Mg^{+2} cátions ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos menores, e

16 cátions Al^{3+} ocupam metade dos interstícios octaédricos. As oito células de subunidades podem ser divididas em dois tipos de subunidades estruturais. O Tipo I contém um arranjo tetraédrico de ânions O^{2-} em torno dos íons Mg^{2+} com O^{2-} ânions na metade dos cantos das diagonais. No Tipo II, os ânions O^{2-} estão em locais semelhantes aos do Tipo I, e os íons Al^{3+} estão localizados em outros quatro cantos complementares. O arranjo de dois tipos de subunidades em uma célula unitária espinélio é mostrado na Figura 3a. Os arranjos atômicos diferentes camadas em uma célula unitária de espinélio completa são dadas na Fig. 3b e 3c.

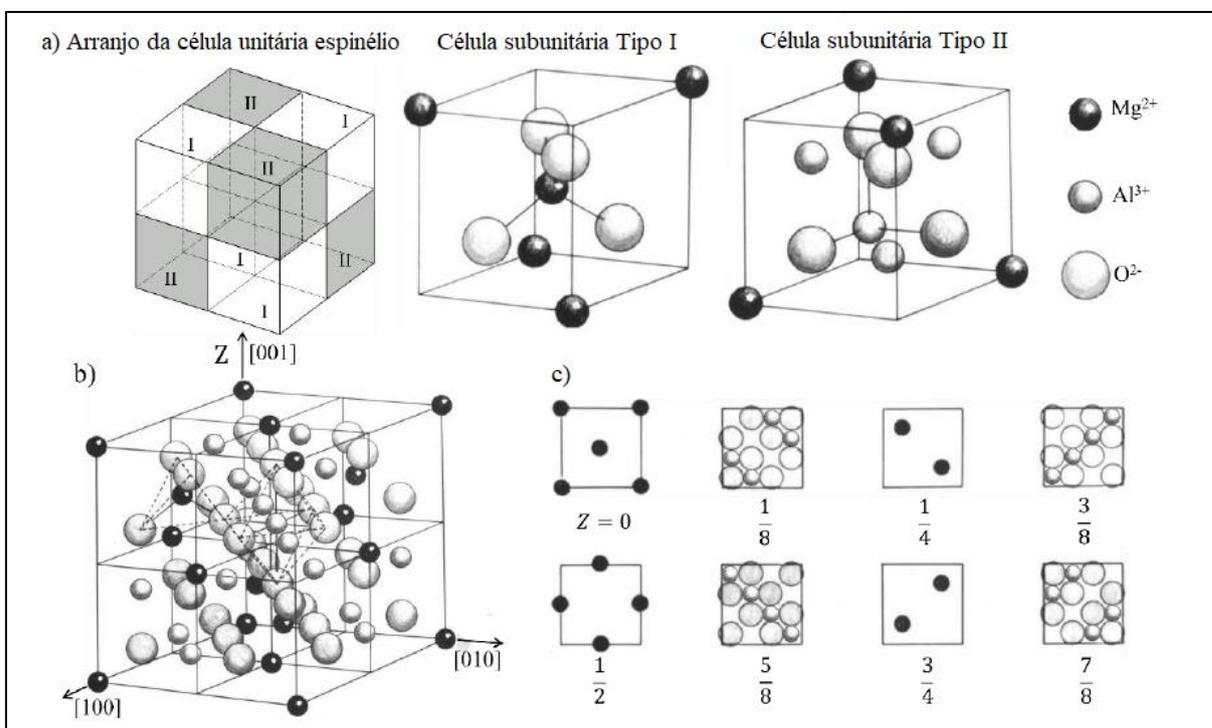


Figura 3. A estrutura cristalina da célula unitária espinélio, a) dois tipos de células subunitárias e seu arranjo em uma célula unitária espinélio; b) uma célula unitária de espinélio completa com átomos dispostos; c) arranjo de átomos em diferentes camadas de uma célula unitária espinélio (Adaptado de SHI, ZHUOQI; ZHAO, QINGLIANG; GUO, BING; JI, TIANYU; WANG, HAO (2020)).

O parâmetro de rede espinélio (a) é grande devido à sua estrutura cristalina complicada, que foi relatado como $a=8,08 \text{ \AA}$. Além disso, a estrutura atômica revela que ainda há um grande número de sítios tetraédricos e octaédricos vazios em uma célula unitária de espinélio. A célula unitária é considerada como uma célula

hospedeira de O^{2-} capaz de manter um grande número de cátions bivalentes e trivalentes em solução sólida. O preenchimento de cátions Mg^{+2} e Al^{+3} em cátions O^{2-} faz com que a estrutura de rede O^{2-} seja dilatada para longe de suas posições de rede ideais, significando que espinélio pode existir com diferentes razões estequiométricas, ou seja, $MgO:nAl_2O_3$ (teoricamente $0,6 < n < 9,1$). A faixa permitida de raios de 0,044–0,100 nm são encontrados para esses cátions localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos. Assim, o parâmetro de rede do espinélio teoricamente varia de 0,80 a 0,84 nm, dependendo dos raios dos cátions que ocupam os locais vagos. Conclui-se que a constante de rede diminui com x de 8,0844 Å em $x=1$ a 8,0684 em $x=1,11$ e 8,0490 Å em $x=1,25$ (SHI, ZHUOQI; ZHAO, QINGLIANG; GUO, BING; JI, TIANYU; WANG, HAO (2020)).

4.2.3 - AVALIAÇÃO POR DRX

O espinélio MA apresenta picos de DRX, conforme a Figura 4.

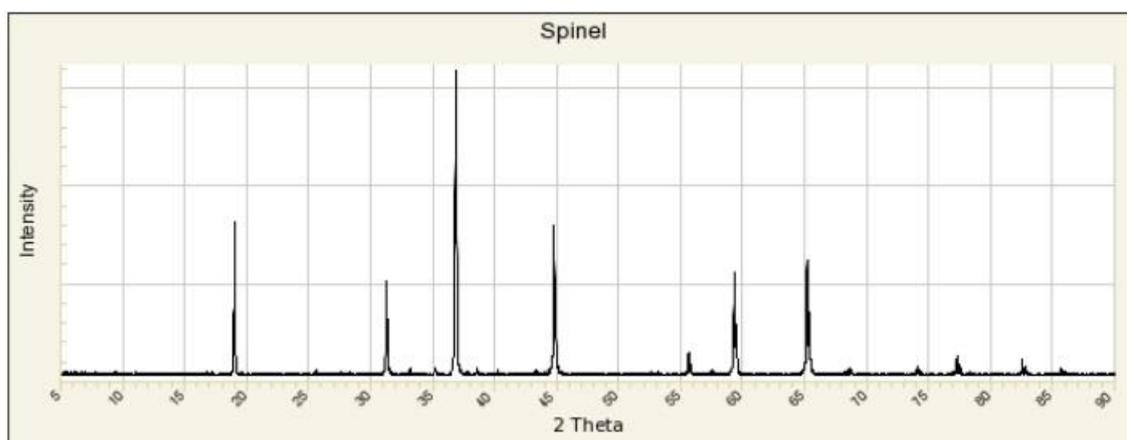


Figura 4. Espectrograma característico do espinélio MA (SCHAIRE, FOSHAG, 1927).

4.3 - MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de grão da ordem de nanômetros e são constituídos principalmente de cristalitos (Sundararaman, 1995).

Os materiais nanoestruturados são muito complexos e muitos estudos ainda são necessários para seu entendimento e domínio. A *Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais* considera que materiais com dimensões nanométricas podem apresentar propriedades físicas e químicas completamente diferentes das apresentadas por sólidos macroscópicos e mesmo microscópicos. A investigação destas novas propriedades em escala nanométrica (Nanociência) bem como das aplicações associadas (Nanotecnologia), constitui uma das áreas de pesquisa mais ativas e desafiadoras da atualidade. Apesar do grande interesse despertado pelos sistemas nanoestruturados, a sua fabricação controlada, caracterização, compreensão e aplicação representam um desafio para a comunidade científica e a tecnológica. Na maioria das vezes, metodologias bem estabelecidas em investigação de átomos/moléculas e da matéria condensada são inadequadas para estes sistemas. Assim sendo, ferramentas específicas - síntese, caracterização, modelagem - para sistemas na escala nanométrica estão sendo desenvolvidos, muitas vezes mediante abordagens multidisciplinares. Dessa forma, busca-se como principal objetivo uma maior compreensão dos parâmetros envolvidos na síntese deste tipo de material e sua relação com as propriedades e características estruturais (VITOR, 2016).

De acordo com TRICHÊS (2009), “do ponto de vista estrutural, os materiais nanoestruturados são descritos por modelos que consideram a existência de, basicamente, duas componentes distintas: uma cristalina que preserva as características estruturais dos cristais na forma volumétrica (*bulk*), com cristalitos de dimensões de alguns nanômetros, e outra composta por centros de defeitos, tais como contornos de grãos, contornos interfaciais, discordâncias, etc., a qual é chamada de interfacial”.

Em consequência das suas dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados policristalinos apresentam uma grande fração desses centros de defeitos. Esta componente interfacial pode corresponder a até 50% do volume do material o que pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas quando comparadas às dos materiais cristalinos convencionais. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação, variação do tempo, temperatura e pressão. No

entanto, uma grande variedade dessa componente interfacial (centros de defeitos) e densidades reduzidas geralmente não são notadas em policristais de granulometria grosseira (tamanho de cristalito > 10 μ m) onde a fração de volume dessa componente corresponde a 10⁻²% ou menos do volume total do material. (GLEITER, 1992).

4.4 - SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo que ocorre para materiais cerâmicos a altas temperaturas, promovendo redução da área superficial e volume, densificação e aumento na resistência mecânica. Ainda que a sinterização de sistemas multicomponentes possa envolver contaminantes alterações químicas, a sinterização é eminentemente um processo físico. Durante a operação de queima, a densidade do produto é aumentada, enquanto que a porosidade é diminuída e as propriedades mecânicas apresentam uma melhora significativa. É importante salientar que a sinterização é um processo espontâneo, por tratamento térmico, em que se observa uma diminuição da energia livre em função da redução da área superficial total das partículas. A força motriz mais importante é exatamente a redução da área superficial, crescendo as partículas. A força motriz mais importante é exatamente a redução da área superficial, crescendo as partículas grandes às expensas das menores. A microestrutura resultante é composta por grãos individuais, separados pelos contornos de grão e, frequentemente, por uma porosidade residual (RANDALL, 1991; MARQUES, 2006). Em geral, existem três tipos de processos de sinterização, que são importantes para a produção de cerâmicas: sinterização no estado sólido; sinterização assistida por fase líquida; sinterização viscosa (RAHAMAN, 1995).

O processo de sinterização ocorre através da movimentação dos átomos por difusão através do contorno de grão, na superfície, no volume e por evaporação-condensação, conforme descrito na Figura 5. Variáveis relacionadas ao material (matéria-prima) – composição química, tamanho, distribuição de tamanho e formato do pó, o grau de aglomeração do pó etc., influenciam a compressibilidade do pó e sinterização. Variáveis referentes ao processo, como temperatura, tempo, pressão, atmosfera e taxa de aquecimento/resfriamento, também influenciam a sinterabilidade (densificação e crescimento de grão) e microestrutura do sinterizado (KANG, 2005; ESCOBAR, 2013).

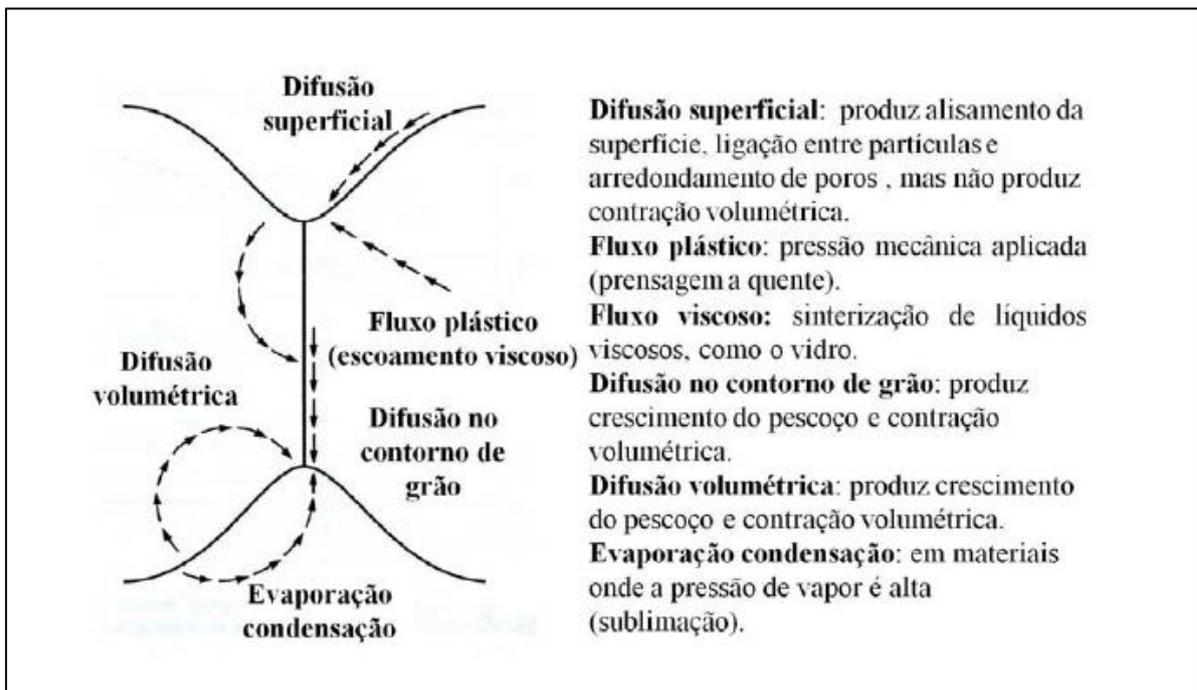


Figura 5. Mecanismos de transporte envolvidos no processo de sinterização (GERMAN, 1996).

A Figura 6 ilustra as etapas envolvidas durante um processo de sinterização: primeiramente ocorre o contato entre as partículas durante o empacotamento natural, seguido do coalescimento dessas partículas, indicado pela formação de “pescoço” entre elas. Em seguida, ocorre o aumento da área de contato entre as partículas (densificação com crescimento de pescoço) e os poros começam a ser suavizados. Por fim, os poros são fechados e o material alcança a densidade próxima à sua densidade teórica (GERMAN, 1996, ESCOBAR, 2013).

Recentes trabalhos investigaram o comportamento de sinterizados de espinélio MA frente às variações de processo e dos reagentes envolvidos. ANGAPPAN et. al. (2004), usando os óxidos metálicos de magnésio e alumínio através de síntese no estado sólido, avaliaram propriedades como densidade, porosidade, dureza, condutividade elétrica tamanho de cristalito em função da variação da temperatura de sinterização das amostras, a fim de aplicá-lo como possível ânodo apropriado para as indústrias metalúrgicas em substituição aos ânodos de carbono convencional.

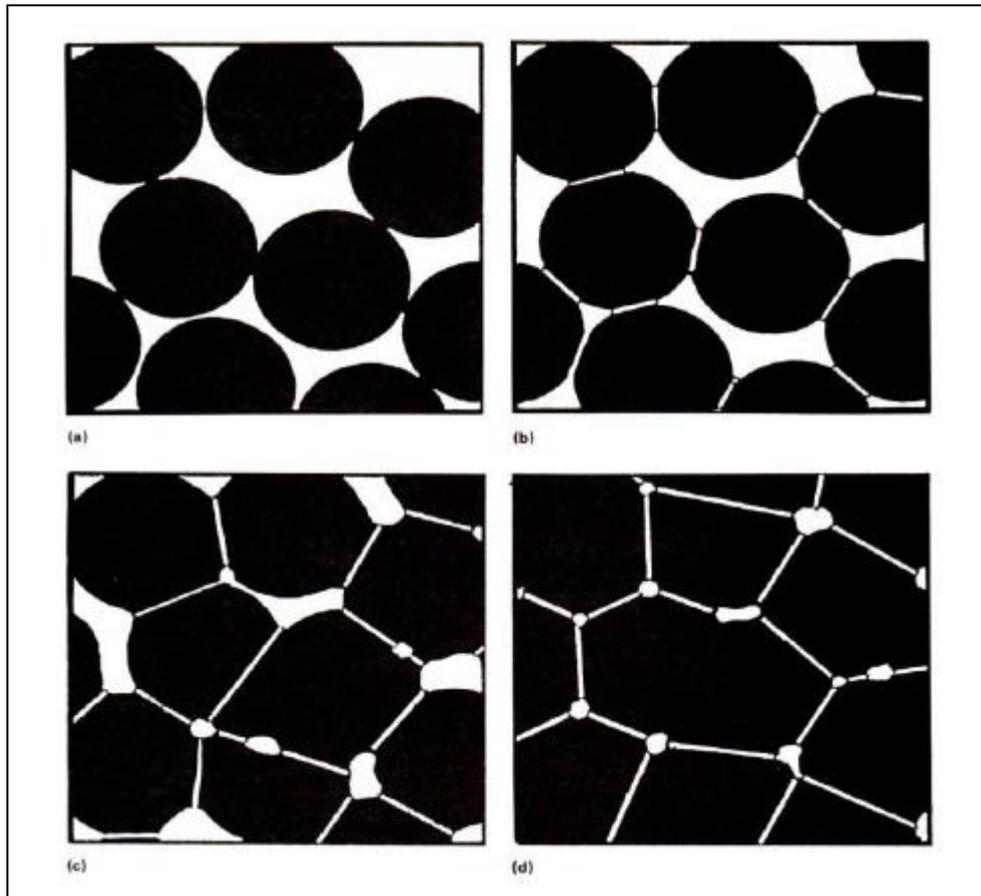


Figura 6. Sequência de etapas envolvidas durante um processo de sinterização (densificação) de partículas (GERMAN, 1996).

GANESH et. al. (2001) produziram espinélio MA a partir de diferentes formulações entre hidróxidos de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ e óxido de magnésio (MgO), elaborados na sequência de um processo de etapas de queima dupla convencional. Avaliaram a inclusão de aditivos de sinterização, como cloreto de alumínio (AlCl_3) e fluoreto de alumínio (AlF_3), analisando o efeito mineralizador (“espinelização”) em diferentes temperaturas de queima na melhoria da densidade, porosidade aparente e absorção de água do espinélio MgAl_2O_4 sinterizado. A Tabela 2 apresenta tais propriedades do espinélio MgAl_2O_4 na razão estequiométrica entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ - MgO, com um grau de “espinelização” de 82%. Concluíram que a temperatura de 1600°C é suficiente para que todas as formulações possam ser sinterizadas com excelentes propriedades de sinterização, independentemente da quantidade de formação de espinélio (espinelização) nos pós de partida.

Tabela 2. Propriedade do espinélio $MgAl_2O_4$ sinterizado em diferentes temperaturas. Densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) (GANESH et. al., 2001).

Densidade a verde (g/cm ³)	1500°C			1550°C			1600°C		
	DA	PA	AA	DA	PA	AA	DA	PA	AA
	(g/cm ³)	(%)	(%)	(g/cm ³)	(%)	(%)	(g/cm ³)	(%)	(%)
1,92	2,611	26,42	10,11	3,10	9,97	3,21	3,46	0,012	0,003

Também é esperado que um material com partículas nanométricas apresente melhores condições de sinterabilidade, quando comparado a materiais com maior tamanho médio de partículas, a partir do princípio de que uma maior área superficial, acompanhada de uma maior energia livre associado ao sistema, favoreça os mecanismos de difusão atômica entre elas, otimizando parâmetros como tempo e temperatura finais de sinterização (REED, 1994; PALMEIRA, 2012).

Assim, tem-se a importância da compreensão e interpretação das variáveis que acompanham todo o processo de obtenção do espinélio MA, desde a preparação da síntese até a sinterização. A seleção dos precursores (matérias-primas) e a formulação (estequiometria) apropriada que garanta a obtenção da fase requerida; as características físicas e químicas do pó sintetizado, bem como os tratamentos térmicos subsequentes envolvidos, analisando o tamanho (distribuição granulométrica) e morfologia das partículas formadas, podem gerar e explicar futuros efeitos/defeitos no processo de sinterização final. Portanto, um controle rígido desde a etapa de obtenção do pó pode garantir e otimizar uma densificação mais adequada no produto final sinterizado (RANDALL, 1991).

4.5 - CONSIDERAÇÕES FÍSICAS DO SINTERIZADO

O conhecimento da densidade das fases cerâmicas, partículas, aditivos de processamento e sistemas de corpos é importante no processamento e sistemas de

corpos é importante no processamento de cerâmicas por diversas razões. É preciso saber a densidade de partícula desde as matérias-primas e da densidade das fases dos líquidos e outros aditivos para calcular as proporções volumétricas a partir da composição do lote gravimétrico na verificação de tendências de decantação. Uma mudança muito precisa na determinação da densidade de partícula pode indicar uma mudança na estrutura da fase, composição química ou porosidade do material (REED, 1994).

A análise dos poros é usada para se obter informações a respeito do tamanho e tipo de estrutura dos poros, suas quantidades e distribuição, em agregados calcinados, leves aglomerados e grânulos, em materiais tratados termicamente ou não. A porosidade influencia significativamente as propriedades mecânicas e demais, explicando diversos fatores como a capacidade de absorção de água até a queda na resistência mecânica dos materiais frágeis (REED, 1994).

A área superficial dos pós é totalmente dependendo do tamanho e formato das partículas, e da participação de partículas de tamanho submicrométrico e finos poros e/ou fissuras na superfície dessas partículas. Uma análise da área superficial pode detectar a presença de material coloidal que não foi detectado em outras técnicas de análises de tamanho. A área superficial de pós contendo partículas não porosas pode ser usada como um índice relativo de absorção, auxiliando na aproximação à transformação de superfície modificada necessária em uma operação de processamento particular (REED, 1994).

A expansão térmica de um material policristalino monofásico denso e com grãos pequenos é aparentemente isotrópica, mesmo que individualmente cada um dos grãos que o constituem apresente uma expansão térmica anisotrópica. Este comportamento é uma consequência das tensões internas geradas nas interfaces entre os grãos, os contornos de grãos. A expansão térmica de tal material é uma média das expansões nas diferentes direções cristalográficas, ponderadas de acordo com a anisotropia elástica associada (MARINO E BOSCHI, 1998).

4.6 - MÉTODOS DE SÍNTESE DO ESPINÉLIO MA

4.6.1 - 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 Al₂O₃ 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 reação sólido-sólido (CMOS), e o espinélio é sintetizado normalmente mais puro e homogêneo do que por CMOS devido à volatilização das impurezas. No entanto, os pós de espinélio preparados por EF tem menor reatividade superficial do que por CMOS, 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; LEE, 2004).

4.6.2 - CMOS – REAÇÃO SÓLIDO-SÓLIDO

Nesta técnica, o pó de MgO e Al₂O₃ (ou seus precursores: óxidos, hidróxidos e carbonatos) são misturados e prensado em pellets ou outros formatos e então aquecidos até altas temperaturas. Após isso o material é trabalhado para atingir sua aplicação: moagem, etc. A reação depende principalmente da difusão na camada de contato entre os dois óxidos MgO e Al₂O₃. A partir da criação de uma camada de MA, o processo torna-se mais lento, dependendo da difusão do íon Mg⁺² na camada MA-Al₂O₃ e da difusão do íon Al⁺³ na camada MA-MgO, preservando a neutralidade 3Mg⁺²:2Al⁺³. Os íons Mg⁺² e Al⁺³ difundem vagarosamente, o que explica esta difusão mais lenta. A presença de defeitos e o aporte térmico auxiliam muito a técnica. O meio em que a difusão ocorre também é importante, se houver fases gás ou líquido assistindo o processo, a difusão aumenta (ZHANG; LEE, 2004).

Apesar das vantagens da produção do espinélio, a produção do MA envolve uma rota de produção custosa. Isto se deve principalmente, devido a sua expansão volumétrica em torno de 8%, que ocorre durante a formação do espinélio de seus constituintes alumina e magnésia. Devido a isso, é difícil se obter um corpo denso de MA em uma única queima. Para evitar isso, cria-se mais uma etapa de calcinação à 1400°C para se obter uma quantidade razoável de MA, após isso, é realizada a

sinterização do material obtendo assim um corpo denso. Contudo, estas etapas agregam um custo elevado ao processo de síntese do espinélio no estado-sólido. (GANESHA et. al., 2002).

