

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica  
e de Materiais – PPGE3M

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

**Diogo Kramer Topolski**

Dissertação para a obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica  
e de Materiais – PPGE3M

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

**Diogo Kramer Topolski**

Engenheiro de Materiais

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2010

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA FORMA FINAL, PELOS ORIENTADORES E PELA BANCA EXAMINADORA DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

*Dedico a meus pais e irmãos (a de sangue e os de coração)  
por tudo que me ensinaram na vida.*

“La primera condición para cambiar la realidad consiste en conocerla”  
(Eduardo Galeano)

## **AGRADECIMENTOS**

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

Ao Prof. Dr Carlos Pérez Bergmann pela orientação, oportunidade e auxílio durante o desenvolvimento desse trabalho, assim como nos 8 anos de convivência no laboratório.

Aos amigos e colegas Álvaro Niedersberg Correia Lima, Rafael Melo Trommer, Andrei Locatelli, Saulo Rocca Bragança, Antônio Shigueaki Takimi, Felipe Nobre de Souza, Marcio Dias Lima, Juliane Vicenzi pela ajuda, prática e teórica, apoio e aprendizado.

Aos demais colegas e bolsistas de iniciação científica do Laboratório de cerâmicos (LACER), e aos grandes amigos que fiz aqui desde o longínquo ano de 2003, todos ajudaram diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao PPGE3M pela estrutura e aos seus professores pelo conhecimento repassado.

Em especial, agradeço a minha família por todo apoio, incentivo e motivação em todos os momentos da minha vida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	IV
ÍNDICE.....	V
INDICE DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	VIII
SÍMBOLOS .....	IX
ABREVIações .....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos .....	3
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1 Materiais Nanoestruturados .....	5
4.1.1 Definição e Classificação .....	5
4.1.2 Propriedades .....	6
4.1.3 Determinação do Tamanho de Partícula e de Cristalito.....	8
4.1.4 Aplicações.....	11
4.2 Espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	13
4.2.1 Estrutura Cristalina .....	13
4.2.2 Estequiometria .....	14
4.2.3 Propriedades .....	17
4.2.4 Síntese.....	18
4.3 Síntese por Combustão em Solução.....	22
4.3.1 Síntese de Espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> por Combustão em Solução.....	24
4.3.2 Síntese Contínua de Espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> por Combustão em Solução .....	32
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	38
5.1 Materiais.....	39
5.2 Métodos.....	39
5.2.1 Obtenção de Pós de Espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pela Síntese Contínua por Combustão em Solução .....	39
5.2.2 Preparo das Soluções.....	42
5.2.3 Tratamento Térmico do Espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> como-sintetizado.....	43
5.2.4 Caracterização dos Pós Obtidos.....	43
6 CÁLCULO TERMODINÂMICO.....	46
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
7.1 Formação da Fase Espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	54
7.2 Aglomerados, Agregados e Tamanho de Cristalito .....	58
7.3 Área Superficial Específica .....	65
8 CONCLUSÕES .....	67
9 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	68
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69

## INDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Número de átomos na superfície de acordo com o diâmetro da partícula (Adaptado de PRATSINIS, 2008). .....	6
Figura 4.2 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (azul) dos átomos que estão nos contornos de grão (vermelho). Página: < <a href="http://www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html">www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html</a> >, em 30.10.2009. Imagem: Christopher A. Schuh/MIT.....	7
Figura 4.3 - Aproximação de uma função Pearson VII a um pico de difração..	11
Figura 4.4 - Estrutura cristalina do espinélio $MgAl_2O_4$ . Página: < <a href="http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html">http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html</a> >, em 07.12.2009. Imagem: Gyeongsang National Univ., Dept. of Inorganic Materials Eng., Chinju, S. Korea, 1988. ....	14
Figura 4.5 - Diagrama de fase do sistema $MgO-Al_2O_3$ (ZHANG e LEE, 2004). 15	
Figura 4.6 - Parâmetro de rede do espinélio como função do número de moles $n$ em $MgO.nAl_2O_3$ (JING <i>et al.</i> , 2000).....	16
Figura 4.7 - Área superficial (BET) após moagem dos pós de espinélio MA, obtidos com sacarose (SCS), uréia (UCS) e reação no estado sólido (SS) (GANESH <i>et al.</i> , 2002a). ....	29
Figura 4.8 - Padrões de difração de raios X dos pós SCS, UCS e SS (GANESH <i>et al.</i> , 2002a). ....	31
Figura 4.9 - Esquema ilustrando os aglomerados, agregados e cristalito nos pós cerâmicos obtidos pela aspensão de uma solução em chama (CABOT, 2008). ....	35
Figura 4.10 - Esquema simplificado dos passos de formação das partículas e crescimento a partir da fase gasosa (Adaptado de PRATSINIS, 1998). ....	36
Figura 5.1 – Fluxograma de obtenção de espinélio $MgAl_2O_4$ a partir de síntese contínua por combustão em solução de nitratos de alumínio e magnésio com diferentes tipos de combustível (uréia, glicina e sacarose). ....	38
Figura 5.2 - Diagrama esquemático do aparato empregado na obtenção de $MgAl_2O_4$ pela técnica de SCCS. A) Solução precursora; B) Entrada de ar comprimido; C) Bomba peristáltica; D) Bico Atomizador; E) Chama piloto; F) sistema de captação. ....	40
Figura 5.3 - Sistema atomizador composto por duas agulhas dispostas concêntricamente, formando um <i>spray</i> que intercepta a chama piloto. ....	40
Figura 5.4 - Formação da chama principal devido à combustão da solução precursora na chama piloto. ....	41
Figura 6.1 – Variação de entalpia em função da quantidade de sacarose.....	50
Figura 6.2 – Variação de entalpia em função da quantidade de carbono disponível. ....	50
Figura 6.3 – Variação do número de mols gasosos gerado em função da quantidade de sacarose. ....	51
Figura 6.4 – Número total de mols gasosos em função da quantidade de carbono disponível. ....	51
Figura 6.5 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do nitrato de alumínio ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) empregado como precursor de $MgAl_2O_4$ . 52	

Figura 6.6 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do nitrato de magnésio ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) empregado como precursor de $MgAl_2O_4$ . .....	53
Figura 7.1 – Análise termogravimétrica (ATD) dos pós como-sintetizados, das formulações que utilizaram sacarose como combustível. ....	54
Figura 7.2 - Análises termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (espinélio $MgAl_2O_4$ ) que utilizaram sacarose como combustível. ....	56
Figura 7.3 – Difractogramas dos pós de espinélio como-sintetizados. ....	57
Figura 7.4 – Difractogramas dos pós de espinélio $MgAl_2O_4$ calcinados na temperatura de 900°C por uma hora. ....	57
Figura 7.5 – Micrografia por MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação -50% (0,42 mols de sacarose) calcinado a 900°C. ....	59
Figura 7.6 – Micrografia por MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação -50% (0,42 mols de sacarose) calcinado a 900°C mostrando a formação de ligação sólido-sólido. ....	59
Figura 7.7 – Micrografia por MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação SE (0,833 mols de sacarose) calcinado a 900°C. ....	60
Figura 7.8 – Micrografia por MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação +100% (1,67 mols de sacarose) calcinado a 900°C. ....	60
Figura 7.9 – Micrografia por MEV de pós de espinélio $MgAl_2O_4$ produzidos na reação UE (6,67 mols de uréia) calcinado a 900°C. ....	61
Figura 7.10 – Tamanho médio de cristalito calculados em função da quantidade de sacarose. ....	61
Figura 7.11 – Tamanho médio de cristalito calculado em função da quantidade de carbono disponível ( $n^\circ$ de carbonos da molécula multiplicado pelo $n^\circ$ de mols de cada combustível). ....	62
Figura 7.12 – Tamanho médio das partículas em função da quantidade de sacarose. ....	64
Figura 7.13 – Tamanho médio das partículas em função da quantidade de carbono disponível. ....	64
Figura 7.14 – Área superficial específica após tratamento térmico para as formulações com diferentes quantidade de sacarose. ....	65
Figura 7.15 – Área superficial específica após tratamento térmico em função da quantidade de carbono disponível dos diferentes tipos de combustível. ....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Propriedades do espinélio $MgAl_2O_4$ estequiométrico (LEE <i>et al.</i> , 1996). .....	17
Tabela 4.2 - Óxidos preparados por combustão em solução (PATIL, ARUNA e MIMANI, 2002). .....	23
Tabela 4.3 – Dados termodinâmicos dos compostos relevantes (DEAN, 1979; LIDE, 1993). .....	27
Tabela 4.4 - Possíveis reações químicas envolvidas na síntese por combustão (GANESH <i>et al.</i> , 2002a). .....	28
Tabela 5.1 - Parâmetros fixados durante a obtenção de $MgAl_2O_4$ pela técnica de SCCS. ....	42
Tabela 6.1 - Dados termodinâmicos relevantes (PERRY e CHILTON, 1975; DEAN, 1979) .....	48
Tabela 6.2 – Efeito da variação da razão molar sacarose-nitratos na $\Delta H$ e no número total de mols gasosos gerados.....	49
Tabela 6.3 – Efeito dos diferentes tipos de combustível empregados na $\Delta H$ e no número total de mols gasosos gerados.....	49
Tabela 7.1 – Perda ao fogo após calcinação de 1 hora a 900°C do pós comosintetizado para as diferentes formulações. ....	55