4.6.3 - SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

Este processo é utilizado para produção de pós nanocristalinos, ele faz uso de nitratos metálicos e combustíveis, tais como glicina, ureia, sacarose, entre outros carboidratos solúveis em água. O nitrato atua como oxidante para o combustível. O pó produzido pode ser de fase única, mas normalmente é uma mistura de produtos e subprodutos, que necessita ser calcinada para obtenção de 100% do pó (LIMA, 2007; GANESH et. al., 2002).

O pó produzido é puro e nanométrico e o processo é rápido, exigindo pouca energia. Contudo, seus reagentes são de alto custo. O espinélio MA foi produzido por síntese por combustão e estudado por alguns autores.

LIMA (2007) e TOPOLSKI (2010) estudaram a obtenção do espinélio MA via SCS, 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 adiabática e número total de mols gasosos formados, relacionando esses parâmetros com o 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 só foi obtida após um tratamento térmico do pó como sintetizado, para temperaturas de queima acima de 700°C, como indica os difratogramas do pó de espinélio MA (razão estequiométrica) na Figura 7, confirmando os resultados obtidos em análises térmicas. Nota-se que o aumento da temperatura favorece ao aumento da intensidade dos picos cristalinos, indicando uma diminuição do amorfismo pelo crescimento dos cristais nas amostras.

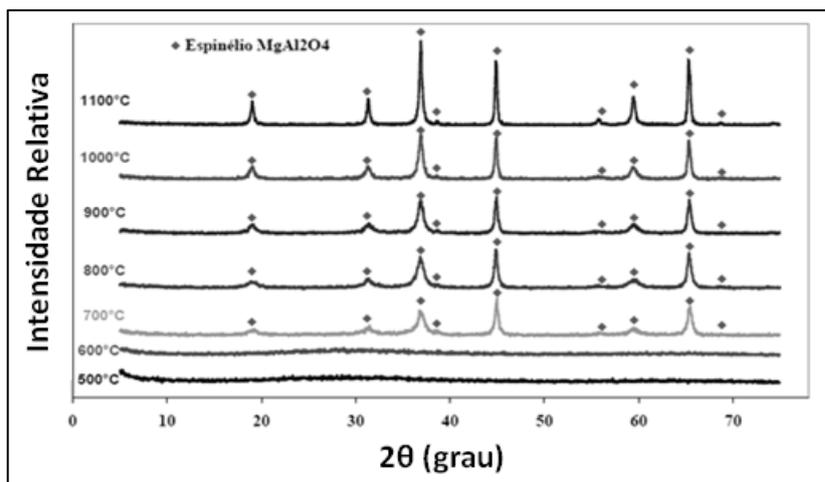


Figura 7. Difratogramas do pó espinélio MgAl₂O₄ (razão estequiométrica), calcinado nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C (LIMA, 2007).

As composições estequiométricas dos nitratos metálicos com 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. De acordo com os conceitos usados em química propelente, os elementos Al, Mg, C e H têm valências redutoras de +3, +4, +2 e +1 respectivamente, e o oxigênio tem uma valência oxidante de -2. A valência do nitrogênio é zero (SEGADAES, MORELLI e KIMINAMI, 1998 apud TOPOLSKI, 2010). Assim, as valências de oxidação e redução do nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e sacarose tornam-se -5, -10 e +48, respectivamente.

Usando o precursor metálico numa razão molar 1:2, o uso dos conceitos da química propelente determina a sacarose necessária para o balanço total das valências oxidantes e redutoras. A mistura tem a igualdade $1(-10) + 2(-15) + \eta(+48) = 0$, logo uma composição estequiométrica da mistura redox para liberar a energia máxima da reação, teria um $\eta = 0,833$ mols. A reação envolvida no processo de combustão da sacarose é exotérmica [-513,744kcal (ΔH_0 , 25°C)], e assim que uma quantidade significativa de calor é gerada, ajuda a manter as reações necessárias (GANESH et. al., 2002).

A técnica de síntese por combustão foi comparada com a técnica de produção via sais fundidos, foi possível a obtenção do espinélio MA nanoestruturado através

dos dois métodos analisados. A rota de combustão por solução apresentou pureza superior à rota sais fundidos, que por sua vez apresentou picos de outra fase (coríndon) provavelmente pela conversão incompleta em espinélio. Porém, a rota de sais fundidos apresentou um maior grau de cristalinidade e de sinterização primária devido a sua maior temperatura de calcinação (VITOR et. al., 2015).

A síntese por combustão em solução apresenta partículas (agregados e aglomerados) menores (diâmetro médio de 8,21 μm) que via sais fundidos (13,74 μm), justificado pela análise da área superficial, onde SCS apresentou 2,023m²/g e a rota SSF 17,476m²/g (VITOR et. al., 2015).

A morfologia do pó via SCS constitui de agregados e aglomerados micrométricos e irregulares, além de vazios supostamente em consequência do volume de gases gerados. Similar, as partículas sintetizadas via SSF apresentaram maior sinterização inicial em função de melhores condições de difusão, em razão das maiores temperaturas de síntese (VITOR et. al., 2015).

4.6.4 - CO-PRECIPITAÇÃO

É realizada dissolvendo os íons Mg⁺² e Al⁺³ em uma solução aquosa, promovendo a precipitação através de uma base específica, ajustando a solução para um pH e temperatura direcionando para a precipitação de um intermediário composto de Mg⁺² e Al⁺³. Após isso, o precipitado é separado e calcinado a 1300°C, produzindo o pó puro. (LI et. al., 2001; ZAWHARA; HAMAAD; MEKY, 2007) As vantagens da técnica são a variedade de reagentes possíveis e o uso de recursos simples, no entanto, o limite de solubilidade e a necessidade de partir de precursores solúveis limita a técnica, além da alta temperatura de calcinação para formação do MA cristalino.

4.6.5 - MICROEMULSÃO

A microemulsão é um sistema termodinamicamente estável e isotropicamente translúcido de dois líquidos imiscíveis, usualmente água e óleo, estabilizados por um filme interfacial de tensoativos localizados na interface óleo/água. O espinélio foi

obtido utilizando nitrato de alumínio e nitrato de magnésio dissolvidos em água, dois tipos de surfactantes, ciclo-hexano e 1-pentanol foram utilizados como fase óleo e co-surfactante, respectivamente. Foram preparadas duas soluções, após a separação das partículas por centrifugação, as amostras foram lavadas e então calcinadas. A Figura 8 mostra os difratogramas das amostras obtidas e os grãos médios obtidos. (FUA et. al., 2013; DAMASCENO et. al., 2011).

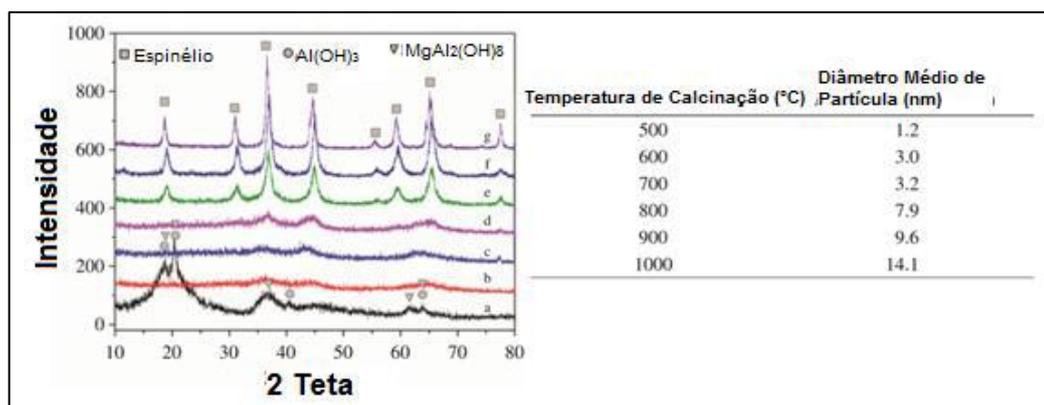


Figura 8. Padrões de DRX do pó anterior a calcinação e pós calcinados em diferentes temperaturas por 2h (a, precursores; b, 500°C; c, 600°C; d, 700°C; e, 800°C; f, 900°C; g, 1000°C), à esquerda; Tamanho médio de grão conforme temperatura de calcinação, à direita (Adaptado de FUA et. al., 2013; DAMASCENO et. al., 2011).

4.6.6 - SÍNTESE VIA SAIS FUNDIDOS

A síntese via sais fundidos (SSF) é uma modificação do método de metalurgia do pó. Sais com baixo ponto são adicionados a reagentes e aquecidos cima do ponto de fusão do sal. O sal fundido age como solvente e a reação ocorre por difusão.

Sais de baixo ponto de fusão foram utilizados como aditivos durante muitos anos para acelerar as taxas de reações de estado sólido. Como aditivo o sal representa pequenas frações do peso total, enquanto a técnica de sais fundidos utiliza grandes quantidades de sal para controlar as características dos pós. Neste sentido a técnica varia em relação ao método de fluxo, que somente utiliza sais para acelerar a taxa de reação (KIMURA, 2011).

Os sais típicos de serem utilizados são os cloretos e os sulfatos. Em vários casos, utilizam-se os eutéticos de sais. Em muitos casos, a reação ocorre com a presença das partículas no estado sólido, o que difere das técnicas de precipitação de uma fase líquida homogênea.

A técnica é utilizada para produção de sais complexos. Da mesma forma que a técnica de metalurgia do pó já é projetada para produzir maiores quantidades de materiais, esta técnica também facilmente pode mudar de escala de produção (DA SILVA, 2016).

O mecanismo de formação do espinélio MA via sais fundidos é chamado “*template*” quando o produto formado tem o mesmo formato das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizadas como precursores, como se fosse um modelo para o crescimento do cristal.

Neste mecanismo, ambos reagentes são pouco solúveis. O reagente mais solúvel é solubilizado pelo sal e, através da superfície da partícula do reagente menos solúvel, difunde-se formando o produto. No início, a difusão é rápida, contudo, após a formação da camada de produto a taxa de reação decai e depende fundamentalmente da velocidade mais lenta de difusão de um dos elementos através desta camada de produto. A evidência principal deste mecanismo é o formato final de partícula e a distribuição de formato de partículas que é similar a do reagente menos solúvel (DA SILVA, 2016)

A Figura 9 mostra placas de Al_2O_3 antes e depois da síntese em sais fundidos, mostrando que o espinélio cresce a partir do “*template*” da estrutura da alumina.

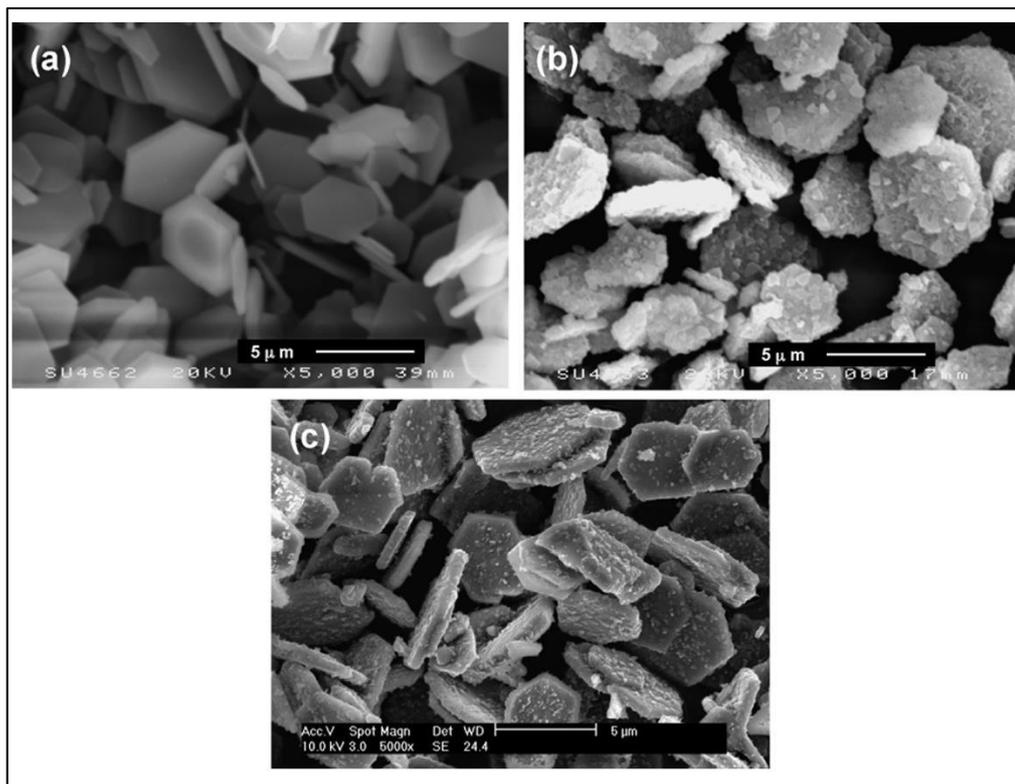


Figura 9. Micrografias de MEV de α - Al_2O_3 (a), MA formado via LiCl a 1100°C por 3h de patamar (b) e MA formado via KCl a 1150°C por 3h de patamar (c) (JAYASEELAN et. al., 2007).

O autor da DA SILVA (2016) mostra a morfologia das partículas do pó espinélio sintetizado via sais fundidos (SF), Figura 10. Observa-se a ligação/sinterização dos grãos e partículas de MA formando partículas de maior tamanho. A síntese via SF forma partículas (grãos) pequenos, porém resultando em partículas maiores, provavelmente devido ao início da sinterização, com partículas de formatos irregulares e presença de poros. As partículas apresentam estas características, devido principalmente à temperatura de calcinação (1300°C) e por ser um processo contínuo, o que propiciou elevada energia e condições de maior difusão atômica entre elas. A morfologia analisada sugere uma boa homogeneidade do formato e tamanho das partículas (DA SILVA, 2016).

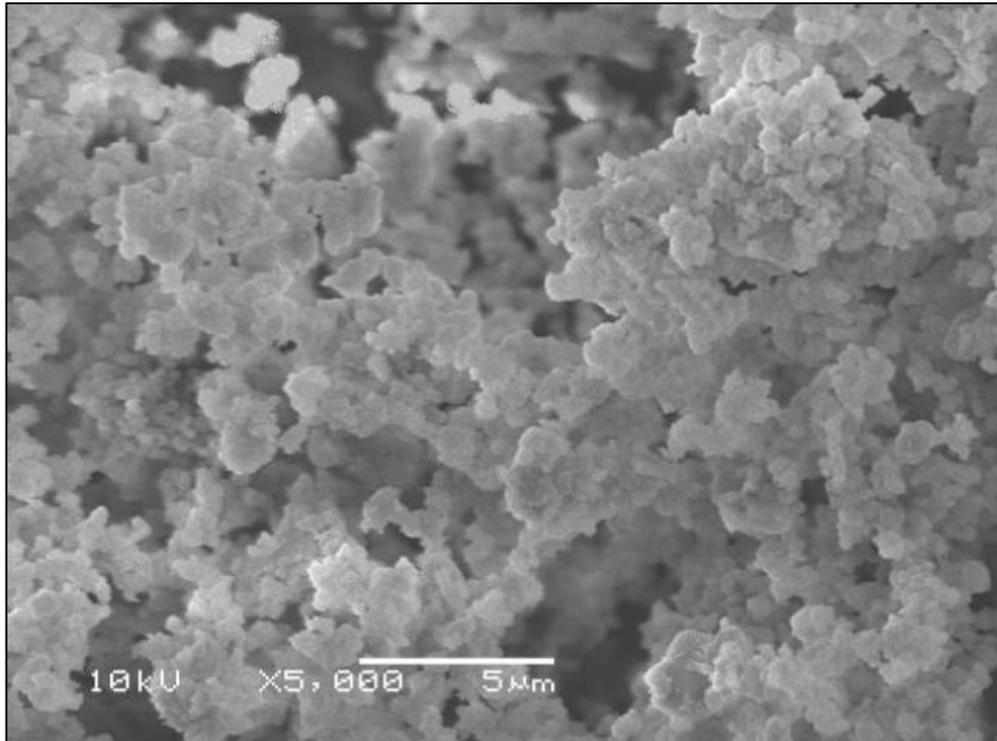


Figura 10. Micrografia de MEV de pós de espinélio MgAl₂O₄ produzidos via SF (DA SILVA, 2016).

O autor (OLIVEIRA, 2019) conseguiu a obtenção do pó de espinélio MA via sal fundido usando um processo apresentado na Figura 11. Os resultados mostraram que ele obteve um diâmetro médio de partícula de 5,49 µm, conforme Figura 12.

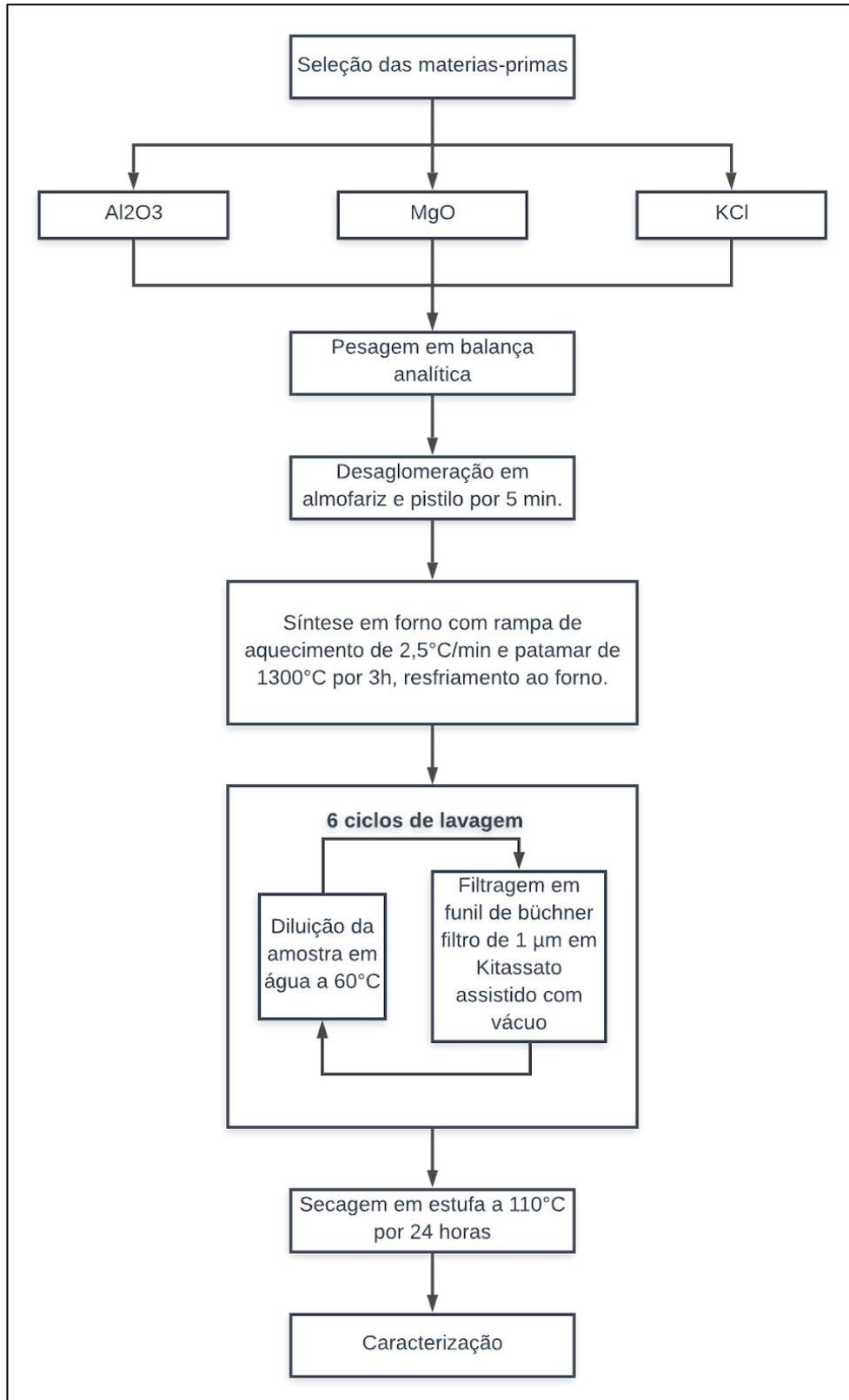


Figura 11. Fluxograma do processo da síntese do pó de espinélio MA via SSF (OLIVEIRA, 2019).

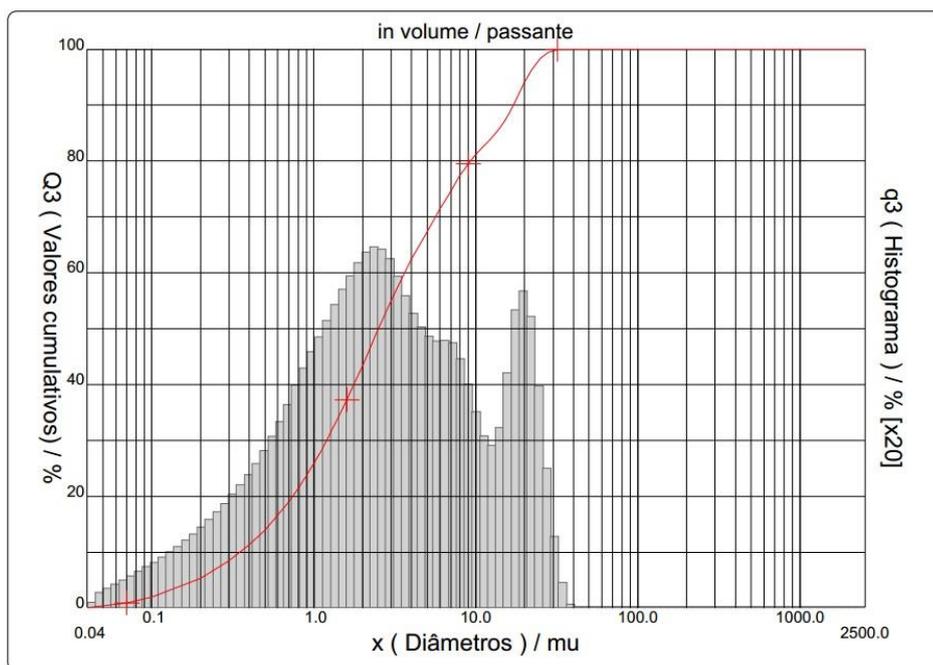


Figura 12. Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio MA. Observa-se um diâmetro médio de 5,49 μm (10% das partículas com diâmetro < 0,35 μm , 50% < 2,51 μm , 90% < 17,09 μm), (OLIVEIRA, 2019).

Pelo DRX, Figura 13, nota-se que o autor não conseguiu obter a formação de 100% da fase espinélio usando a técnica de SSF, usando temperatura de calcinação de 1300°C, havendo a formação de uma segunda fase, referente à alumina.

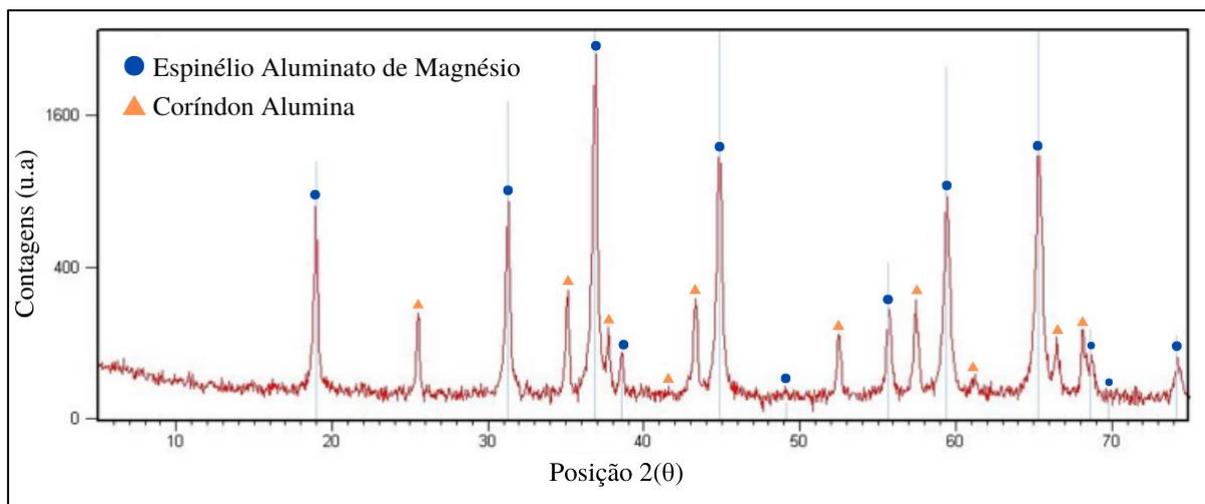


Figura 13. DRX do pó sintetizado via sais fundidos. Observa-se a aparição de uma segunda fase referente à Alumina. (Adaptado de OLIVEIRA, 2019).

O autor (OLIVEIRA, 2019) conseguiu a obtenção do corpo de prova (CP) via sal fundido usando um processo de prensagem uniaxial e temperatura de sinterização igual a 1600°C. Os resultados sobre a densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLQ) são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores médios da DA, PA, AA e RLQ do espinélio MA sinterizado (OLIVEIRA, 2019).

Propriedades físicas	Média
DA (g/cm ³)	3,32
PA (%)	3,60 ± 2,12
AA (%)	1,07 ± 0,63
RLQ (%)	10

4.6.7 - SÍNTESE VIA SOL-GEL

A técnica de síntese via sol-gel parte de uma solução homogênea contendo todos os ingredientes catiônicos. A solução é seca gradualmente e, dependendo das espécies presentes, pode transformar-se em uma 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 tratado termicamente para remover os componentes voláteis, presos nos poros do gel, ou grupos orgânicos ligados quimicamente, promovendo a cristalização do produto final (LIMA, 2007).

Pós de espinélios de MA preparados por processo de sol-gel são puros, homogêneos, altamente reativos e a temperatura de síntese é baixa (800 – 1000°C), porém os precursores apresentam alto custo. O método de síntese via sol-gel que usa uma mistura de sais de alumínio e de magnésio e, posteriormente, submetidos à

pirólise, também apresenta o inconveniente da presença de impurezas nos sólidos (HECK et. al., 2005).

Os autores CHEN et. al. (2008) sintetizaram espinélio $MgAl_2O_4$ usando nitratos e citratos como precursores. Os resultados mostraram que os autores conseguiram a formação da fase espinélio para as temperaturas de calcinação de 750, 850 e 1000°C com patamar de queima de 2h. Os resultados são mostrados na Figura 14. Ademais, os autores obtiveram um material nanométrico conforme a partir da técnica MET, vide Figura 15.

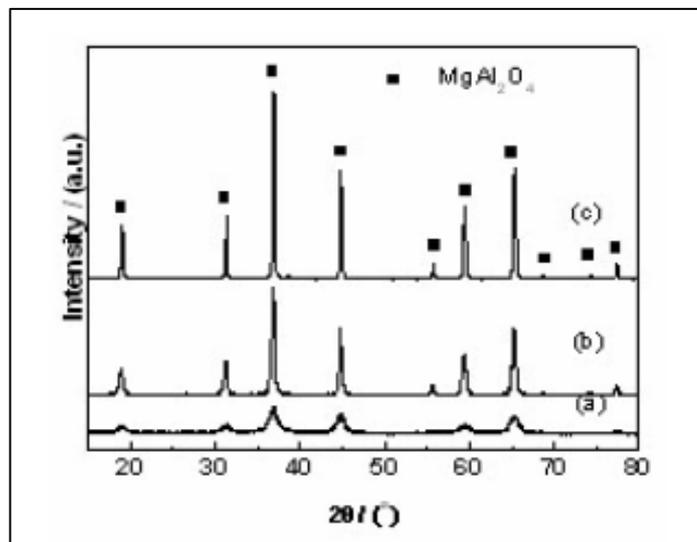


Figura 14. DRX dos pós de espinélio calcinados a diferentes temperaturas (a) 750°C (b) 850°C, e (c) 1000°C por 2h.

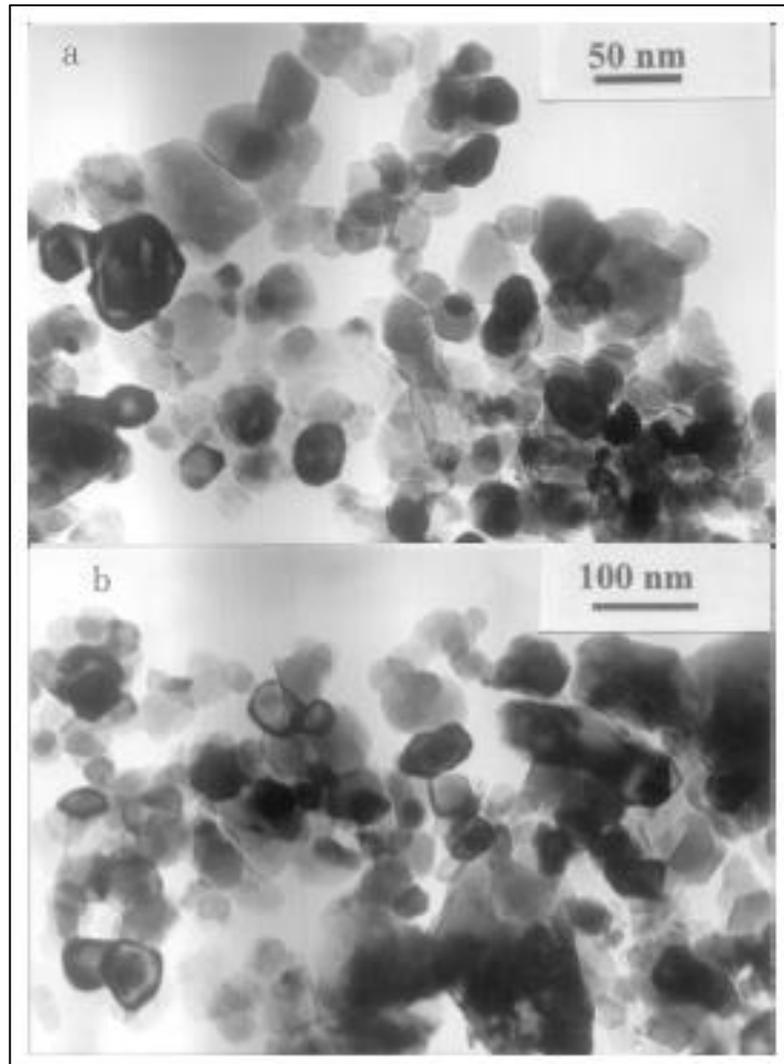


Figura 15. Imagens via MET para amostras calcinadas a (a) 850°C e (b) 1000°C por 2h.

Os autores FIGUEREDO et. al. (2017) na síntese do espinélio via sol-gel usando nitratos e gelatina como precursores orgânicos obteve partículas com morfologia em forma de pratos porosos, conforme Figura 16.

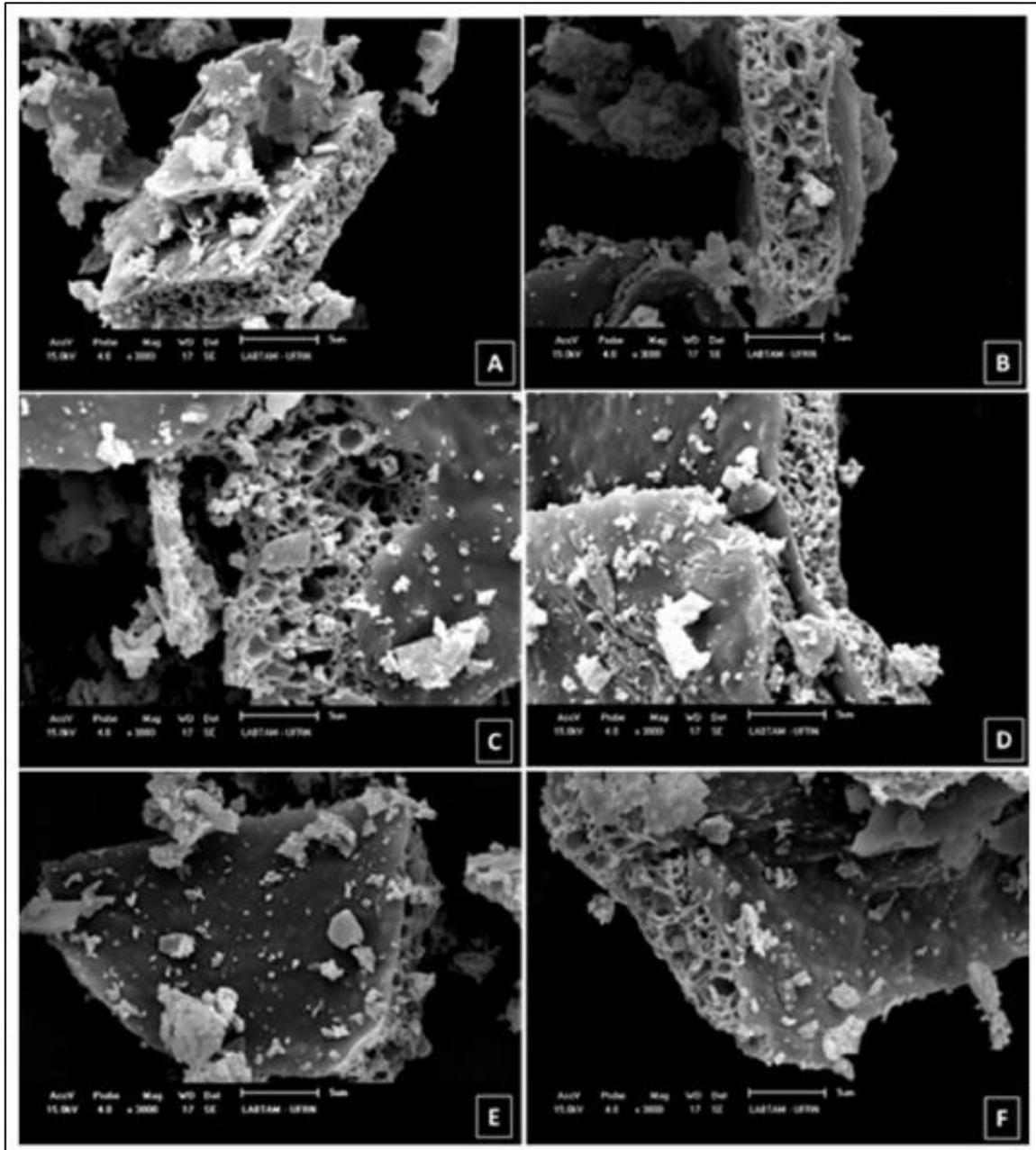


Figura 16. Imagens por MEV de MgAl₂O₄ A) 700°C/2h, B) 700°C/4h, C) 900°C/2h, D) 900°C/4h, E) 1100 °C/2h e F) 1100°C/4h.

DU et. al. (2014) estudaram a influência do tamanho do cristalito para diferentes temperaturas de calcinação para o espinélio MgAl₂O₄ sintetizado via sol-gel, Figura 17. Os autores concluíram que com o aumento da temperatura, houve também um aumento do tamanho dos cristalitos.

Tempeatura de Calcinação (°C)	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm) D_{XRD}	Área específica de superfície (m ² /g)	Tamanho de Cristalito (nm) D_{BET}
500	254.3	n.d.
700	4.72	12.6	179.7	9.4
800	23.76	14.1	133.4	12.7
900	95.63	25.7	64.8	26.5
1000	99.7	30.5	52.9	31.9

Figura 17. Grau de cristalinidade, área superficial específica e tamanho cristalino (D_{XRD} e D_{BET}) de amostras de espinélio obtidas em diferentes temperaturas (Adaptado de DU et. al., 2014).

Os autores GUOTIAN et. al. (2005) conseguiram obter o espinélio MA para diferentes temperaturas de calcinação, usando os precursores isopropóxido de alumínio [Al(-O-i-C₃H₇)₃], Acetato de magnésio tetrahidratado [Mg(CH₃COO)₂ 4H₂O], conforme a Figura 18. Os resultados mostraram que para temperaturas abaixo de 700°C não foi possível a obtenção da fase espinélio. Nota-se que em 700, 800, 900°C foi possível obter o espinélio MA. Ademais, o autor mostra nos resultados que quanto maior a temperatura de calcinação maior a cristalinidade do material final obtido.

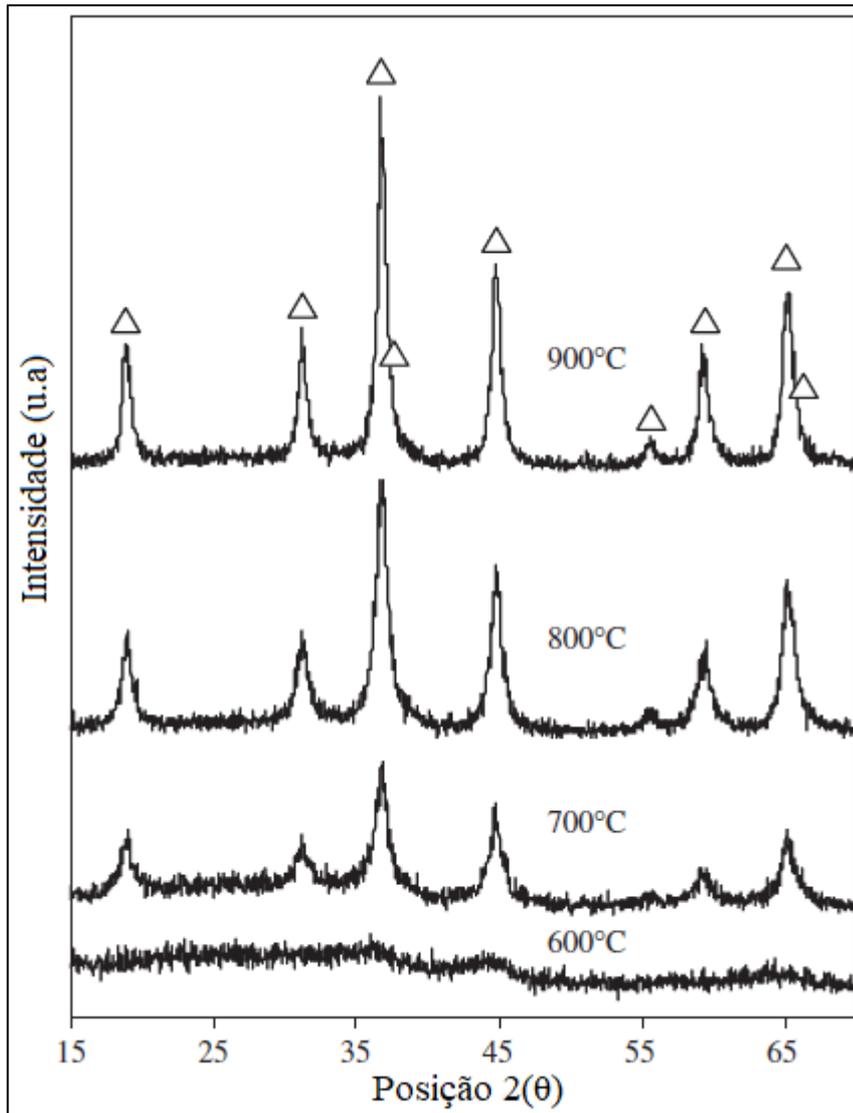


Figura 18. Cristalização do espinélio após 5h de calcinação em diferentes temperaturas (Adaptado de GUOTIAN et. al., 2005).

Os autores HECK et. al. (2005) sintetizaram via sol-gel o pó espinélio $MgAl_2O_4$ usando alcóxidos metálicos de Mg e Al. Os autores concluíram que é possível preparar o espinélio $MgAl_2O_4$ puro, em temperaturas de calcinação igual e superior a 700°C, Figura 19. Além disso, eles também concluíram que o tamanho das partículas e dos cristalitos depende diretamente da temperatura de calcinação, Figura 20.

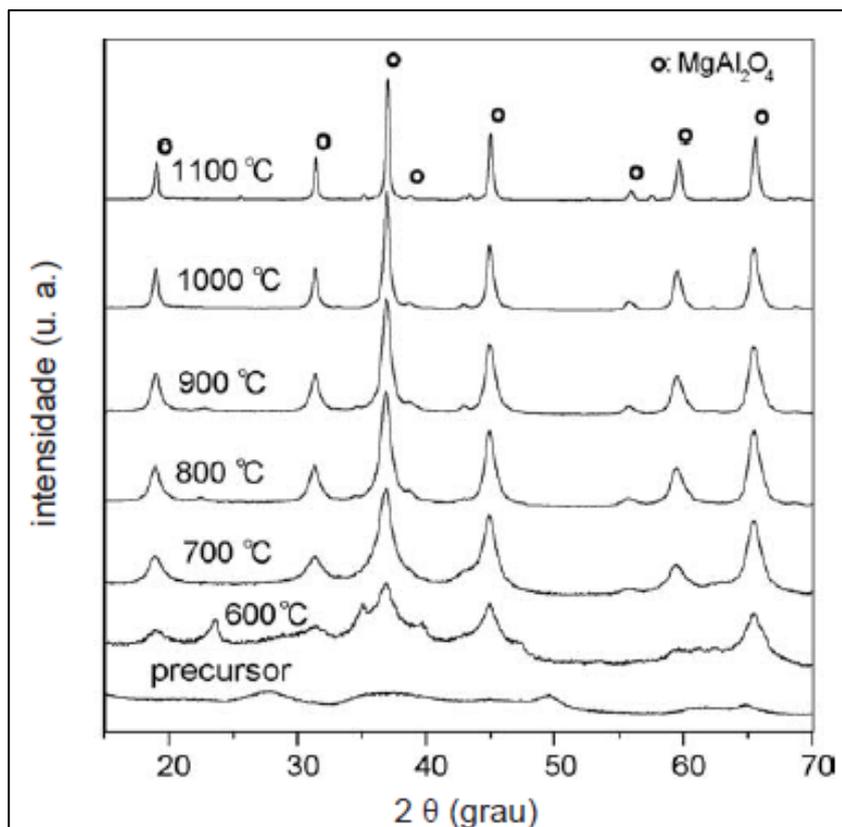


Figura 19. Difratoogramas de raios X do precursor e das amostras calcinadas (HECK et. al., 2005).

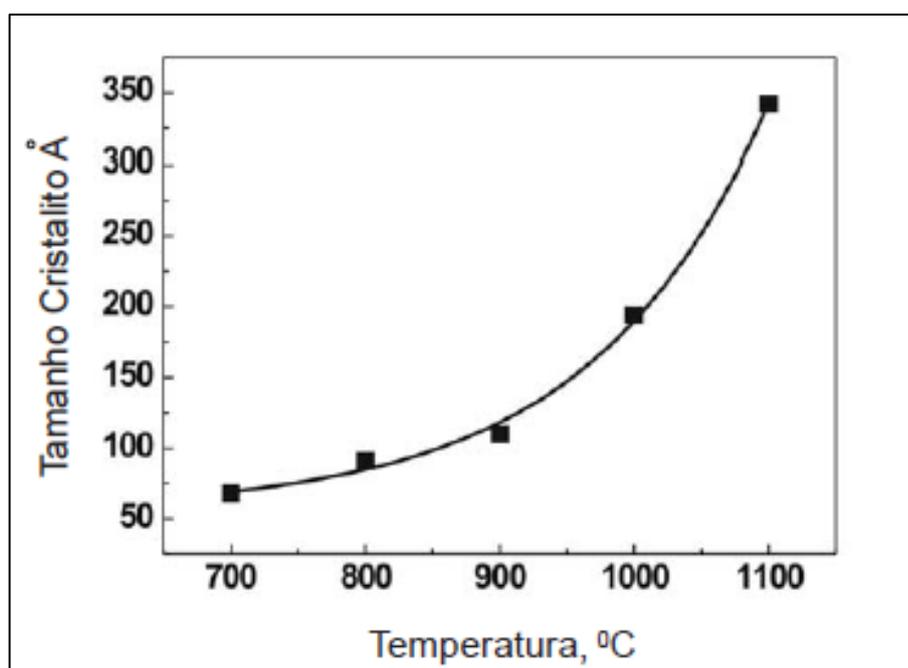


Figura 20. Influência da temperatura de calcinação no tamanho de cristalitos (HECK et. al., 2005).

4.6.7.1 - MÉTODO CITRATO-NITRATO

Entre os métodos sol-gel utilizados para a produção de óxidos mistos, o método citrato-nitrato é sem dúvida um dos mais versáteis. O processo envolve a utilização de nitratos inorgânicos como fontes de cátions e de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) como mineralizador (DANKS et. al., 2016).

A presença do composto orgânico cumpre uma variedade de funções. Como quelante, o ácido complexa os cátions, aumentando sua solubilidade e, conseqüentemente, garantindo que não ocorra a precipitação de óxidos e hidróxidos indesejados (VAQUEIRO et. al., 1997; HWANG et. al., 2001). Também neste papel, o ácido cítrico ajuda na melhor distribuição dos cátions no interior do retículo formado, garantindo a homogeneidade do material formado. Tal fator é de elevada importância quando se trata da síntese de óxidos de dois ou mais metais, como no caso do presente estudo. Além disso, o ácido cítrico age como mineralizador, auxiliando na formação da rede polimérica incipiente (DANKS et. al., 2016). A presença da matriz orgânica garante que, quando a nucleação ocorrer, os sítios sejam numerosos e bem distribuídos, garantindo pequeno tamanho de partícula (BRINKER et. al., 1990).

Seu terceiro papel na síntese é o de combustível. Sob aquecimento em presença de nitratos, fortes agentes oxidantes, uma rápida reação de combustão autopropagada ocorre no xerogel. Nesta reação, os nitratos oxidam rapidamente a matéria orgânica contida no ácido cítrico. Em vários casos, o aquecimento causado por essa autoignição já é suficiente para a cristalização do material desejado (DANKS et. al., 2016). A liberação de gases durante a combustão também pode levar à geração de produtos porosos ou esponjosos, como desejado para várias aplicações (LI et. al., 2009). Além disso, a velocidade com que a essa reação exotérmica ocorre pode gerar formas que são termodinamicamente metaestáveis, dado que o controle do processo é tomado por condições cinéticas (DANKS et. al., 2016).

MONTUILLIOUT et. al. (1999) utilizando o método citrato-nitrato, complexando com ácido cítrico os nitratos de alumínio e magnésio, obtiveram o espinélio MA puro com temperatura de calcinação igual a 700°C. Os autores relataram que durante o processo, o complexo é aquecido e copolimerizado com α,α' -azoisobutironitrila e posteriormente é calcinado.

5.1 - MATERIAIS

Para a produção do espinélio $MgAl_2O_4$ via síntese por sol-gel fez-se o uso dos seguintes precursores:

- Nitrato de alumínio nonahidratado - $Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98.0%) do fornecedor Sigma-Aldrich;
- Nitrato de magnésio hexahidratado - $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98.0%) do fornecedor Sigma-Aldrich;
- Ácido cítrico - $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ($\geq 99.0\%$) do fornecedor Sigma-Aldrich.

5.2 - MÉTODOS

5.2.1 - OBTENÇÃO DO PÓ ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ VIA SOL-GEL

Preparação: para a produção do pó utilizou-se os precursores apresentados na Tabela 4. A relação de peso utilizada foi de 2:1:3 (Al:Mg:Cit). A relação de peso utilizada foi de 2:1:3 (Al:Mg:Cit), baseada em (JUNIOR, 2015, 2018), em que o autor conseguiu obter a fase espinélio da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) nessas condições. Os reagentes foram pesados em balança analítica Shimadzu AUW220D. Inicialmente 20 ml de água deionizada foram aquecidos em banho-maria até $70^\circ C$. Após, o aquecimento, os precursores foram misturados em um béquer e colocados em um agitador magnético até a completa dissolução. A temperatura foi aumentando gradualmente até chegar aos $90^\circ C$, sendo mantida por 1h30 até a formação do gel. O gel resultante foi colocado em estufa (da marca Sanchis) a $100^\circ C$ e deixado lá por 24h, com o objetivo de secagem da água restante na solução.

Tabela 4. Precursores com as quantidades utilizadas para a produção do pó espinélio MA.

Precursor	Quantidade
$\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	7,5020 gramas (0,002 mol)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,5641 gramas (0,001 mol)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,3042 gramas (0,003 mol)
Água deionizada	20 ml

Calcinação: após a preparação transferiu-se a amostra em um cadinho de alumina para um forno mufla, com rampa de 10°C/min e 2h de patamar a 800°C, 900°C e 1000°C. O resfriamento ocorreu no forno. Vide Figura 21. Além disso, duas amostras foram calcinadas com rampa de 10°C/min e 2h de patamar a 600°C e 1250°C, somente para análise do aspecto visual dos pós.