## SÍMBOLOS

$C_p$  – Calor específico a pressão constante;

$D$  – Tamanho de cristalito;

$e$  – Deformação de rede;

$K\alpha$  – Radiação referente à transição eletrônica das camadas L  $\rightarrow$  K;

$\beta$  – Largura integral do pico de difração de raios X;

$\Delta H$  – Variação de entalpia;

$\theta$  – Ângulo de incidência do feixe de raios X;

$\lambda$  – Comprimento de onda da radiação.

## ABREVIATÓES

**ATD** – Análise termodiferencial;

**ATG** – Análise termogravimétrica;

**ATD-TG** – Análise termodiferencial termogravimétrica;

**BET** – Área superficial específica;

**DRX** – Difração de raios X;

**GDL** – Granulometria por difração de laser;

**GE** – Formulação de reação estequiométrica com glicina;

**GLP** – Gás liquefeito de petróleo;

**ICDD** – *International centre for diffraction data*;

**MA** – Espinélio  $MgAl_2O_4$ ;

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura;

**NIST** – *National Institute of Standards and Technology*;

**SCCS** – Síntese contínua por combustão em solução;

**SCS** – Reação de combustão com sacarose;

**SE** – Formulação de reação estequiométrica com sacarose;

**SS** – Reação no estado sólido;

**UCS** – Reação de combustão com uréia;

**UE** – Formulação de reação estequiométrica com uréia.

## RESUMO

Este trabalho teve por objetivo investigar a obtenção de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado através da síntese contínua por combustão em solução e sua caracterização por diferentes técnicas. Incluso neste estudo a influência do tipo de combustível e a razão combustível-oxidante no tamanho do cristalito. As partículas de espinélio  $MgAl_2O_4$  foram sintetizadas utilizando-se os precursores químicos nitrato de alumínio e nitrato de magnésio como fonte dos cátions metálicos. Uréia, glicina e sacarose foram empregadas como agentes redutores, com diferentes valores da razão combustível-oxidante para a sacarose. Estes parâmetros foram relacionados com sua influência no tamanho de cristalito, tamanho de partícula e área superficial. Na caracterização do pó obtido, foram utilizadas técnicas como análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), granulometria por difração de laser (GDL), análise de área superficial (BET), análise cristalográfica por difração de raios X (DRX), morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As reações químicas da síntese contínua por combustão em solução resultaram na formação *in situ* de fases cristalinas para reações estequiométricas de uréia, glicina e sacarose e as deficientes de sacarose. Preponderância de fase amorfa ocorreu nas reações com excesso de sacarose para o pó como-sintetizado. A totalidade de fase cristalina foi obtida após um tratamento térmico a 900°C do pó como-sintetizado. Os pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  obtidos apresentaram-se como constituídos de cristalitos nanométricos, dispostos na forma de agregados de tamanho micrométrico. O tamanho de cristalito médio, calculado pelo método *Single Line*, a partir de dados de análises por DRX, foi de 13 nm. A área superficial média dos pós calcinados medida pelo método BET foi de 54 g/m<sup>2</sup>. Por análise granulométrica constatou-se um Tamanho de partícula médio de 17 µm para o pó como-sintetizado e 17,1 µm para o calcinado a 900°C. As análises por MEV confirmaram a agregação das partículas do pó sintetizado, a partir de partículas preponderantemente esféricas e algumas com morfologia irregular.