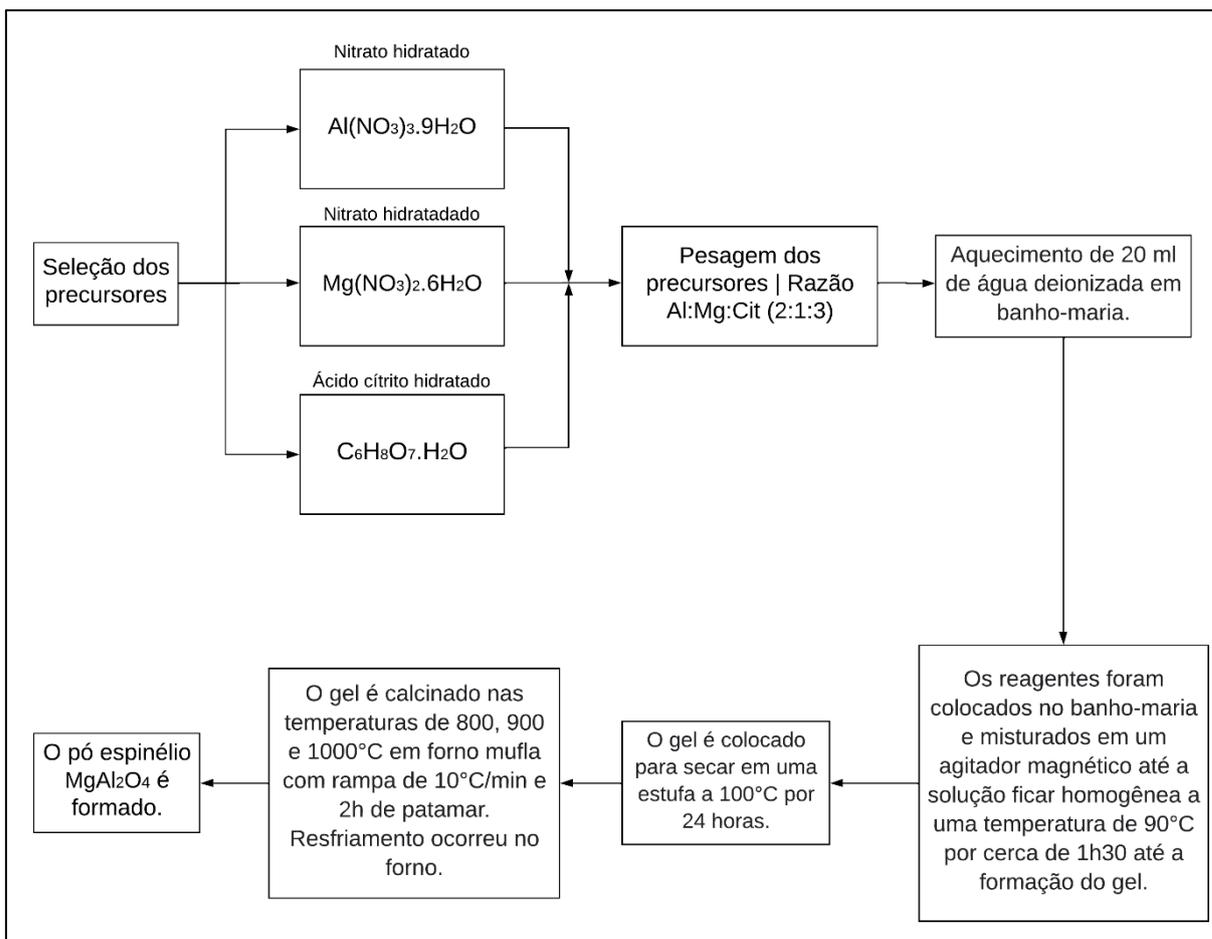


Figura 21. Fluxograma do processo da síntese do pó de espinélio MA via sol-gel.

5.2.2 - SÍNTESE DO ESPINÉLIO MA COMO SINTERIZADO

Granulação: o pó de espinélio MA foi granulado com solução de PVA 3% em massa.

Pesagem: Foram pesadas, em balança analítica Shimadzu AUW220D, 3 frações do pó espinélio para cada temperatura de calcinação (800, 900 e 1000°C), os valores mássicos foram de 750 mg cada.

Prensagem: todos os pós granulados (amostras) foram prensados em forma de pastilha em uma matriz, com 10mm de diâmetro, com uma prensa hidráulica Bovenau. A carga aplicada foi de 2000 kgf.



Figura 22. Foto do pó MA, após o processo de prensagem.

Sinterização: as amostras foram sinterizadas em um forno Maitec, com uma rampa de 5°C/min e 3h de patamar a 1600°C. O resfriamento ocorreu ao forno. Os parâmetros de sinterização (rampa de aquecimento e o patamar de temperatura) foram baseados no trabalho de DENG et. al. (2016), que nessas condições obteve a maior porcentagem de formação da fase espinélio. A Figura 23, mostra o fluxograma do processo de sinterização.

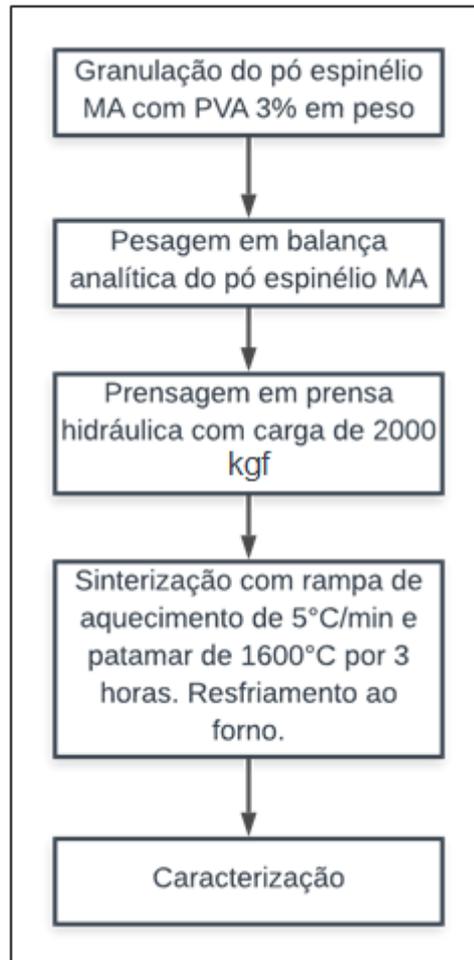


Figura 23. Fluxograma do processo de sinterização do pó de espinélio MA.

5.2.3 - CARACTERIZAÇÃO DO PÓ OBTIDO

5.2.3.1 - ANÁLISE TÉRMICA

A massa do xerogel (massa dos precursores não calcinados) analisada foi cerca de 37,1 mg. A análise térmica foi realizada em uma termobalança da marca NETZSCH, modelo STA 409C, com cadinho de alumina tipo prato, com atmosfera de gás nitrogênio até 1100°C a uma taxa de 10°C/min.

5.2.3.2 – GRANULOMETRIA

A distribuição do tamanho das partículas do pó sintetizado e tratado termicamente foi determinada por Granulometria por Difração a Laser (GDL), em um equipamento fabricado pela Cilas (modelo 1180). A faixa de detecção deste equipamento situa-se entre 0,04 a 2500 μm . As amostras analisadas por esta técnica foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas à agitação por ultrassom durante 180 segundos para desaglomeração.

5.2.3.3 - FASES PRESENTES E TAMANHO DE CRISTALITO

As fases mineralógicas foram investigadas utilizando um Difrátômetro de raios X, marca Philips, modelo X'Pert MDP (tudo de Raios X com radiação $\text{Cu K}\alpha$). Os dados foram coletados a um passo $0,05^\circ$, tempo por passo 1 segundo, em um intervalo de ângulos 2θ de 5 a 75° .

As fases foram investigadas utilizando também a técnica de espectrometria RAMAN, com um equipamento Renishaw in Via Spectrometer System for Raman Spectral Analysis, LASER de 532 nm e potência de 50 mW.

Para o cálculo do tamanho de cristalito foi utilizado a Equação de Scherrer (1).

$$t_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos 2(\theta)} \quad (1)$$

t_c = tamanho de cristalito (nm); K = constante de Scherrer; λ = comprimento de onda da radiação utilizada (nm); β = largura na meia altura do pico de difração (FWHM) em radianos; θ = ângulo de Bragg (radianos). O valor de K é igual a 0,91 e o valor de λ é igual 0,154 nm.

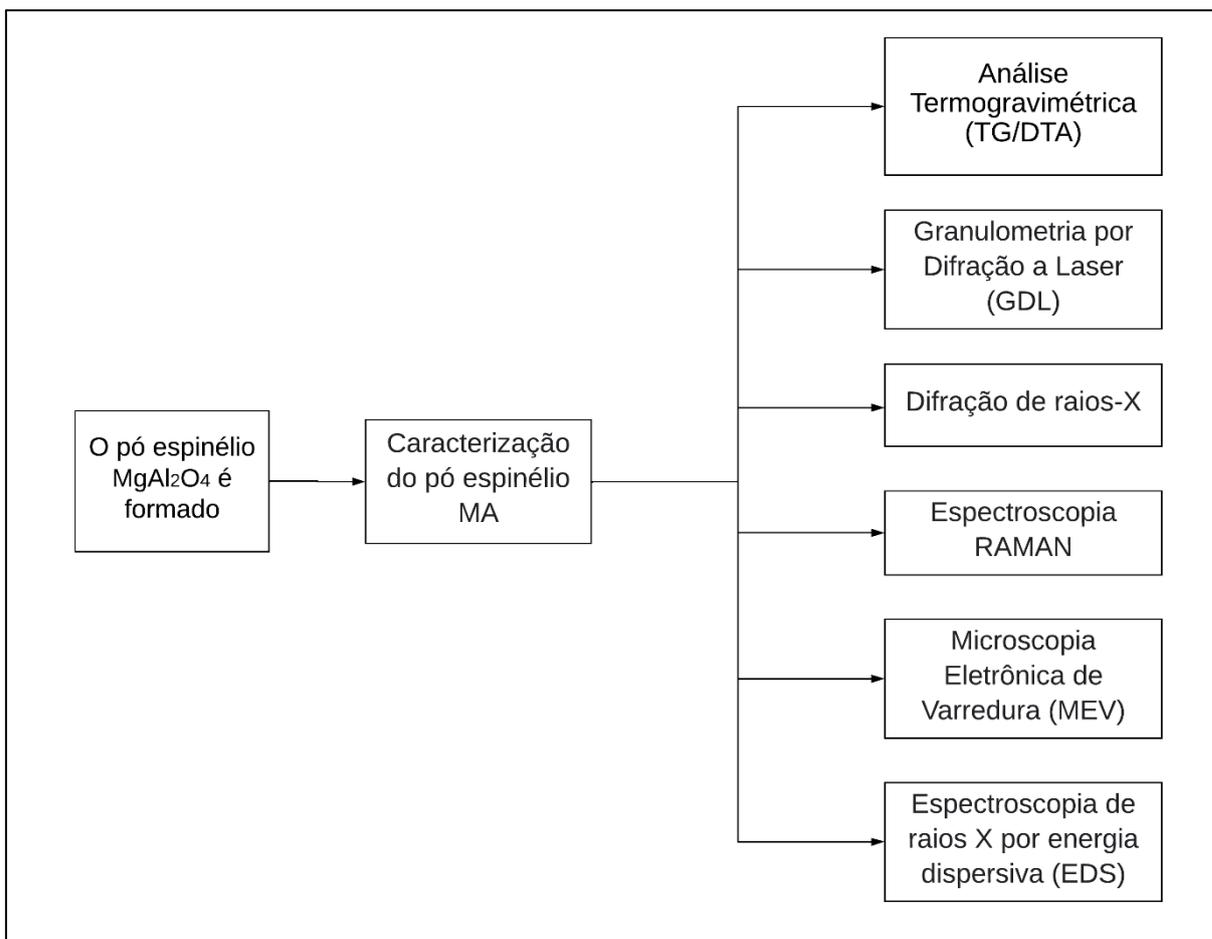


Figura 24. Fluxograma do processo de caracterização do pó espinélio MA.

5.2.3.4 - MICROESTRUTURA DOS PÓS SINTETIZADOS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) foram realizadas no equipamento Hitachi, modelo TM3000, e possibilitaram a obtenção das imagens da morfologia dos pós sintetizados, bem como sua composição química quantitativa.

5.2.4 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO ESPINÉLIO SINTERIZADO

5.2.4.1 - DENSIDADE APARENTE

A medida de densidade aparente (DA) do espinélio sinterizado foi obtida a partir do método de Arquimedes utilizando a Equação 2.

$$DA (\%) = \left[\frac{M_{seca}}{(M_{úmida} - M_{imersa})} \right] * \rho_{água} * 100 \quad (2)$$

M_{seca} é equivalente à massa da amostra seca em estufa a 100°C por 24h;
M_{úmida} é a massa úmida da amostra após permanecer imersa em água por 24h;
M_{imersa} é a massa da amostra quando completamente imersa em água;
ρ_{água} é a densidade da água na temperatura em que foram realizados os ensaios (25°C).

5.2.4.2 - POROSIDADE APARENTE

A medida de porosidade aparente (PA) do espinélio MA sinterizado foi obtida a partir do método de Arquimedes, segundo a Equação 3.

$$PA (\%) = \left[\frac{(M_{úmida} - M_{seca})}{[M_{úmida} - M_{imersa}]} \right] * 100 \quad (3)$$

5.2.4.3 - ABSORÇÃO DE ÁGUA

A medida de absorção de água (AA) do espinélio MA sinterizado foi obtida segundo a Equação 4.

$$AA (\%) = \left[\frac{(M_{seca} - M_{úmida})}{M_{seca}} \right] * 100 \quad (4)$$

5.2.4.4 - RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA

A medida da retração linear de queima do espinélio MA sinterizado foi obtida segunda a Equação 5.

$$RLQ (\%) = \left[\frac{(L - L_0)}{L} \right] * 100 \quad (5)$$

Onde L é a largura da peça após sinterização e L_0 é a largura da peça a verde.

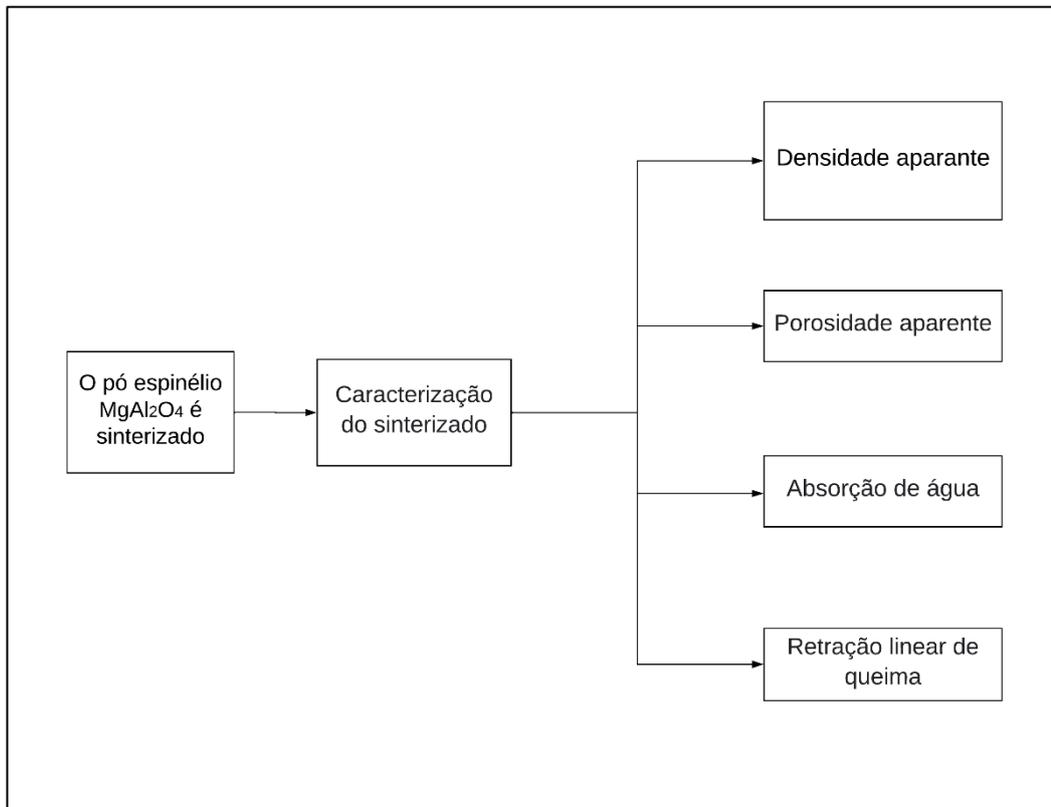


Figura 25. Fluxograma do processo da caracterização física do espinélio MA sinterizado.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - ANÁLISE TÉRMICA DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$

As curvas TG e DTA do xerogel são mostradas na Figura 26. A perda de massa total foi cerca de 79,92% até a temperatura de 1100°C. A perda de massa inicial até 154°C pode estar associado à evaporação da água presentes nos reagentes, o que causou uma perda de massa de cerca de 6% (ERHARDT et. al. 2020). Nas temperaturas entre 153 e 171°C, a segunda perda de massa, cerca de 25,3%, usualmente está associado com a decomposição dos grupos hidroxila ou carboxila do ácido cítrico (M. GHARAGOZLOU, 2009). Os picos endotérmicos em 275°C e 410°C, acompanham uma perda de massa aproximada de 13,3% atribuída à oxidação de íons nitrato residuais (MILAN et. al. 2005). Entre as temperaturas de 200°C e 400°C, pode ser questionado vários eventos, inclusive a cristalização do espinélio $MgAl_2O_4$ a partir de 200°C, assim como pico endotérmico em 410°C que pode estar associado também com a remoção de íons hidróxido e moléculas estruturais de água (MILAN et. al. 2005). Além disso, pela curva termogravimétrica, constata-se que a perda de massa associada aos produtos da reação via sol-gel encerra-se para temperaturas um pouco acima de 600°C. Após 600°C, nenhuma mudança significativa foi verificada na quantidade de pós de espinélio produzida. Então a partir do gráfico TG e DTA com a adição de outros trabalhos (CHEN et. al., 2008; GUOTIAN et. al., 2005; HECK et. al., 2005) foi possível definir as temperaturas de calcinação deste trabalho, para fins de estudo das fases formadas, tamanho de cristalito, microestrutura dos pós sintetizados. A amostra calcinada a 600°C foi descartada pelo seu aspecto visual, Figura 27, embora o gráfico da análise TG (Figura 26) mostre que houve uma perda muito pequena de massa.

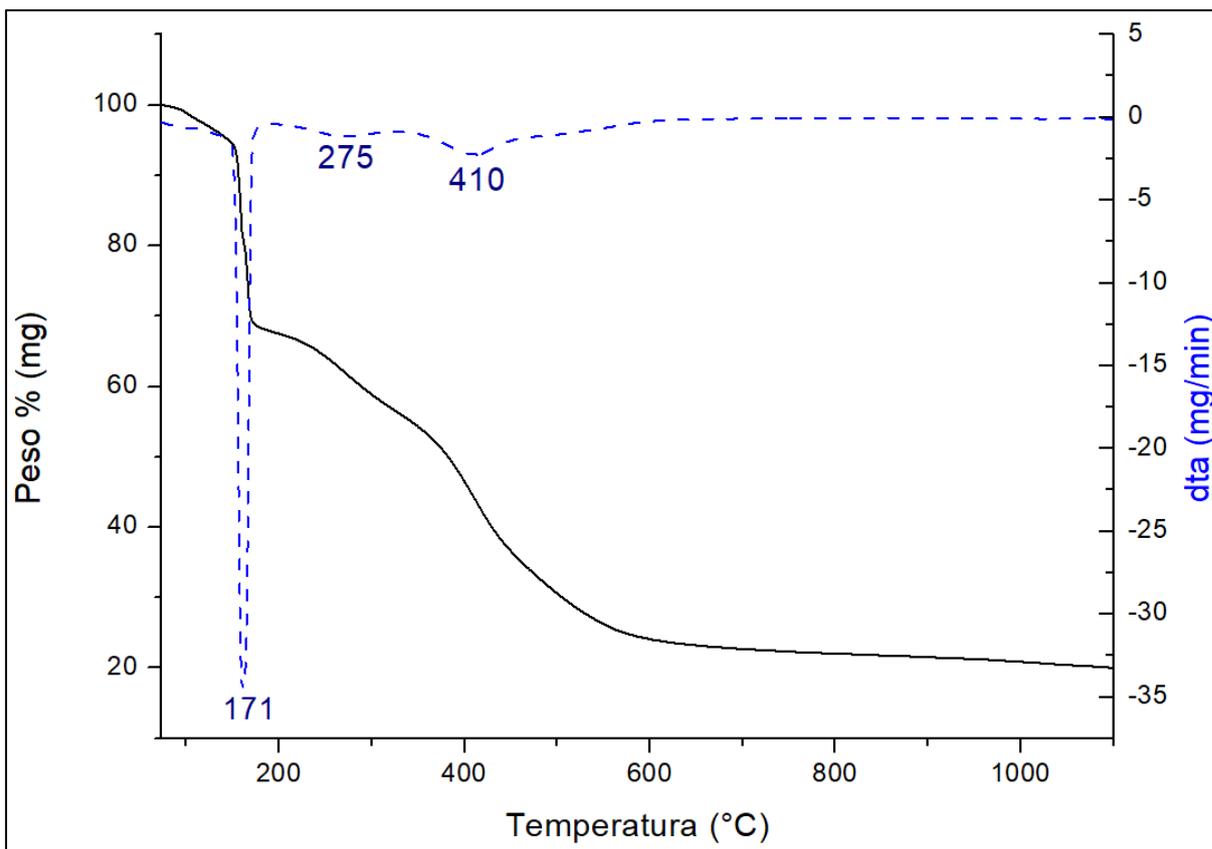


Figura 26. Curva TG e DTA do xerogel em atmosfera de gás nitrogênio (N₂).

6.2 - OBTENÇÃO DO PÓ ESPINÉLIO MgAl₂O₄ COMO SINTETIZADO

A Figura 28 apresenta a imagem fotográfica dos pós sintetizado na razão estequiométrica conforme item 6.5. Os pós calcinados a 800, 900 e 1000°C apresentaram uma cor acinzentada (cinza claro) que está atribuída ao carbono remanescente, oriundo do ácido cítrico. Como os pós nas temperaturas de calcinação de 800-1000°C apresentaram um aspecto visual semelhante de cor, foram feitas mais duas queimas uma queima a 600°C outra a 1250°C para observar se a temperatura de calcinação usadas nesse método via sol-gel modificado teria alguma influência na aparência dos pós sintetizados.

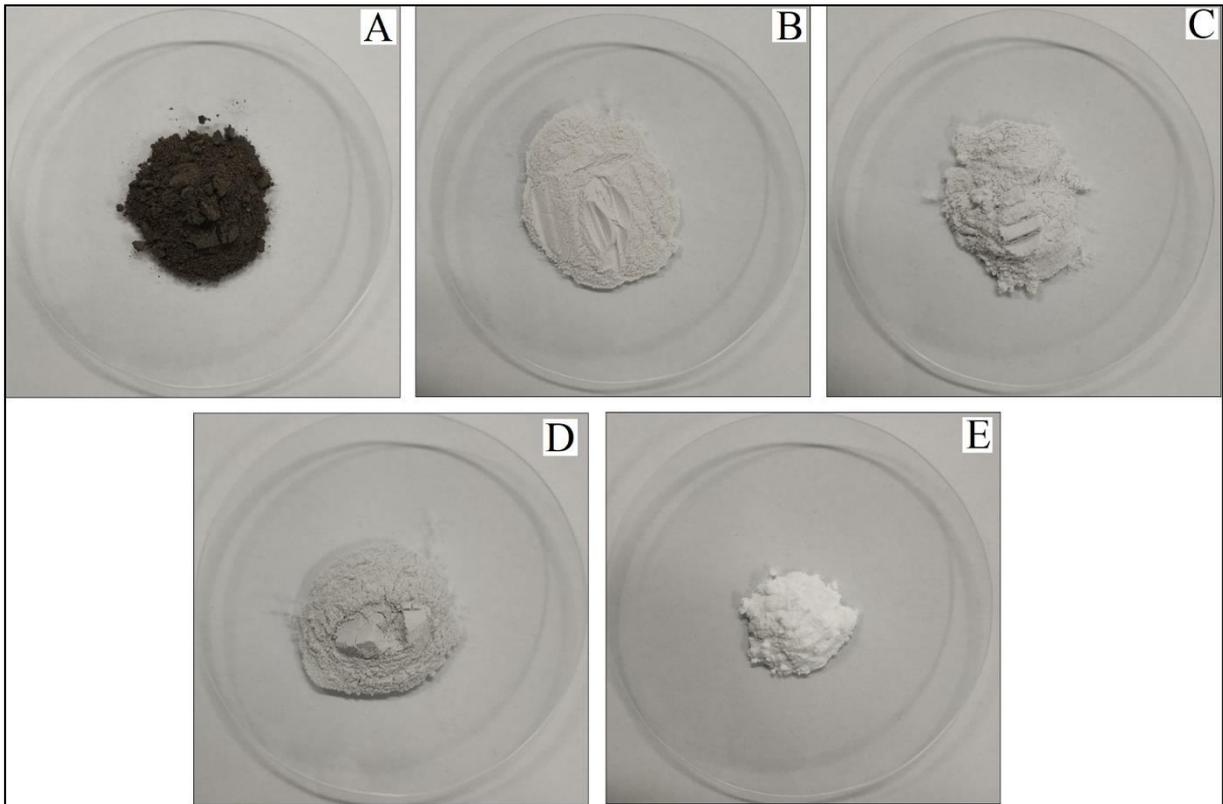


Figura 27. Aspecto dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$ sintetizado via sol-gel calcinados a $600^\circ C$ (A), $800^\circ C$ (B), $900^\circ C$ (C), $1000^\circ C$ (D) e $1250^\circ C$ (E). Observa-se uma diferença significativa de cor nos pós calcinados em (A) e em (B).

Observa-se que a temperatura de queima influenciou o aspecto visual dos pós calcinados em diferentes temperaturas. No pó calcinado a $600^\circ C$, podemos observar que este apresentou um aspecto escuro e o pó calcinado a $1250^\circ C$ apresentou um aspecto mais claro quando comparado aos demais pós. Diante disso, a massa foi mensurada antes e após o processo na síntese do pó a $800^\circ C$ e a $1250^\circ C$.

Os resultados mostraram que o pó calcinado a $800^\circ C$ apresentou uma massa final, aproximadamente, 15% maior quando comparada com a massa final do pó sintetizado a $1250^\circ C$. Esse acréscimo de massa no pó calcinado a $800^\circ C$ está relacionado, como descrito anteriormente, com a presença de carbono residual durante o processo de síntese utilizado neste trabalho. Salienta-se que o pó queimado a $600^\circ C$ foi calcinado apenas para análise visual, ou seja, nenhuma técnica foi utilizada para sua caracterização. Na revisão bibliográfica deste trabalho é relatado que a técnica de síntese via sol-gel é capaz de produzir pós de espinélio MA a partir de $700^\circ C$ (GUOTIAN et. al., 2005; HECK et. al., 2005; DU et. al. 2014).

6.3 - GRANULOMETRIA DO PÓ SINTETIZADO

As análises granulométricas por difração a laser dos pós sintetizados indicaram, após desaglomeração com almofariz e pistilo, o tamanho médio das partículas. A distribuição do tamanho de partícula dos pós calcinados a 800°C é mostrado na Figura 28 e na Tabela 5. As partículas apresentaram um diâmetro médio de 37,53 µm (mostrando que 10% das partículas têm um diâmetro de até 9,78 µm, 50% das partículas têm um diâmetro médio de até 37,89 µm e 90% delas têm um diâmetro de até 82,00 µm). Pode-se constatar que há um maior percentual de partículas maiores, enquanto as partículas menores representam uma fração muito menor.

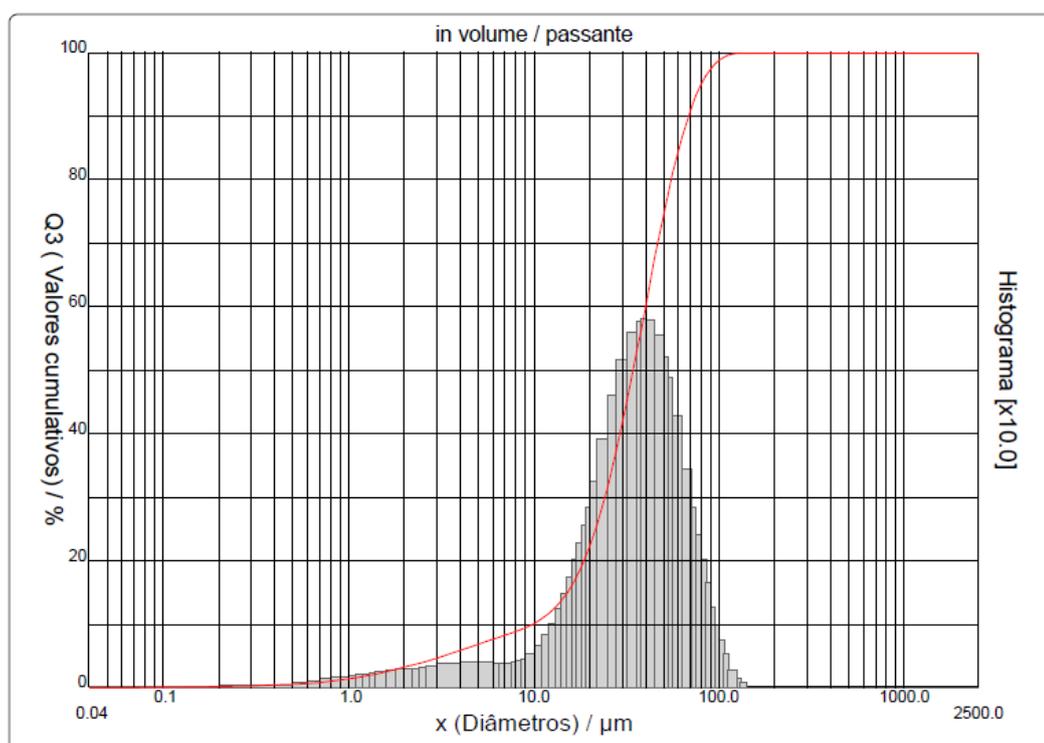


Figura 28. Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via sol-gel, após tratamentos térmicos a 800°C e desaglomeração (almofariz e pistilo).

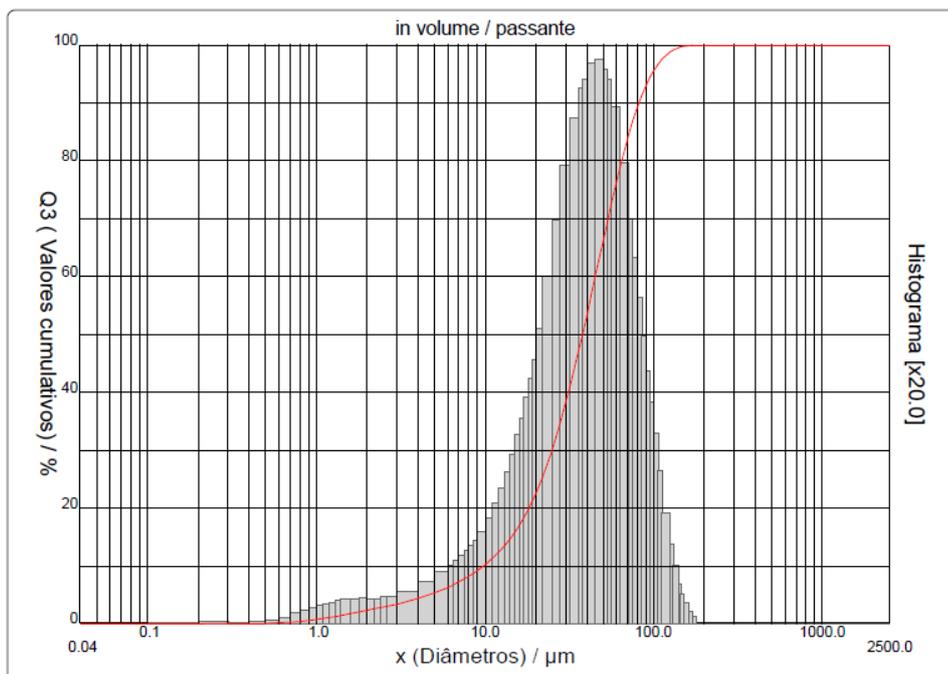


Figura 29. Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via sol-gel, após tratamentos térmicos a $900^\circ C$ e desaglomeração (almofariz e pistilo).

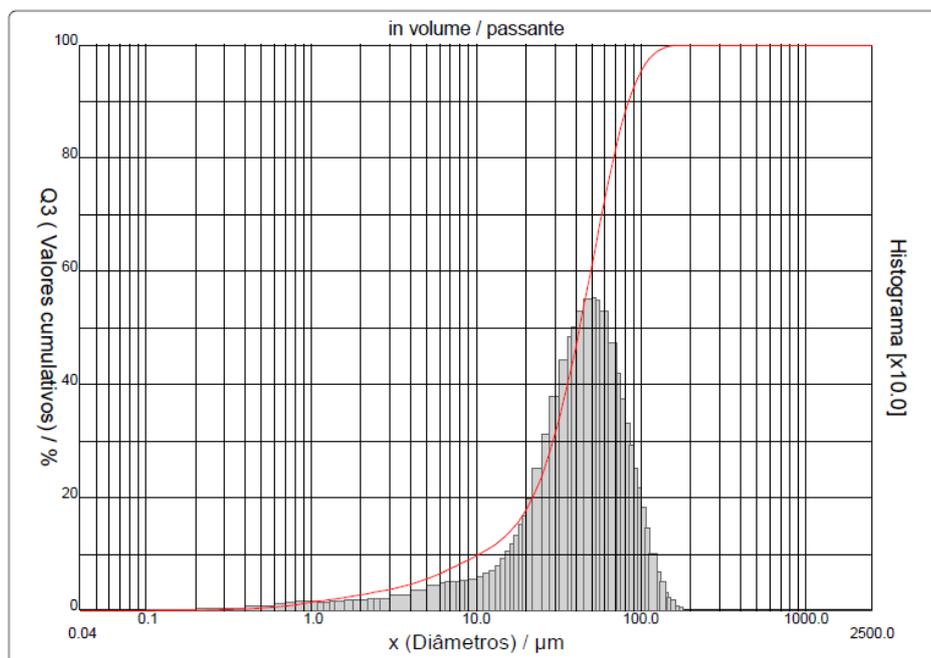


Figura 30. Distribuição do tamanho de partículas dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$, obtidos via sol-gel, após tratamentos térmicos a $1000^\circ C$ e desaglomeração (almofariz e pistilo).

Tabela 5. Valores da distribuição granulométrica do pó de espinélio MA, após tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C. Desaglomeração (almofariz e pistilo).

Temperatura	800°C	900°C	1000°C
Diâmetro	(μm)	(μm)	(μm)
D ₁₀	9,78	9,77	10,39
D ₅₀	34,42	37,89	42,34
D ₉₀	68,57	82,00	84,18
D _{MÉDIO}	37,53	42,85	45,99

Em relação ao pó calcinado a 900°C. A sua distribuição do tamanho de partícula é mostrada na Figura 29 e na Tabela 5. As partículas apresentaram um diâmetro médio de 42,85 μm (mostrando que 10% das partículas possuem um diâmetro de até 9,77 μm , 50% das partículas possuem um diâmetro médio de até 37,89 μm e 90% delas possuem um diâmetro de até 82,00 μm). Pode-se constatar que há um maior percentual de partículas maiores, enquanto as partículas menores representam uma fração muito menor.

Em relação ao pó calcinado a 1000°C. A sua distribuição do tamanho de partícula é mostrada na Figura 30 e na Tabela 5. As partículas apresentaram um diâmetro médio de 45,99 μm (mostrando que 10% das partículas possuem um diâmetro de até 10,39 μm , 50% das partículas possuem um diâmetro médio de até 42,34 μm e 90% delas possuem um diâmetro de até 84,18 μm). Pode-se constatar que há um maior percentual de partículas maiores, enquanto as partículas menores representam uma fração muito menor. Os valores dos diâmetros de partículas apresentados na Tabela 5 estão de acordo, com a literatura, já que o aumento da temperatura pode ocasionar um aumento do tamanho de partícula (agregação), formando partículas maiores, provavelmente, em razão da sintetização dos cristalitos nanométricos. O autor OLIVEIRA (2019), utilizando a técnica de síntese via SSF, conseguiu obter um espinélio MA com diâmetro médio de partícula igual 5,49 μm para uma temperatura de calcinação de 1300°C, usando como precursores alumina (Al_2O_3) e magnésia

(MgO) micrométricos. Porém, para obtenção do pó via SSF, temos um processo mais complexo e demorado, com maior custo energético, Figura 11, quando comparado com a rota de síntese via sol-gel apresentada neste trabalho, Figura 21.

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

O fenômeno fundamental de agregação envolvido com os nanocristais pode ser atribuído à elevada energia de superfície em consequência da pureza dos pós formados. Isto faz com que as partículas resultantes se agreguem através de um processo típico de queima, isto é, de redução de área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, o qual depende mais da temperatura do que do tempo de exposição (REED, 1994, CAO et. al., 2011). Assim, o tamanho de cristalito e de partículas vai depender principalmente da temperatura de calcinação, os quais podem variar para diferentes rotas de obtenção.

6.4 - FASES PRESENTES DOS PÓS SINTETIZADOS E TAMANHO DE CRISTALITO

A partir da análise em DRX do pó sintetizado nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C, pode-se observar que nos três casos houve a formação do espinélio puro, ou seja, houve a formação da fase espinélio $MgAl_2O_4$ (ficha ICSD 031375), conforme pode ser visto nas Figuras 31, 32 e 33. Porém, observa-se que o pó sintetizado apresentou cristalinidade diferente para cada temperatura, sendo que o pó sintetizado a 800°C apresentou maior região amorfa e menor intensidade dos picos, e o pó queimado a 1000°C apresentou menor região amorfa e maior intensidade dos picos. Os tamanhos dos cristalitos para as diferentes temperaturas, calculados a partir da Equação de Scherrer (1), podem ser vistos na Tabela 9. Os parâmetros usados para o cálculo podem ser vistos nas Tabelas 6, 7 e 8. No resultado apresentado na Figura 34, observa-se em forma de gráfico o aumento do tamanho dos cristalitos, conforme a temperatura é aumentada.

CHEN et. al. (2008) também obtiveram tamanho de cristalito nanométrico (76 nm), utilizando nitratos e citratos como precursores, para uma temperatura de

calcinação de 1000°C, com patamar de 2h. Eles ainda relatam que houve um aumento do tamanho dos cristalitos com o aumento da temperatura. DU et. al. (2014) obtiveram tamanho de cristalitos variando de 14,1 - 30 nm, para um espinélio MA calcinado nas mesmas temperaturas e tempo de patamar deste trabalho. Esses valores são muito próximos dos tamanhos de cristalitos apresentados no presente trabalho. DU et. al. (2014) sintetizaram o pó via sol-gel com a utilização de nitratos hidratados de alumínio e magnésio, acrilamida e $C_7H_{11}N_2O_2$ (DU et. al., 2014). Em comparação com o DRX do método via SSF, apresentado pelo autor OLIVEIRA (2019), Figura 13, observa-se que, pelo referido método, o autor não conseguiu obter 100% da formação da fase espinélio, se comparado com a técnica via sol-gel apresentada no presente trabalho.

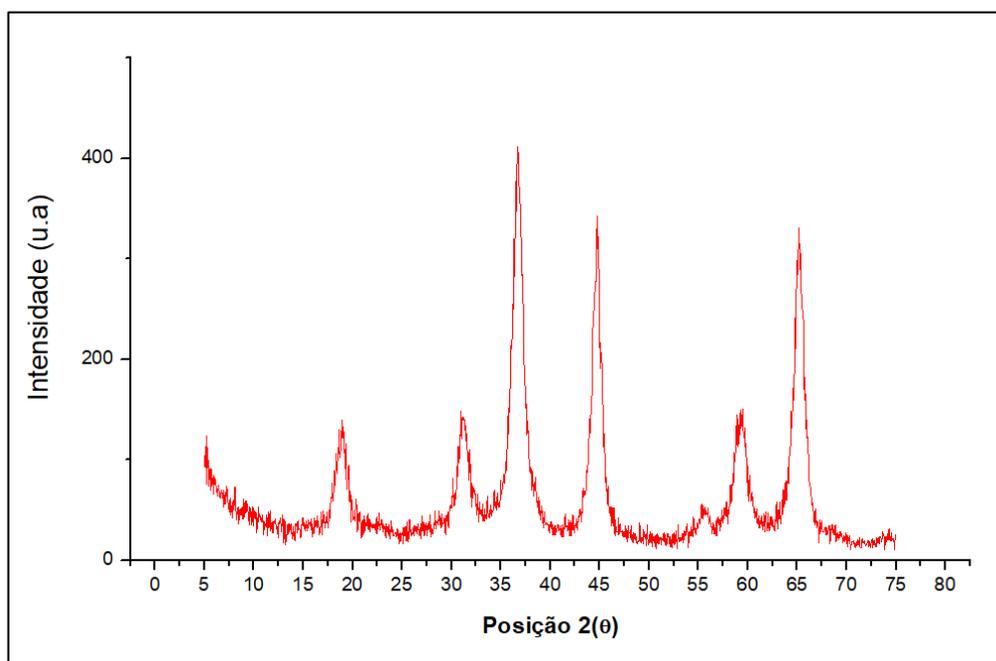


Figura 31. DRX do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel calcinado a 800°C. Todos os picos apresentados no difratograma correspondem à fase espinélio $MgAl_2O_4$.

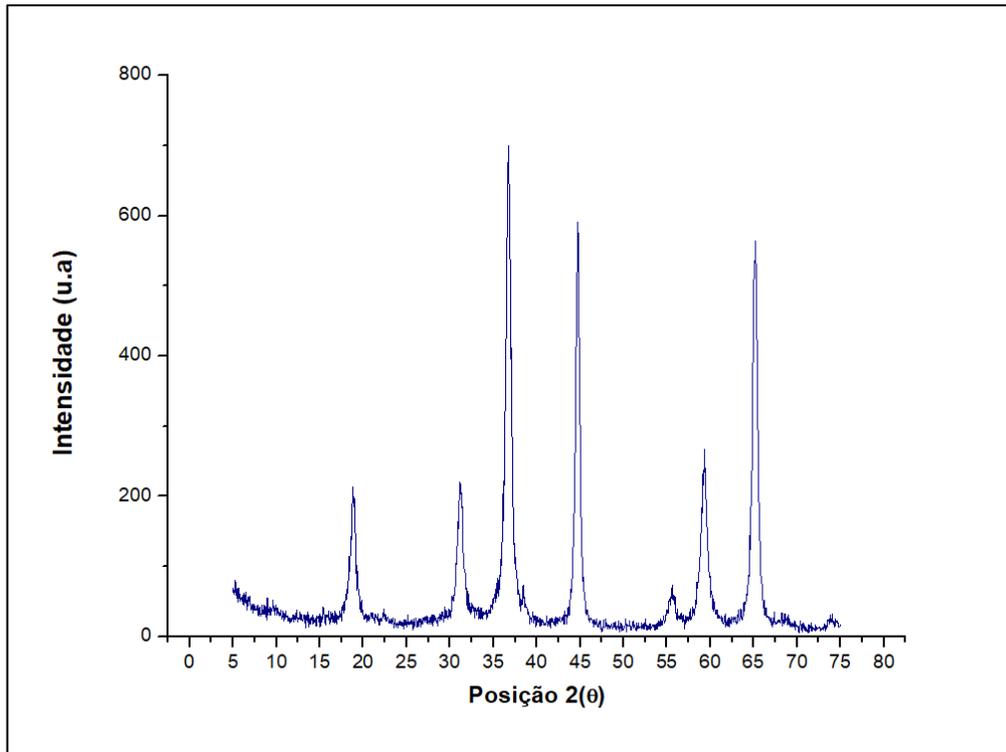


Figura 32. DRX do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel calcinado a 900°C. Todos os picos apresentados no difratograma correspondem à fase espinélio $MgAl_2O_4$.

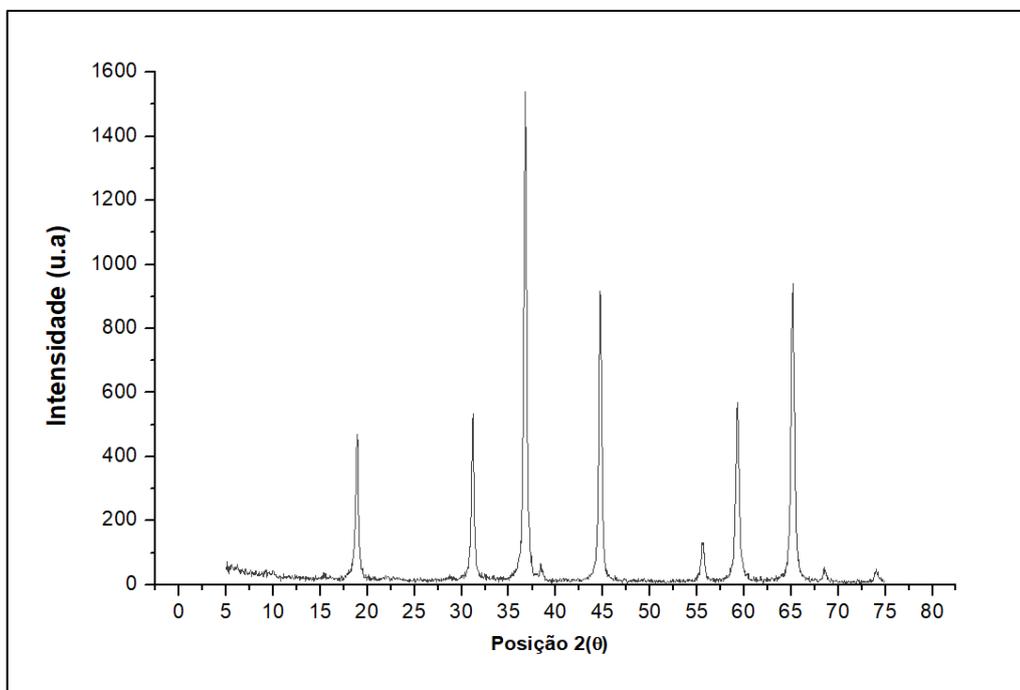


Figura 33. DRX do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel calcinado a 1000°C. Todos os picos apresentados no difratograma correspondem à fase espinélio $MgAl_2O_4$.

Tabela 6. Valores da intensidade relativa dos picos de difração e FWHM para o cálculo do tamanho de cristalito a partir da Equação de Scherrer. Temperatura de calcinação 800°C.

Intensidade relativa	Posição (radianos)	FWHM (radianos)
100	0,3208	0,0137
82,93	0,3908	0,0137
75,25	0,5670	0,0077

Tabela 7. Valores da intensidade relativa dos picos de difração, FWHM para o cálculo do tamanho de cristalito a partir da Equação de Scherrer. Temperatura de calcinação 900°C.

Intensidade relativa	Posição (radianos)	FWHM (radianos)
100	0,3204	0,0060
88,24	0,3903	0,0086
71,25	0,5669	0,0077

Tabela 8. Valores da intensidade relativa dos picos de difração, FWHM para o cálculo do tamanho de cristalito a partir da Equação de Scherrer. Temperatura de calcinação 1000°C.

Intensidade relativa	Posição (radianos)	FWHM (radianos)
100	0,3227	0,0060
62,20	0,5702	0,0077
60,45	0,3921	0,0060

Tabela 9. Valores dos tamanhos de cristalitos para diferentes temperaturas de calcinação com patamar de 2h.

Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho de cristalito (nm)
800	14,43
900	21,25
1000	23,80

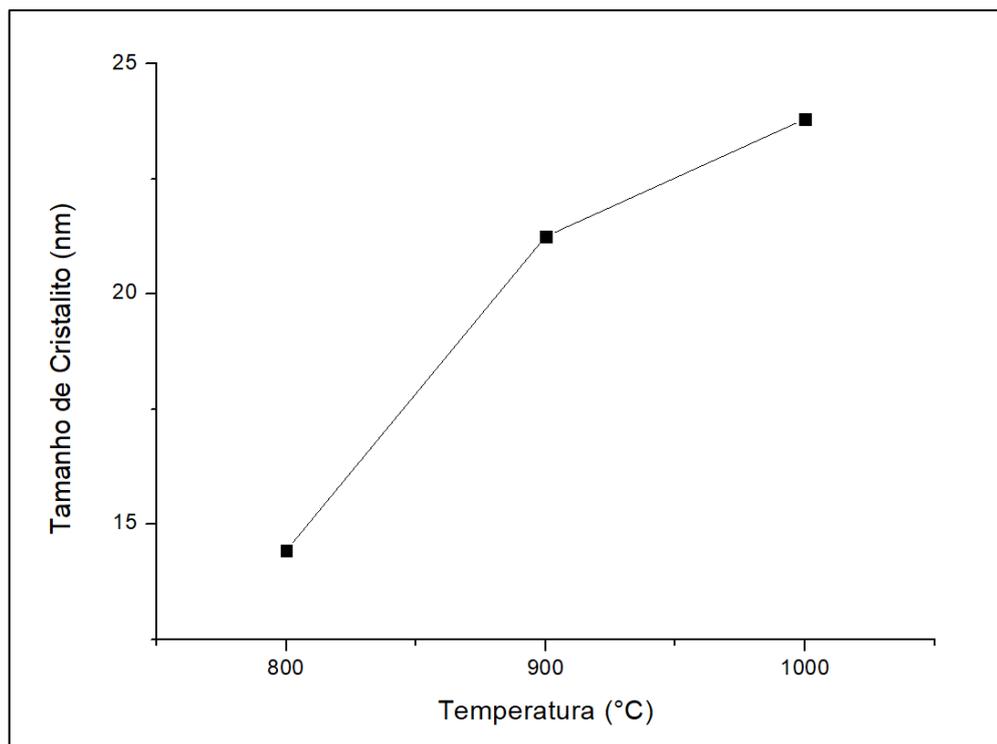


Figura 34. Influência da temperatura de calcinação no tamanho de cristalitos.