Palavras chave: espinélio  $MgAl_2O_4$ , materiais nanonestruturados, síntese contínua por combustão em solução.

## ABSTRACT

This study has investigated a continuous solution combustion synthesis technique to obtain the nanostructured  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel powder and their characterize them by different techniques. This study has also included the investigation of the influence of different kinds of fuel and fuel-to-oxidant ratio on crystallite size. The  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel powder was performed using aluminum nitrate and magnesium nitrate to obtain the metallic ions. Urea, glycine and sucrose were used like fuel, with several fuel-to-oxidant ratio. These parameters were correlating with powders characteristics, like crystallite size, particle size and superficial area. The techniques used for powder characterization included differential thermal analyzer (DTA), thermogravimetric analyzer (TGA), particles size analyzer (PSA), surface area by BET analysis, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The chemical reactions of solution combustion resulted on crystalline phase to the reactions with urea, glycine and sucrose (to desabilites on fuel and stoichiometric) and amorphous phase formation of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  *in situ* for as-synthesized powder. The crystalline phase formation of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  was only succeeded obtained after a thermal treatment of as-synthesized powder under  $900^\circ\text{C}$ . The spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  powders obtained were composed of nano-size crystallites, but in micrometer-sized aggregates. The mean particle size calculated, via Single Line method, using XRD was 13 nm. PSA indicated that the synthesized powders contain a mean aggregates size with a tri mode distribution of around  $17.1\ \mu\text{m}$ . SEM analyses confirmed that the as-synthesized powders are composed of particles aggregation. They have an irregular morphology and nano-size crystallites.

Keywords: Spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , nano-size crystallites, continuous solution combustion synthesis.

# 1 INTRODUÇÃO

A Ciência dos Nanomateriais figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. Foram desenvolvidos diversos temas de pesquisa como nanopartículas, nanocristais, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos (MACIEL, LONGO e LEITE, 2003). Na realidade, todos estes são, ou estão relacionados, com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas.

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

As pesquisas relacionadas à Nanotecnologia foram impulsionadas nos últimos anos, motivadas pelo interesse na relação de propriedades com o tamanho de partícula controlado (MACIEL, LONGO e LEITE, 2003).

A Nanotecnologia acena como a provável forma de mudança pelos quais materiais e dispositivos serão produzidos no futuro. A habilidade para sintetizar cristalitos, na escala nanométrica, com tamanho e composição controlados com precisão e, então, montados em estruturas maiores, com propriedades e funções únicas, irá revolucionar os segmentos de toda a fabricação de materiais (ROCO, WILLIAM e ALIVISATOS, 1999).

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

Um exemplo de materiais refratários de fundamental importância na metalurgia do aço são os refratários do sistema MgO-C por possuírem alta resistência a escórias básicas, principalmente as usadas na produção de aços

especiais, e propriedades mecânicas extremamente interessantes, onde se destaca a resistência ao choque térmico. Porém, são susceptíveis à oxidação durante o aquecimento da panela, causando a degradação do refratário. Na família de refratários do sistema MgO-C, os refratários MgO-C contendo espinélio  $MgAl_2O_4$  vêm ganhando espaço. Trabalhos recentes têm investigado a incorporação de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado no sistema MgO-C, objetivando a diminuição da oxidação destes durante o aquecimento, além de aumentar a resistência ao ataque químico de escória em serviço.