As Figuras 35 e 36 mostram o espectro RAMAN dos pós sintetizados a 900°C e 1000°C. O'HORO et. al. (1973) descreveram cinco modos Raman ativos: F_{2g} (1), E_g , F_{2g} (2), F_{2g} (3) e A_{1g} , associados aos números de onda 311 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 492 cm^{-1} , 671 cm^{-1} e 772 cm^{-1} , respectivamente. O modo extra encontrado (724 cm^{-1}) foi identificado por CYNN et. al. (1992) e CHOPELAS et. al. (1991) em 727 cm^{-1} e relacionado ao estiramento simétrico do tetraedro de AlO_4 devido a desordem do cátion. CYNN et. al. (1992) obtiveram um espectro RAMAN semelhante para um espinélio $MgAl_2O_4$ de origem sintética. O alargamento assimétrico do pico com maior intensidade em 410 cm^{-1} , por exemplo, tem sido relacionado a um distúrbio catiônico, pois é observado apenas no espinélio MA sintético ou natural tratado termicamente. O pico em 225 cm^{-1} foi em contrato por LIU et. al. (2018) e tem sido relacionado também à fase espinélio $MgAl_2O_4$. Além disso, os resultados corroboram com os resultados obtidos a partir da técnica de DRX, confirmando que houve a formação da fase espinélio $MgAl_2O_4$. O pico em 550 cm^{-1} (Figura 36) refere-se à fase alumina (DA SILVA, 2016).

Procurando detectar a presença de carbono residual (oriundo da rota de síntese via sol-gel utilizada neste trabalho), foi feito o espectro RAMAN dos pós calcinados a

900°C e 1000°C, até o deslocamento de 3000 cm^{-1} , conforme Fig. 37 (A) e Fig. 38 (A). Os picos em 1450, 1515 e 2425 cm^{-1} , Fig. 37 (B) e Fig. 38 (B), mostram que existe a presença de carbono residual em forma grafite, carbono amorfo entre outras possíveis formas (FERRARI, 2007). É possível observar que o pó calcinado a 900°C tem uma maior intensidade nos picos em 1450 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} e 2425 cm^{-1} quando comparado com o pó calcinado a 1000°C.

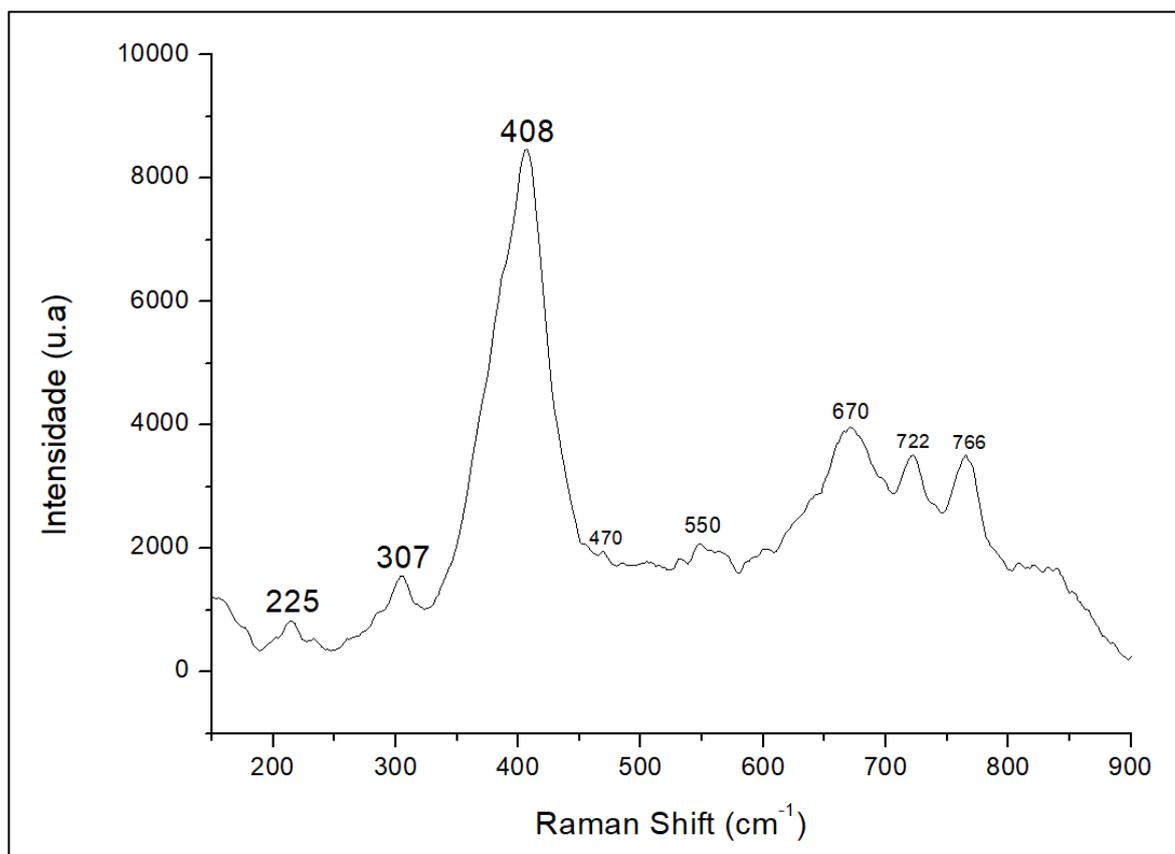


Figura 35. Espectro RAMAN do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel a 900°C. Confirmando a formação da fase espinélio MgAl_2O_4 detectada por DRX.

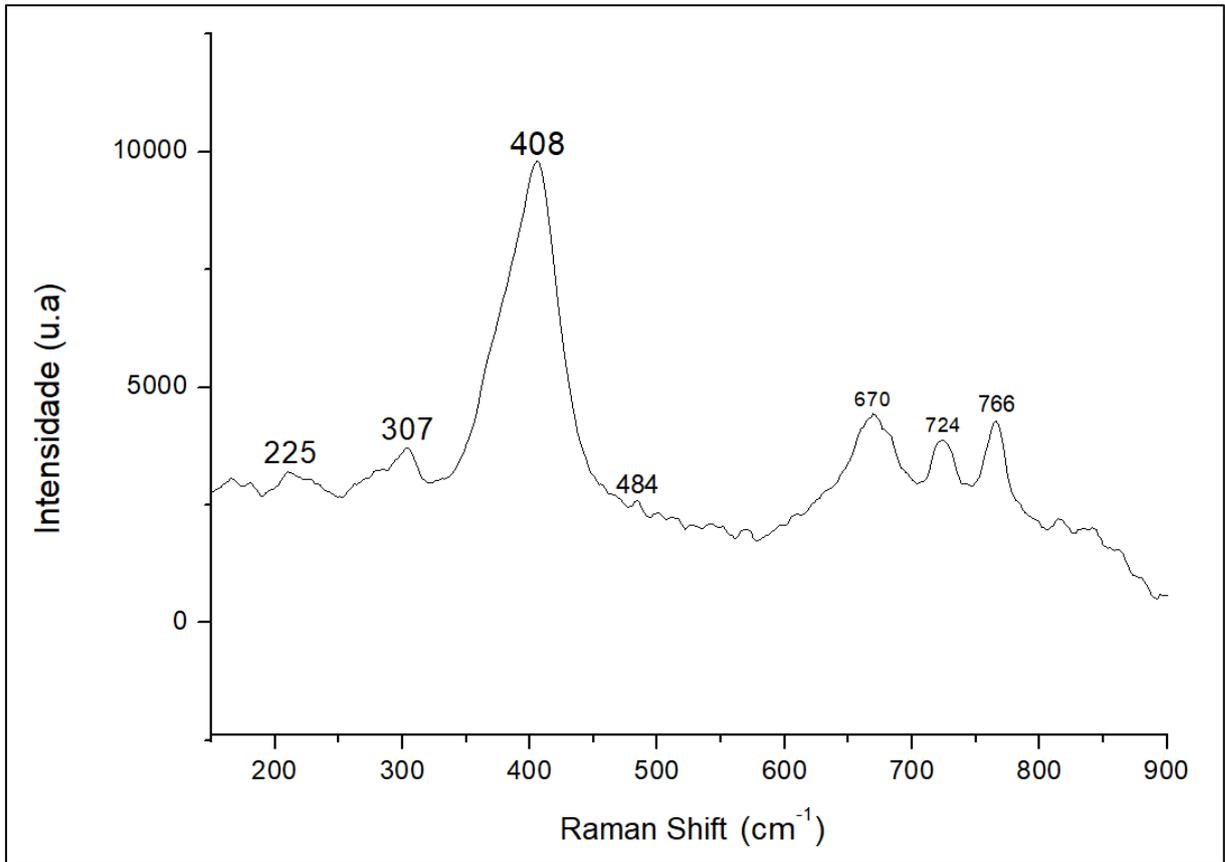


Figura 36. Espectro RAMAN do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel a 1000°C. Confirmando a formação da fase espinélio MgAl₂O₄ detectada por DRX.

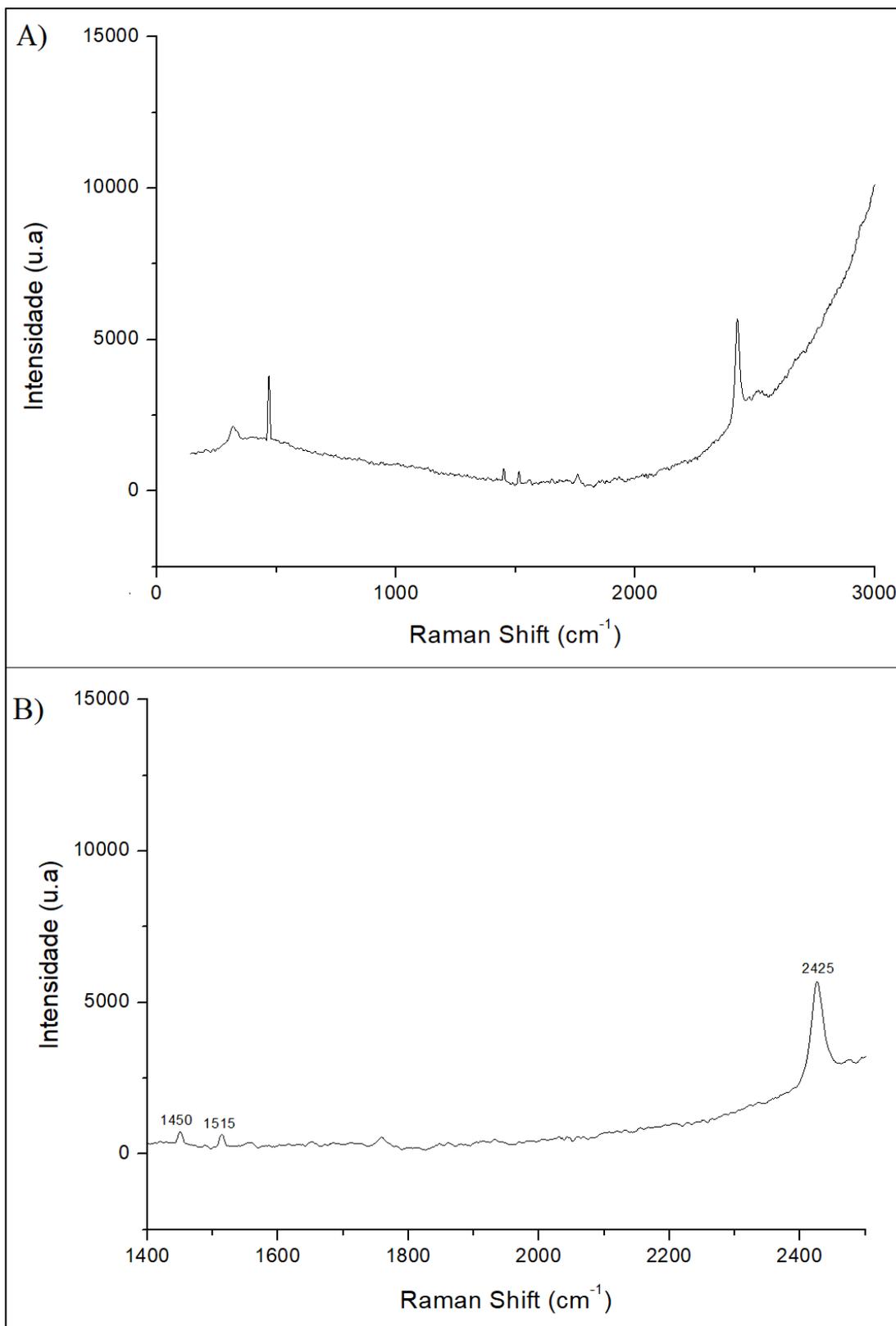


Figura 37. Em (A), espectro RAMAN do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel a 900°C, para detectar a presença de carbono até o deslocamento de 3000 cm⁻¹. Em (B), é possível identificar três picos (1450, 1515 e 2425 cm⁻¹) referentes a diferentes formas do carbono.

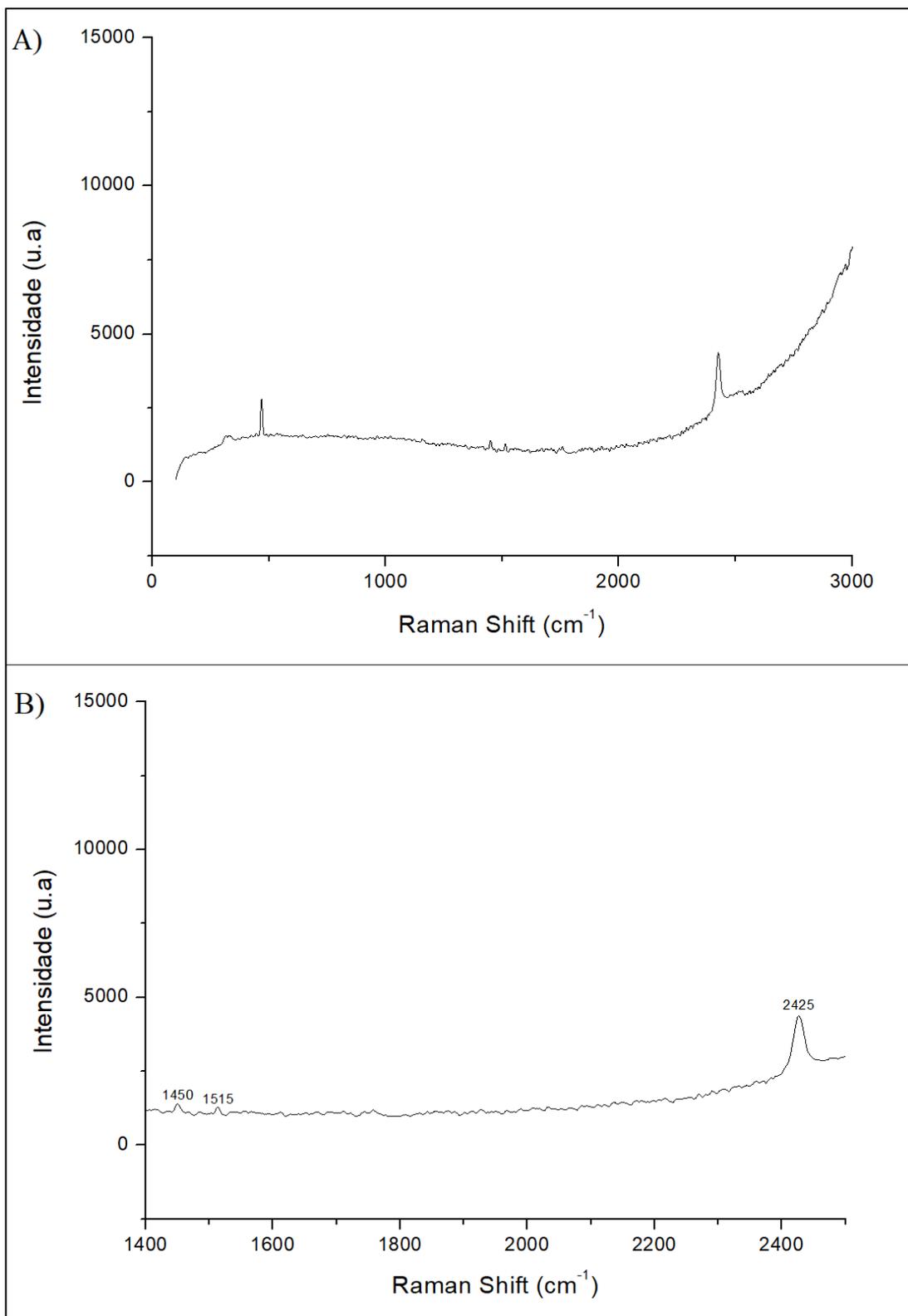


Figura 38. Em (A), espectro RAMAN do pó espinélio MA sintetizado via sol-gel a 1000°C, para detectar a presença de carbono até o deslocamento de 3000 cm⁻¹. Em (B), é possível identificar três picos (1450, 1515 e 2425 cm⁻¹) referentes a diferentes formas do carbono.

6.5 - MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA VIA EDS DOS PÓS DE ESPINÉLIO MA SINTETIZADOS

As micrografias obtidas pela análise de microscopia eletrônica de varredura do pó sintetizado a 800°C, 900°C e 1000°C podem ser vistas nas Figuras 39, 40, 41, 42, 43 e 44. As micrografias relativas às Figuras 39, 41 e 43 mostram que ocorreram trincas em algumas partículas, devido ao desprendimento de gás durante a reação química do processo de síntese do pó. Além disso, nessas micrografias foram feitas as medições do tamanho de algumas partículas a partir do MEV, em que a média ficou igual 37,59 µm para o pó calcinado a 800°C (Figura 39), 45,62 µm para o pó calcinado a 900°C (Figura 41) e 27,9 µm para o pó calcinado a 1000°C (Figura 43). Esses valores apresentados ficaram próximos dos valores do diâmetro médio das partículas, medido a partir da técnica de granulometria de difração a laser 37,53 µm (800°C), 42,85 µm (900°C), 45,99 µm (1000°C); Tabela 5. Pelas Figuras 39, 41 e 43, observa-se que algumas partículas possuem o formato de placas, algumas partículas porosas de formas variadas e outras partículas sofreram agregação durante o processo de calcinação. A mesma morfologia de partícula porosa foi encontrada pelos autores FIGUEREDO et. al. (2017) para um espinélio MA sintetizado com o uso de nitratos. O autor VITOR (2016) usando a técnica de SCS obteve como resultados pós de espinélio MA com uma morfologia porosa muito semelhante à morfologia apresentada na Figura 42 do presente trabalho.

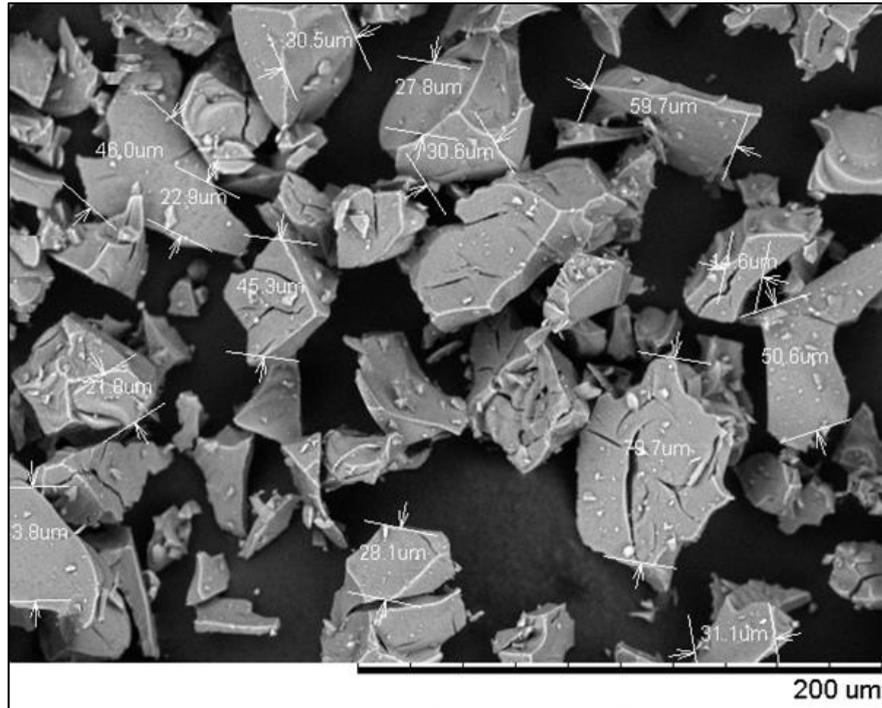


Figura 39. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 800°C. Observa-se trincas em algumas partículas, ocorridas devido ao desprendimento de gás durante o processo de síntese. As medidas do tamanho das partículas foram feitas a partir do MEV.

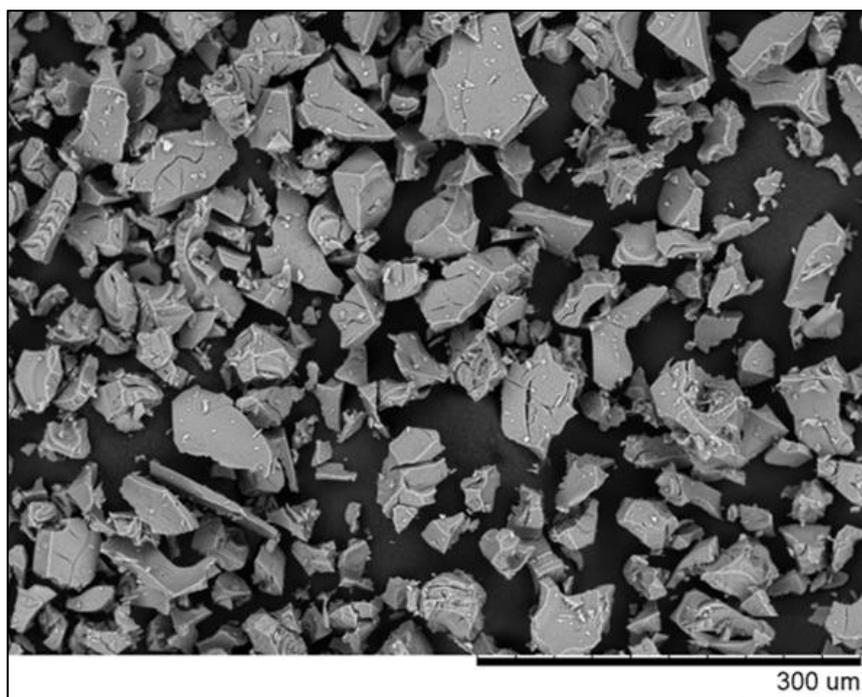


Figura 40. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 800°C. Observa-se partículas com formas diversas. Nota-se que algumas partículas possuem a forma de placa.

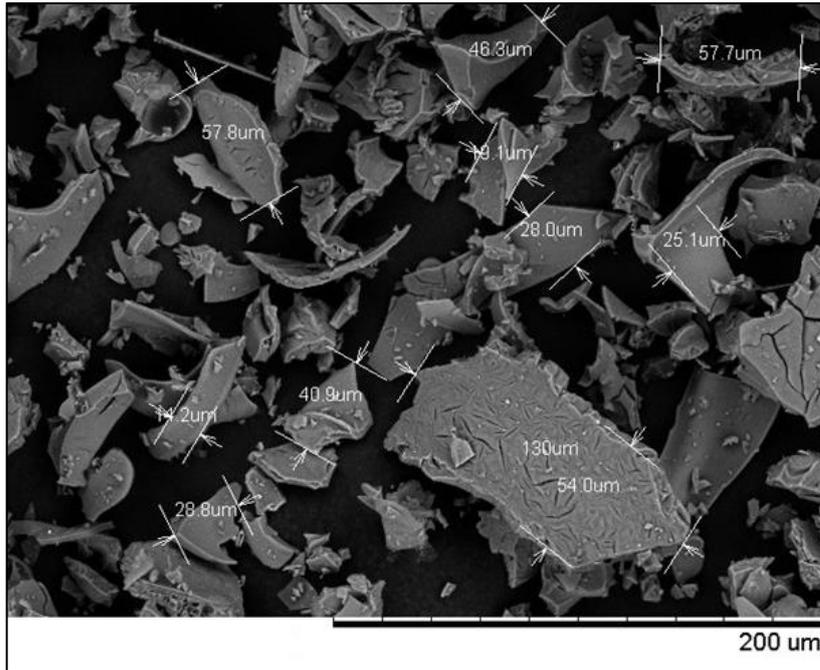


Figura 41. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 900°C. Observa-se algumas partículas em forma de placas. Nota-se também partículas porosas, ocorridas devido ao desprendimento de gás durante o processo de síntese do pó. As medidas do tamanho das partículas foram feitas a partir do MEV.

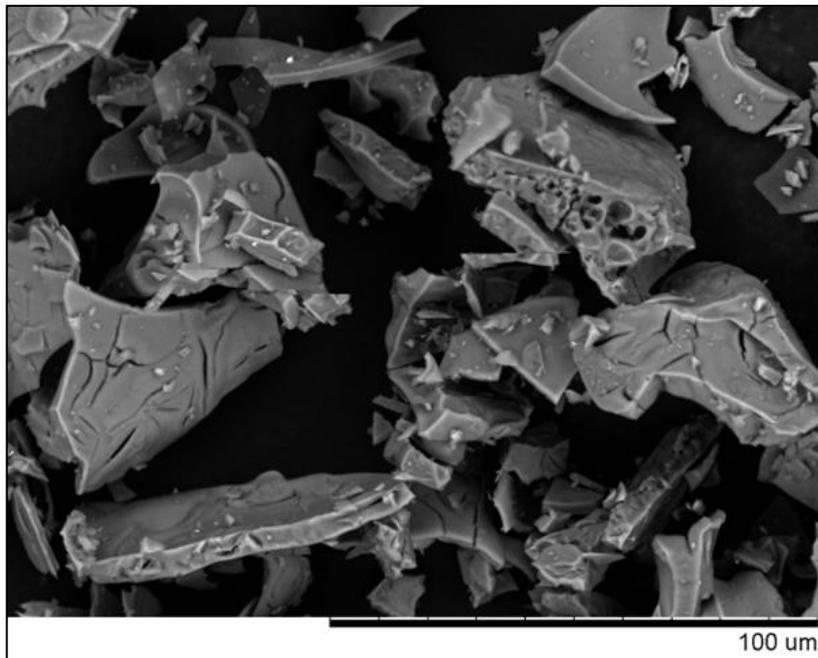


Figura 42. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 900°C. Nesta micrografia, evidenciam-se poros e trincas de algumas partículas, ocorridas devido ao desprendimento de gás durante o processo de síntese do pó.

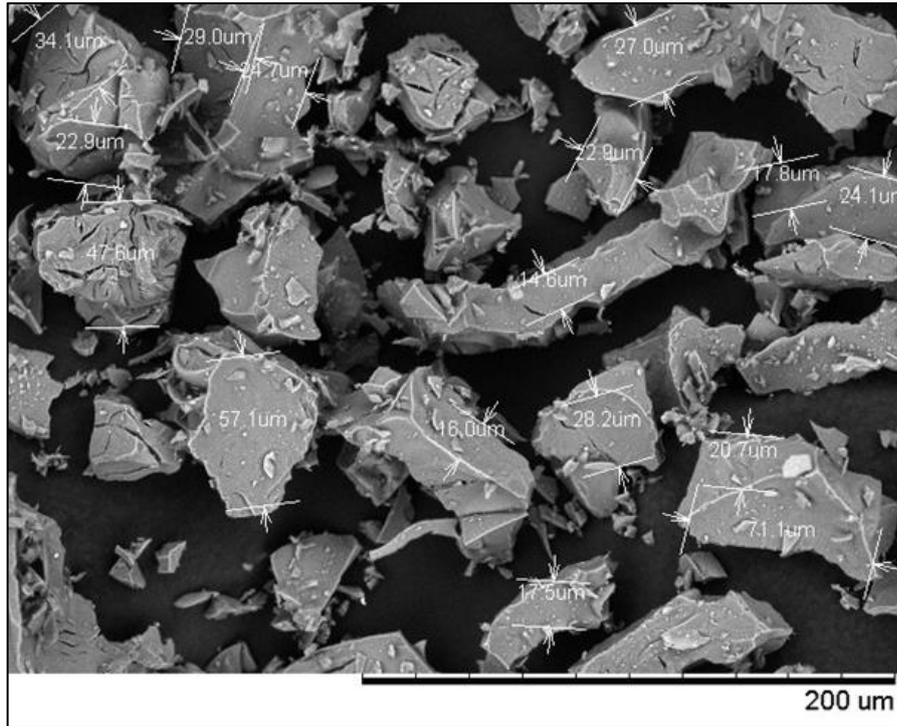


Figura 43. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 1000°C. Observa-se a agregação de partículas. Também é possível notar pequenas trincas em algumas partículas. As medidas do tamanho das partículas foram feitas a partir do MEV.

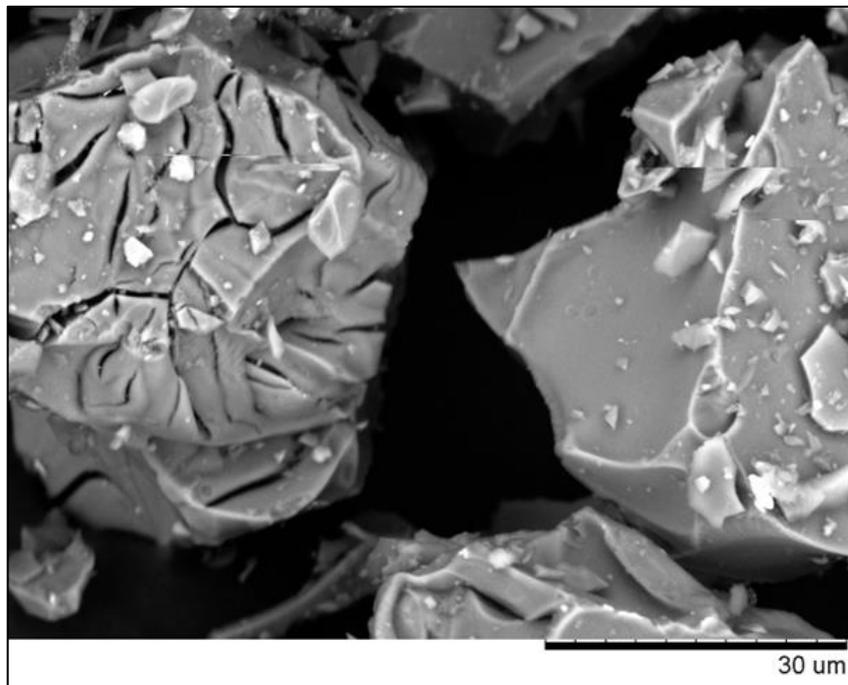


Figura 44. MEV do pó sintetizado via sol-gel calcinado a 1000°C. Em destaque, a trinca de uma partícula de morfologia variada.

A análise por espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS) do pó de aluminato de magnésio, produzido em diferentes temperaturas de calcinação, é apresentada na Tabela 10. As Figuras 45, 46 e 47, indicam o local onde foi realizada a medida. A análise EDS que resulta a razão molar Mg:Al:O é de aproximadamente de 1:2:4, o que aponta para uma quantidade estequiométrica para o espinélio $MgAl_2O_4$, confirmando a obtenção da formação da fase espinélio, para as temperaturas de calcinação apresentadas neste trabalho. Foram feitas duas leituras, em partículas diferentes, em cada caso.

Tabela 10. Valores da composição química dos pós espinélio MA calculados via EDS, após tratamento térmico a 800°C, 900°C e 1000°C.

Temperatura	800°C	900°C	1000°C
Elemento	Peso (%)	Peso (%)	Peso (%)
Carbono	12,358	12,126	6,922
Oxigênio	47,745	46,661	50,413
Magnésio	13,160	13,601	14,011
Alumínio	26,736	27,611	28,654

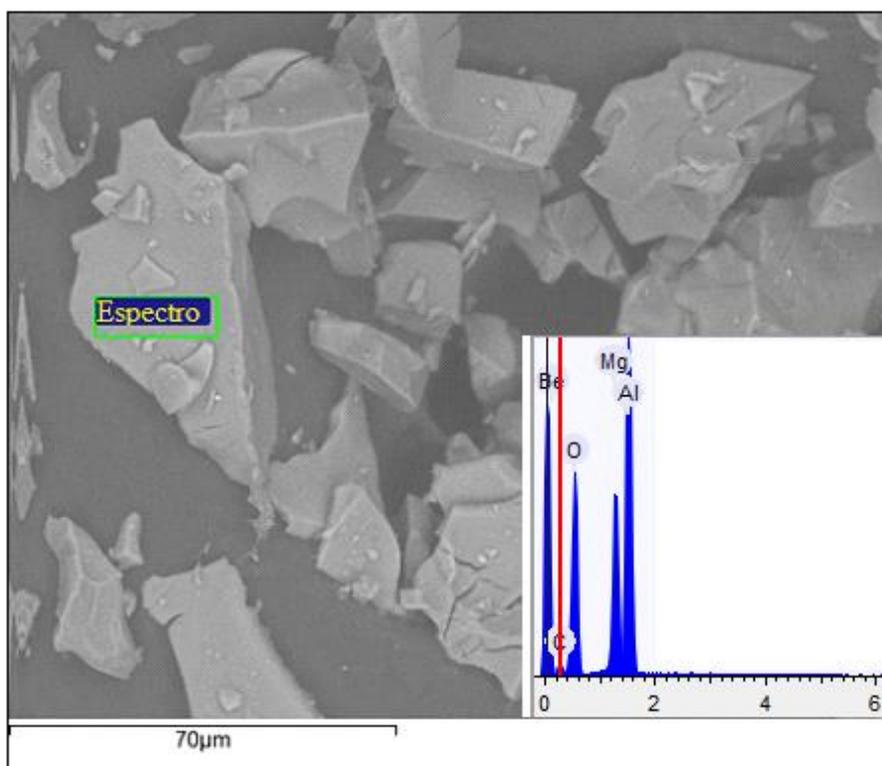


Figura 45. Micrografia do local onde foi realizada a medida em área via EDS e MEV dos elementos químicos de uma partícula do pó calcinado a 800°C.

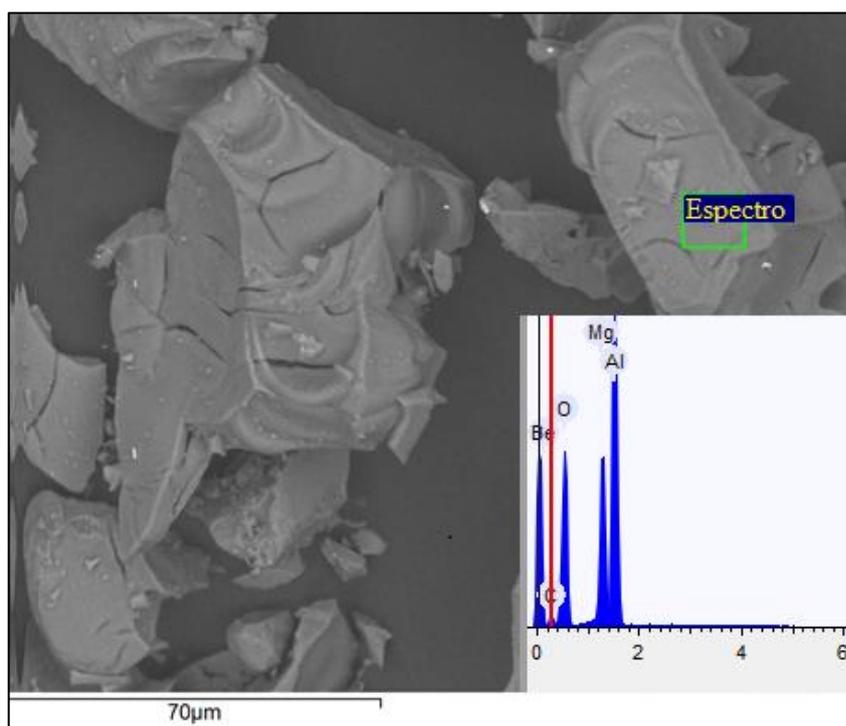


Figura 46. Micrografia do local onde foi realizada a medida em área via EDS e MEV dos elementos químicos de uma partícula do pó calcinado a 900°C.

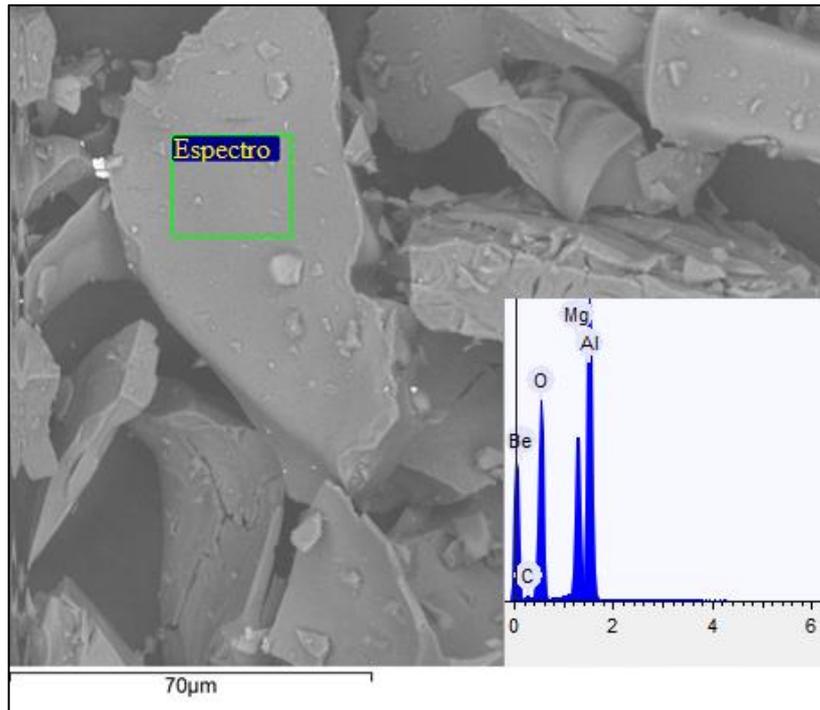


Figura 47. Micrografia do local onde foi realizada a medida em área via EDS e MEV dos elementos químicos de uma partícula do pó tratado termicamente a 1000°C.

6.6 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS CORPOS CERÂMICOS SINTERIZADOS A 1600°C

A Tabela 11 apresenta os valores de densidade aparente obtidos em função da variação na temperatura de calcinação (800-1000°C) dos corpos cerâmicos de espinélio MA sinterizados a 1600°C. A maior densidade obtida foi na temperatura de calcinação de 800°C, alcançando 62,32% da densidade teórica do espinélio MA.

Tabela 11. Valores da densidade aparente dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com parâmetros de sinterização, temperatura de sinterização de 1600°C e patamar de 2h.

Temperatura de calcinação (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)
800	2,41 ± 0,03
900	2,40 ± 0,01
1000	2,35 ± 0,02

Os valores de densidade aparente ficaram muito próximos para todos os pós calcinados em diferentes temperaturas. Contudo, observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação temos uma tendência à diminuição da densificação dos corpos cerâmicos. O que pode estar relacionado com o maior tamanho de cristalitos (Tabela 9) e maior tamanho de partículas para os pós calcinados em maiores temperaturas (Tabela 5). Como é sabido, quanto menor o tamanho de grão (partícula), maior será a densidade da peça queimada, ou menor será a temperatura necessária à queima (REED, 1994), considerando que se almeja a maior densificação.

O autor VITOR (2016) obteve em seus resultados uma densidade aparente igual a 2,607 g/cm³ para uma temperatura de sinterização igual a 1650°C, representando uma densificação de 51% para um espinélio MA sintetizado a partir da técnica de síntese por combustão e solução (SCS) e usando como precursores nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e sacarose em água.

A Tabela 12 apresenta os valores de porosidade aparente obtidos em função da variação na temperatura de calcinação (800-1000°C) dos corpos cerâmicos de espinélio MA, em que os valores de porosidade aparente ficaram muito próximos para todas as temperaturas de calcinação. A Tabela 13 apresenta os valores de absorção de água obtidos em função da variação na temperatura de calcinação (800-1000°C) dos corpos cerâmicos de espinélio MA, em que, também, todos os valores ficaram muito próximos para todas as temperaturas de queima.

Tabela 12. Valores da porosidade aparente dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com parâmetros de sinterização, temperatura de sinterização de 1600°C e patamar de 2h.

Temperatura de calcinação (°C)	Porosidade aparente (%)
800	32,78 ± 0,88
900	31,51 ± 0,57
1000	33,59 ± 0,88

Tabela 13. Valores da absorção dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com parâmetros de sinterização, temperatura de sinterização de 1600°C e patamar de 2h.

Temperatura de calcinação (°C)	Absorção de água (%)
800	13,61 ± 0,31
900	13,13 ± 0,29
1000	14,27 ± 0,34

Sobre os valores de retração linear de queima dos corpos cerâmicos, todos os valores medidos, para as nove amostras (três calcinadas em cada temperatura), ficaram aproximadamente igual a 10,5%, ou seja, não houve diferença significativa. A RLQ do espinélio mostrou ser menor do que a RLQ de uma alumina também sinterizada a 1600°C, em que o resultado obtido foi de 18,1% (SILVA, 2011). O autor VITOR (2016) encontrou valor de RLQ 10,6% para um espinélio MA sintetizado via SCS usando como precursores nitrato de Alumínio, nitrato de Magnésio e sacarose em água, um valor muito próximo dos obtidos no presente trabalho. A Tabela 14

apresenta valores médios de retração linear de queima dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com patamar de 2h.

Tabela 14. Valores médios de retração linear de queima dos corpos cerâmicos para diferentes temperaturas de calcinação com patamar de 2h.

Temperatura de calcinação (°C)	RLQ (%)
800	10,67 ± 0,1
900	10,44 ± 0,1
1000	10,34 ± 0,1

Os maiores valores de porosidade aparente e absorção de água obtidos foram, respectivamente, de 33,55% e 14,27%, na temperatura de calcinação de 1000°C. Portanto - nas condições de conformação (prensagem simples), qualidade dos pós (aglomerados/agregados) e condições de queima utilizadas - obteve-se um material com uma quantidade considerável de poros.

Para a produção de refratários, ou mais especificamente para o uso de espinélio como aditivo em refratários MgO-C, a porosidade seria compatível com este tipo de produto.

6.7 - ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE MÉTODOS DE SÍNTESE DO ESPINÉLIO MA COM O MÉTODO SOL-GEL APRESENTADO NESTE TRABALHO

Tabela 15. Valores comparativos de algumas propriedades do espinélio MA produzido via método sol-gel utilizado neste trabalho em relação a pós produzidos por outros métodos.

Método de síntese	Presente trabalho	SCS	<i>polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination</i>	SSF	Sol-gel	Método gelatina
Parâmetros	Presente trabalho	VITOR (2016)	DU et. al. (2014)	DA SILVA (2016)	CHEN et. al. (2008)	FIGUEREDO et. al. (2017)
D _{MÉDIO} partículas (T calcinação - °C) (µm)	37,53 (800) 42,85 (900) 45,99 (1000)	8,21 (900)	0,035 (1000)	12,66 (1300)	-	-
Tamanho de cristalito (T calcinação - °C) (nm)	14,43 (800) 21,25 (900) 23,80 (1000)	21,69 (900)	12,6 (700) 14,1 (800) 25,7 (900) 30,5 (1000)	42,52 (1300)	34 (850) 76 (1000)	12,5 (700) 18,5 (900) 52,5 (1100)
Fases presentes (T calcinação - °C)	Fase espinélio MgAl₂O₄ (800-1000)	Fase espinélio MgAl ₂ O ₄ (900)	Fase espinélio MgAl ₂ O ₄ (700-1000)	Fase espinélio MgAl ₂ O ₄ e fase Al ₂ O ₃ (1300)	Fase espinélio MgAl ₂ O ₄ (750-1000)	Fase espinélio MgAl ₂ O ₄ (700-1100)
Microestrutura das partículas (T calcinação - °C)	Não homogênea e porosa (800-1000)	Não homogênea e porosa (900)	Homogênea e não porosa (1000)	Homogênea e não porosa (1300)	-	Não homogênea e porosa (700 – 1100)
DA (T calcinação - °C) (g/cm ³) (Sinterização 1600°C)	2,41 (800) 2,40 (900) 2,35 (1000)	2,46 (900)	-	-	-	-
PA (T calcinação - °C) (%) (Sinterização 1600°C)	32,78 (800) 31,51 (900) 33,59 (1000)	30,38 (900)	-	-	-	-

AA (T calcinação - °C) (%) (Sinterização 1600°C)	13,61 (800)					
	13,13 (900)	12,36 (900)	-	-	-	-
	14,27 (1000)					
Composição química por EDS (Peso - %) (T calcinação -°C)	C (6,92)		C (11,04)			
	O (50,41)		O (46,98)			
	Mg (14,01)	-	Mg (12,92)	-	-	-
	Al (28,65)		Al (29,06)			
	(1000)		(1000)			

Nota: T calcinação = Temperatura de calcinação; C = Carbono; O = Oxigênio; Mg = Magnésio; Al = Alumínio.

A Tabela 15 apresenta valores comparativos de algumas propriedades do espinélio MA produzido via método sol-gel utilizado neste trabalho em relação a pós produzidos por outros métodos.

Em relação ao $D_{MÉDIO}$ das partículas, apresentado na Tabela 15, em comparação com os resultados apresentados neste trabalho:

- O autor VITOR (2016) encontrou um $D_{MÉDIO}$ menor (em escala micrométrica), utilizando o método de síntese de combustão em solução (SCS), com uma temperatura de calcinação de 900°C, quando comparado com todas temperaturas de calcinação (800-1000°C) do método de síntese via sol-gel apresentado neste trabalho. Em ambos os casos, o $D_{MÉDIO}$ foi medido usando a técnica de granulometria de difração a laser;
- DU et. al. (2014) encontraram um $D_{MÉDIO}$ menor (em escala nanométrica), utilizando a técnica de síntese “*polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination*”, com uma temperatura de calcinação de 1000°C, quando comparado com todas temperaturas de calcinação (800-1000°C) com o método de síntese via sol-gel apresentado neste trabalho. DU et.

al. (2014) calcularam o diâmetro médio de partícula utilizando as técnicas de MEV e MET.

- O autor DA SILVA (2016) encontrou um $D_{MÉDIO}$ menor (em escala micrométrica), utilizando a técnica de síntese sais fundidos, com uma temperatura de calcinação de 1300°C, quando comparado com todas temperaturas de calcinação (800-1000°C) do método de síntese via sol-gel apresentado neste trabalho. DA SILVA (2016) informou esse valor com utilização da técnica de granulometria de difração a laser.

Em relação ao tamanho de cristalito médio apresentado na Tabela 15, em comparação com os resultados apresentados neste trabalho:

- O autor VITOR (2016), utilizando a técnica de SCS, obteve um tamanho de cristalito médio muito próximo, quando comparado com a mesma temperatura de calcinação (900°C) utilizada em ambos trabalhos. O tamanho de cristalito médio informado foi calculado a partir da Equação de Scherrer;
- DU et. al. (2014) encontraram um tamanho de cristalito médio menor, utilizando a técnica de síntese *“polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination”* para as temperaturas de calcinação de 700°C e 800°C. DU et. al. (2014) para as temperaturas de calcinação de 900°C e 1000°C, encontraram um tamanho de cristalito médio maior, quando comparado com as mesmas temperaturas de calcinação utilizadas neste trabalho. O tamanho de cristalito médio informado por DU et. al (2014) foi calculado a partir da Equação de Scherrer;
- O autor DA SILVA (2016) encontrou um tamanho de cristalito médio maior, utilizando a técnica de síntese via sais fundidos, com uma temperatura de calcinação 1300°C, quando comparado com todas temperaturas de calcinação (800-1000°C) do método de síntese via sol-gel apresentado neste trabalho. O tamanho de cristalito informado pelo

autor DA SILVA (2016) foi calculado a partir da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET);

- CHEN et. al. (2008) obtiveram um tamanho de cristalito médio maior, utilizando a técnica de síntese via sol-gel, quando comparado com a rota de síntese via sol-gel apresentada neste trabalho. O tamanho de cristalito médio informado pelos autores CHEN et. al. (2008) foi calculado a partir da Equação de Scherrer;
- FIGUEREDO et. al. (2017) encontraram um tamanho médio de cristalito menor, utilizando a técnica de síntese via “*gelatin method*” (método gelatina) com temperaturas de calcinação de 700°C e 900°C. FIGUEREDO et. al. (2017) para a temperatura de calcinação de 1100°C, encontraram um tamanho de cristalito médio maior. O tamanho de cristalito médio informado pelos autores FIGUEREDO et. al. (2017) foi calculado a partir da Equação de Scherrer.

Em relação às fases apresentadas na Tabela 15, em comparação com os resultados apresentados neste trabalho:

- O autor VITOR (2016), a partir da técnica de DRX, não conseguiu obter a formação fase *in situ* da fase cristalina espinélio $MgAl_2O_4$ a 900°C e sim uma fase amorfa preponderante. Neste trabalho obteve-se formação da fase cristalina espinélio para as temperaturas de calcinação de 800°C, 900°C e 1000°C;
- DU et. al. (2014) obtiveram a formação da fase espinélio $MgAl_2O_4$ para temperaturas de calcinação variando de 700°C a 1000°C (lavando o produto da reação de síntese do pó com ácido clorídrico diluído e água deionizada). Quanto maior a temperatura de calcinação, maior cristalinidade (%) das amostras, DU et. al. (2014). Neste trabalho obteve-se formação da fase espinélio para as temperaturas de calcinação de 800°C, 900°C e 1000°C.

- O autor da SILVA (2016), a partir da técnica da DRX, informou que o pó sintetizado formou a fase espinélio $MgAl_2O_4$ e a fase Al_2O_3 . O mecanismo *template* foi verificado e a provável causa de não haver 100% de conversão da Al_2O_3 é que as partículas maiores teriam menor penetração do Mg^{+2} , devido a baixa difusão após a formação do espinélio na superfície da partícula de Al_2O_3 (DA SILVA, 2016).
- CHEN et. al. (2008), a partir da técnica de difração por raios X, obtiveram pós de espinélio $MgAl_2O_4$ puros com temperaturas de calcinação de 750°C a 1000°C. Os autores também relataram que na temperatura de 750°C, foi obtido uma baixa intensidade dos picos de difração. Neste trabalho obteve-se formação da fase espinélio para as temperaturas de calcinação de 800°C, 900°C e 1000°C;
- FIGUEREDO et. al. (2017), a partir da técnica de difração por raios X, obtiveram pós de espinélio $MgAl_2O_4$ puros com temperaturas de calcinação variando de 700°C a 1100°C. Neste trabalho obteve-se formação da fase espinélio para as temperaturas de calcinação de 800°C, 900°C e 1000°C;

Em relação à microestrutura das partículas apresentadas na Tabela 15, em comparação com os resultados apresentados neste trabalho:

- VITOR (2016), a partir da técnica de microscopia de varredura eletrônica (MEV), observa-se as partículas de MA (calcinaadas a 900°C) de formatos irregulares, com uma larga distribuição de tamanhos e presença de poros, ou seja, partículas não homogêneas com presença de poros, conforme classificação da Tabela 15;
- DU et. al. (2014), a partir das técnicas de microscopia de varredura eletrônica (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), analisaram a microestrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ calcinado a 1000°C.

Os resultados mostraram a uniformidade dos produtos sintetizados, e nenhum aglomerado (microestrutura homogênea e sem poros);

- O autor DA SILVA (2016), a partir da técnica de MEV, informou que o pó sintetizado apresentou uma microestrutura com boa homogeneidade do formato das partículas (sem poros).

Em relação à composição química apresentada na Tabela 15, em comparação com os resultados apresentados neste trabalho:

- DU et. al. (2014), a partir da técnica EDS, obtiveram a composição química espinélio $MgAl_2O_4$ para temperatura de calcinação de $1000^{\circ}C$ muito próxima da composição química obtida neste trabalho. Em ambos os casos, essa composição química (Tabela 15), confirmando a obtenção da formação da fase espinélio $MgAl_2O_4$. Neste trabalho obteve-se formação da fase espinélio para as temperaturas de calcinação de $800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$.

Em relação à densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) apresentadas na Tabela 15, em comparação com os resultados apresentados neste trabalho:

- VITOR (2016), a partir do método de Arquimedes, obteve os valores da DA, da PA e da AA do espinélio $MgAl_2O_4$, calcinado a $900^{\circ}C$, muito próximos quando comparados com os valores apresentados neste trabalho, para as temperaturas de calcinação ($800-1000^{\circ}C$). VITOR (2016) sinterizou os pós MA em outras temperaturas de queima, mas para fins de comparação, foi utilizado somente os valores da DA, da PA e da AA, para as amostras que foram prensadas uniaxialmente e sinterizadas a $1600^{\circ}C$ (mesma temperatura de sinterização apresentada neste trabalho).

7 - CONCLUSÃO

Quanto à síntese do espinélio MA pelo método sol-gel utilizado neste trabalho:

Foi possível obter o espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado utilizando-se o método sol-gel, a partir do uso de nitratos e ácido cítrico como precursores orgânicos, em temperaturas de calcinação de 800, 900 e 1000°C, conforme apresentado neste trabalho. Os pós sintetizados apresentaram a formação da fase espinélio $MgAl_2O_4$, para todas temperaturas de calcinação, fase detectada a partir da técnica de difração de raios X e espectroscopia RAMAN, havendo uma pequena fração de carbono residual, oriundo do processo de síntese do pó MA utilizado neste trabalho. Pela análise em termobalança (TG/DTA), constata-se que a perda de massa associada aos produtos da reação via sol-gel encerra-se para temperaturas um pouco acima de 600°C. Após 600°C, apenas uma pequena mudança foi verificada na quantidade de pós de espinélio produzida.

Quanto às características do espinélio MA:

Os espinélios MA tratados termicamente (calcinados) apresentaram tamanhos de cristalitos, calculados a partir da Equação Scherrer, variando de 14,43 a 23,80 nm, aumentando diretamente com a temperatura.

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura, a morfologia dos pós sintetizados constituiu-se de partículas micrométricas, irregulares (placas e agregados), com a presença de poros e trincas em uma fração delas. A presença de poros e trincas advém do desprendimento de gás do processo de reação da síntese do pó apresentada neste trabalho. Sobre a composição química analisada via EDS e MEV, observa-se que o pó sintetizado apresentou, para todas temperaturas, a razão molar Mg:Al:O cerca de 1:2:4, o que aponta para uma quantidade estequiométrica para o espinélio $MgAl_2O_4$. Confirmando a formação da fase espinélio $MgAl_2O_4$.

Quanto às características dos corpos cerâmicos do espinélio MA:

Foi possível sinterizar os corpos de prova com rampa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 1600°C por 3h. Os valores de densidade aparente ficaram muito próximos para todos os pós calcinados em diferentes temperaturas. Contudo, observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação constata-se uma tendência à diminuição da densificação dos corpos cerâmicos. O que pode estar relacionado com o maior tamanho de cristalitos (Tabela 9) e maior tamanho de partículas para os pós calcinados em maiores temperaturas (Tabela 5). Os maiores valores de porosidade aparente e absorção de água obtidos foram, respectivamente, de 33,55% e 14,27%, na temperatura de calcinação de 1000°C. Portanto - nas condições de conformação (prensagem simples), qualidade dos pós (aglomerados/agregados) e condições de queima utilizadas - obteve-se um material com uma quantidade considerável de poros. Sobre os valores de retração linear de queima dos corpos cerâmicos, todos valores medidos (para as nove amostras; três calcinadas em cada temperatura) ficaram aproximadamente igual a 10,5%, ou seja, não houve diferença significativa.

Em termos de aplicação para a produção de refratários, ou mais especificamente para o uso de espinélio como aditivo em refratários MgO-C, a porosidade seria compatível com este tipo de produto.

Quanto à comparação das propriedades dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$ obtidos a partir do método de síntese via sol-gel utilizado neste trabalho com outros métodos de síntese do MA:

Quando comparado com outras rotas de síntese (SCS, SSF, *polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination*, sol-gel (CHEN et. al., 2008), método gelatina), verificou-se que diversos parâmetros são semelhantes. No entanto, houve algumas diferenças na microestrutura e no diâmetro médio das partículas dos pós sintetizados, por exemplo, foram observados diferentes tamanhos de cristalitos (Tabela 15), embora todos os métodos apresentaram pós MA em escala nanométrica.

Como conclusão geral, pode-se dizer que a técnica de síntese via sol-gel, apresentada neste trabalho, mostrou-se ser uma rota de síntese tecnicamente simples de fácil e rápida execução, em que se obteve um material com propriedades bastante semelhantes, quando comparado com outros métodos de síntese do pó espinélio MgAl_2O_4 .

8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Estudar os parâmetros de processamento da síntese dos pós obtidos, especificamente, como o controle da atmosfera afetaria a velocidade de formação do gel, durante a reação de síntese dos pós de espinélio obtidos.
- Avaliar os parâmetros de processamento de sinterização, tipo e carga de compactação, tipo de ligante utilizado, temperatura de sinterização etc.;
- Estudar a quantidade de ácido cítrico usado na reação de síntese, assim como os parâmetros de queima (temperatura de calcinação, rampa e patamar de aquecimento) para obtenção do pó espinélio;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGAPPAN S., BERCHMANS L. J., AUGUSTIN C.O., Sintering behaviour of MgAl₂O₄ – a prospective anode material, *Materials Letters* 58 (2004) 2283–2289.

ARAB, A.; AHMAD, Z.A.; AHMAD, R.. Effects of yttria stabilized zirconia (3Y-TZP) percentages on the ZTA dynamic mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 50, 157-162, 2015.

BRAGANÇA S. R., Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: Propriedades microestruturais. *Cerâmica*, v. 58, 280-285. 2012.

BRAGANÇA S. R., Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte IV: Caracterização de refratários post mortem. *Cerâmica*, v. 60, p. 236-242. 2014.

BRINKER C., G. SCHERER, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, *Adv. Mater.* 3 (1990) 912.

CAO G., WANG Y., *Nanostructures and nanomaterials*, World Scientific, 2nd ed., 2011.

CALLISTER W. D., *Materials Science and Engineering, an Introduction*, Jr. - John Wiley & Sons, New York (1991).

CHOPELAS A., HOFMEISTER A. M., Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of MgAl₂O₄ to over 200 kbar. *Physics and Chemistry of Minerals*, 18, (1991) 279-293.

CHEN, LONG; ZHANG, QI; CHEN, WEN PING; LI, YAO GANG; CHEN, YAN MO; ZHU, MEI FANG (2008). Synthesis of Ultrafine MgAl₂O₄ Powders by Nitrate-Citrate Sol-Gel Combustion Process. *Key Engineering Materials*, 368-372(), 407–408. <https://doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.407>

CINTRA G. B., BRAULIO M. A. L., BITTENCOURT L. R. M., PANDOLFELLI V.

C. Tamanho de grão do MgO e seus efeitos na resistência ao choque térmico de concretos refratários espinelizados in-situ. *Cerâmica*, v. 56, p. 15-22. 2010.

CYNN H., SHARMA S.K., COONEY T.F., NICOL M., High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the MgAl₂O₄ spinel. *Physical Review B*, 45, (1992) 500-502.

DA SILVA, RAFAEL DIEGO SONAGLIO. Síntese de espinélio em sais fundidos. 2016. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

DAMASCENO B.P.G.L., SILVA J.A, OLIVEIRA E.E., SILVEIRA W.L.L., ARAÚJO I.B., OLIVEIRA A.G., EGITO E.S.T., Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis, *Revista de Ciência Farmacêutica Básica Aplicada*, v. 32, nº 1, p. 9-18. 2011.

DANKS A.E., S.R. HALL, Z. SCHNEPP, The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 91–112.

DENG, X. G., WANG, J. K., ZHANG, H. J., Liu, J. H., & ZHANG, S. W. (2016). Synthesis and Characterization of Magnesium Aluminate Spinel Porous Ceramics by Novel Molten Salt Method. *Key Engineering Materials*, 697, 399–403.

DU, XUELIAN; LIU, YAQIANG; LI, LIQIANG; CHEN, WENCONG; CUI, YUTING (2014). Synthesis of MgAl₂O₄ spinel nanoparticles via polymer-gel and isolation-medium-assisted calcination. DOI:10.1557/jmr.2014.341

EDELSTEIN A.S., CAMMARATA R.C. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Application*, Physics Publishing, London, 1996.

ERHARDT, C. S.; CALDEIRA, L. E.; VENTURINI, J.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. (2020). Sucrose as a sol-gel synthesis additive for tuning spinel inversion and improving the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles.

ESCOBAR C. F., Desenvolvimento de novo ligante para o processo de moldagem de pós por injeção, Dissertação de Mestrado, PPGE3M/UFRGS (2013).

ESCHNER A. R., PAPP G., ROUTSCHKA G., Materials in Refractory Engineering. Refractory Engineering Materials – Design – Construction 2ed. Vulkan-Verlag GmbH, 2005. p. 3-66.

FAN M., Ceramic and glasses, Engineered Materials Handbook, 4, ASM Inter., Mater. Info. Soc. (1991).

FERRARI, ANDREA. (2007). Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. Solid State Communications. 143. 47-57. 10.1016/j.ssc.2007.03.052.

FIGUEREDO, G.; CARVALHO, A. F.; MEDEIROS, R. B. A.; SILVA, F. M.; MACÊDO, H. P; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A. (2017). Synthesis of MgAl₂O₄ by Gelatin Method: Effect of Temperature and Time of Calcination in Crystalline Structure. DOI:10.1590/1980-5373-mr-2017-0105

FUA P., LUA W., LEIA W., WUB K., XUB Y., WUA J. Thermal Stability and Microstructure Characterization of MA Nanoparticles Synthesized by Reverse Microemulsion Method. Materials Research, v. 16, nº 4, p. 844-849. 2013.

GANESH I., BHATTACHARJEE S., SAHA B.P., JOHNSON R., MAHAJAN Y.R., A new sintering aid for magnesium aluminate spinel, Ceramics International 27 (2001) 773–779

GANESH (2013) A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications, International Materials Reviews, 58:2, 63-112, DOI:10.1179/1743280412Y.0000000001

GANESH I., SRINIVAS B., JOHNSON R., SAHA B. P., MAHAJAN Y. R., Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesised $MgAl_2O_4$ powders, *British Ceramic Transactions*, 101 (2002) 247– 254.

GANESH I., BHATTACHARJEE S., SAHA B.P., JOHNSON R., RAJESHWARI K., SENGUPTAB R., RAMANA RAO M.V., MAHAJAN Y.R., An efficient $MgAl_2O_4$ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high- Al_2O_3 and $MgO-C$ refractories, *Ceramics International* 28 (2002²) 245–253

GERMAN R. M., *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, New York (1996).

GHOSH B., CHAKRABARTY P., PAL P.G., MITRA S.K., SWAMINATHAN K.S., Magnesioaluminate spinel — a potential raw material for making new generation refractories. *Proc. UNITESR'95* (1995) 541–549.

GLEITER H., *Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives*, *NanoStructured Materials*, 1 (1992) 1-19.

GUOTIAN YE; GEORGE OPREA; TOM TROCZYNSKI (2005). Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel Powder by Combination of Sol–Gel and Precipitation Processes., 88(11), 3241–3244. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00564.x

HWANG B.J., R. SANTHANAM, D.G. LIU, Effect of various synthetic parameters on purity of $LiMn_2O_4$ spinel synthesized by a sol-gel method at low temperature, *J. Power Sources*. 101 (2001) 86–89.

HECK A. L., TAFFAREL S. R., HOFFMANN R., PORTUGAL JR. U. L., JAHN S. L., FOLETTO E. L. Síntese do espinélio MA via “sol-gel”. *Cerâmica*, v. 51, p. 117-120. 2005.

JUNIOR, Janio Venturini. Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua Caracterização Microestrutural e de Propriedades Magnéticas. [s. l.], p. 64, 2015.

JUNIOR, Janio Venturini. Estudo da Estequiometria e das Propriedades Elétricas e Magnéticas de Ferritas de Cobalto Sintetizadas pelo Método Sol-gel. [s. l.], p. 110, 2018.

KANG, S. J. L., Sintering Densification, grain growth and microstructure. Burlington - Elsevier (2005).

KIMURA T., Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders. In: SIKALIDIS, C., Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications. Keio University: Intech, 2011. P 75-101.

KIMURA T., YOSHIDA Y. Origin of Texture Development in Barium Bismuth Titanate Made by Templated Grain Growth Method. Journal of the American Ceramic Society, v. 89, nº 3, p. 869-874. 2006.

KORGUL P., WILSON D.R., LEE W.E., Microstructure analysis of corroded aluminaspinel castable refractories, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 77–84.

LEE W. E., KORGUL P., GOTO K., WILSON D. R., Microstructural analysis of corrosion mechanisms in oxide-spinel steelmaking refractories, Proc. 2nd Intl. Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, Montreal, Canada (1996) 453-465.

LEE W. E., MOORE R. E., J. Am. Ceram. Soc. 81, 6 (1998) 1385-1410.

LI J. G., IKEGAMI T., LEE J. H., MORI. T., YAJIMA Y. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel (MA) powder. Ceramic International, vol. 27, n. 4, p. 481 – 489. 2001.

LI Z., ZHANG S., LEE W.E. Molten salt synthesis of zinc aluminate. Journal of the European Ceramic Society, v.27, p. 3407 – 3412. 2007.

LI Y., L. XUE, L. FAN, Y. YAN, The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO₃ powders, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 493–497.

LIMA A. N. C., Obtenção e caracterização de espinélio MgAl₂O₄ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução, Dissertação de Mestrado, PPGE3M/UFRGS (2007).

LIU, LIPING & LIU, XI & BAO, XINJIAN & HE, QIANG & YAN, WEI & MA, YUNLU & HE, MINGYUE & TAO, RENBIAO & ZOU, RUQIANG & A, U. (2018). Si-Disordering in MgAl₂O₄-Spinel at High P-T Conditions, with Implication to Si-Mg Disorder in Mg₂SiO₄-Ringwoodite. 10.20944/preprints201804.0277.v1.

MARINO L. F. B., BOSCHI A. O., A expansão térmica de materiais cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, 3 (1998) 23-33.

MARQUES C. M., Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos a base de alumina, Tese de Doutorado, PPGE3M/UFRGS (2006).

MATHERS, G. Hardness Testing Part 1. Disponível em: <<http://www.twiglobal.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

MILAN KANTI NASKAR; MINATI CHATTERJEE (2005). Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) Spinel Powders from Water-Based Sols., 88(1), 38–44.

MILLER, J., REIMANIS, I., MIAO, W., & SALEM, J. (2017). Mechanical and optical properties in precipitated regions of alumina-rich magnesium aluminate spinel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14(2), 236–244. doi:10.1111/ijac.12644

MONTUILLIOUT V., MASSIOT D., DOUY A., COUTURES J. P.
Characterization of MA Precursor Powders Prepared by Aqueous Route. *Journal of the American Ceramic Society.*, v. 82, n° 12, p. 3299–304. 1999.

M. GHARAGOZLOU, Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method (2009). DOI:10.1016/j.jallcom.2009.07.025

NASTIC, A.; MERATI, A.; BIELAWSKI, M.; BOLDUC, M.; FAKOLUJO, O.; NGANBE, M.. Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al₂O₃ and SiC Armor. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 31, n. 8, 773-783, 2015.

O'HORO M. P., FRISILLO A. L., WHITE W. B., Lattice vibrations of MgAl₂O₄ spinel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34, 23–28 (1973).

OLIVEIRA, T.A; BRAGANÇA, S.R.. Síntese do pó espinélio MgAl₂O₄ via sal fundido e avaliação das propriedades mecânicas de peças sintetizadas. (2019).

PALMEIRA A. A., Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃, Tese de Doutorado, USP/EEL (2012).

PATEL, P. J.; GILDE, G. A.; DEHMER, P. G., MCCAULEY, J. W. Transparent armor. *The AMPTIAC Newsletter*, v.4, n°3, p. 1-6. 2000.

QUINN, G.. Hardness Testing of Ceramics. Disponível em: <<http://www.metallography.com/ceramics/ceramics.htm>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

RAHAMAN, M.N. *Ceramic processing and sintering*. New York: Marcel Dekker, 1995. Cap.8, p.374-444: Theory of solid-state and viscous sintering.

RANDALL M., *Fundamentals of Sintering, Engineering Science and Mechanics Department*, Ceramic Monographs, Verlag Schmid, Alemanha (1991) 260-269.

REED J. S., Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, New York, EUA (1994).

RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I.; OLIVEIRA, M.R.; GARCIA, G.C.R.; RODRIGUES, J.A.. Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB. Cerâmica, v. 59, n. 350, 285-292, 2013.

SCHAIRE J.F., FOSHAG W.F. New mineral names. American Mineralogist, v.12, p. 232-232. 1927

SEGADAES B. A. M., MORELLI M. R. e KIMINAMI R. H. G. A., Journal of the European Ceramic Society, 18 (1998) 771-781.

SHI, ZHUOQI; ZHAO, QINGLIANG; GUO, BING; JI, TIANYU; WANG, HAO (2020). A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄): Sintering techniques, material properties and machinability. Materials & Design. doi:10.1016/j.matdes.2020.108858

SILVA, K. L. da. Obtenção de Nanocompósitos de Alumina - Zircônia para Aplicação como Biomaterial. 2011. 93 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SIMONIN F., OLAGON C., MAXIMILIEN S., FANTOZZI G. Thermomechanical behavior of high alumina refractory castables with synthetic additions. Journal of the American Ceramic Society, v. 83, p. 2481. 2000.

SKAF, T. B. Sinterização e Comportamento dinâmico do aluminato de magnésio aditivado com LiF e CaO, Rio de Janeiro: IME, 2012.102p.Tese, Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

SUNDARARAMAN, C., (1995). Nanocrystalline state and amorphization. Materials Science and Engineering, B 32, P. 307-313.

TAKIMI A. S., Emprego de fosfato ácido de alumínio como inibidor da oxidação de grafites naturais em refratários MgO-C, Tese de Doutorado, PPGE3M/UFRGS (2013).

TOPOLSKI D. K., Obtenção de espinélio MgAl₂O₄ nanoestruturado através de síntese contínua por combustão em solução, Dissertação de Mestrado, PPGE3M/UFRGS (2010).

TRICHÊS D. M., Caracterização de Ligas Binárias Nanoestruturadas dos Sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb Produzidas por Síntese Mecânica, Tese de Doutorado, UFSC (2009).

VAQUEIRO P., M.A. LÓPEZ-QUINTELA, Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method, Chem. Mater. 9 (1997) 2836–2841.

VITOR P. A. M., DA SILVA R. D. S., BRAGANÇA S. R., BERGMANN C .P. Análise comparativa entre as rotas de síntese via sais fundidos e via combustão em solução para obtenção de espinélio MA. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros - SE. Anais. P. 688-699.

VITOR P. A. M., DA SILVA R. D. S., BERGMANN C. P., BRAGANÇA S. R.. Síntese de pós nanoestruturados de espinélio MgAl₂O₄ por combustão em solução, sua caracterização microestrutural, sinterização e avaliação de ação antioxidante para o carbono. (2016).

ZAWRAH M.F., HAMAAD H., MEKY S. Synthesis and characterization of nano MA spinel by the co-precipitated method. Ceramics International, v. 33, n. 6, p. 969–978. 2007.

ZHANG S. Low Temperature Synthesis of Complex Refractory Oxide Powders From Molten Salts. Journal of Pakistan Materials Society, V. 1, nº 2, p 49 - 53. 2007.

ZHANG S. e LEE W. E. Spinel-Containing Refractories. In: SCHACHT, A.C., Refractories Handbook. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004. p. 215-257.

ZHANG S. e LEE W. E. Spinel-Containing Refractories. In: SCHACHT, A.C., Refractories Handbook. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004. p. 215-257.

ZHANG S., JAYASEELAN D.D., BHATTACHARYA G., LEE W.E. Molten Salt Synthesis of Magnesium Aluminate (MA) Spinel Powder. Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n.5, p.1724–1726. 2006.