A produção do espinélio  $MgAl_2O_4$  por reação no estado sólido demanda muitas etapas de processamento. Principalmente pela acentuada expansão volumétrica (próxima de 8%) na sua formação pela reação de  $Al_2O_3$  e MgO. Por isso, várias técnicas de síntese então sendo utilizadas, como sol-gel, método Pechini e co-precipitação. Entre estas técnicas, a síntese por combustão em solução merece destaque por se mostrar uma técnica simples, versátil e econômica. Esta técnica gera pós de alta pureza, de cristalitos em escala nanométrica, com poucas etapas de processamento. Mas, esses pós podem apresentar baixa sinterabilidade por ter baixa área superficial e morfologia de plaquetas. A produção em bateladas é outra desvantagem deste processo.

Na tentativa de melhorar as características destes pós cerâmicos gerados, neste trabalho foi desenvolvido um equipamento de baixo custo, com a combustão de um *spray* da solução precursora numa chama, ocorrendo a reação química. Muito pouco foi reportado em literatura na utilização de reações de combustão de uma solução de nitratos e um combustível orgânico como precursores químicos. O conhecimento da relação entre parâmetros processuais da síntese por combustão contínua em solução de  $MgAl_2O_4$  e a microestrutura dos pós obtidos é fundamental para a obtenção de pós com características desenhadas para aplicações tecnológicas. É nesse contexto que se insere este trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção e caracterização de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado através da técnica de síntese contínua por combustão em solução.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para o alcance do objetivo deste trabalho, foi necessário cumprir com as seguintes etapas experimentais específicas:

-Preparação das soluções precursoras com uréia, glicina, sacarose, nitratos de alumínio e magnésio para obtenção de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  por síntese contínua por combustão em solução em função do tipo e quantidade de combustível;

-Obtenção de pós nanométricos de espinélio  $MgAl_2O_4$  como-sintetizados;

-Tratamento térmico dos pós como-sintetizados;

-Caracterização física, cristalográfica e morfológica do espinélio  $MgAl_2O_4$  sintetizado, pelas técnicas de: i) difração de raios X; ii) microscopia eletrônica de varredura; iii) granulometria por difração de laser; iv) análise termodiferencial e termogravimétrica; v) *single line* para determinação do tamanho de cristalito.

-Cálculo termodinâmico das reações envolvidas que possibilite associar as características dos pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  sintetizados (tamanho de cristalito, tamanho de partícula e morfologia) ao tipo de combustível e à razão combustível-oxidante, à temperatura de chama e ao número total de moles gasosos envolvidos na reação de combustão em solução.

### **3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

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 contínua por combustão em solução para a obtenção de espinélio  $MgAl_2O_4$  a partir de uma fase líquida são particulares ao aparato desenvolvido e utilizado neste trabalho. Variações quanto às características do queimador, tipo de gás da chama piloto, características do sistema de captação, controle da atmosfera, fluxo de gases e reagentes podem levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;

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

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Materiais Nanoestruturados

#### 4.1.1 Definição e Classificação

O *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks* define nanoestrutura como qualquer estrutura composta de partes funcionais discretas, seja internamente ou na superfície, que possui uma ou mais dimensões na ordem de 100 nm ou menos. Este mesmo comitê menciona que nanopartícula pode ser considerada como uma entidade discreta que possui três dimensões na ordem de 100 nm ou menos (SCENIHR, 2007).

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

Os materiais nanoestruturados ainda podem ser divididos em três categorias:

a) Materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, ou filmes finos. As nanopartículas são divididas em orgânicas e inorgânicas. As nanopartículas metálicas e óxidos são os principais representantes do grupo dos inorgânicos nanoestruturados. Os exemplos mais comuns de nanopartículas orgânicas são os componentes celulares e os vírus (HORN e RIEGER, 2001).

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

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

#### 4.1.2 Propriedades

A crescente dedicação ao estudo das nanopartículas ou partículas nanoestruturadas nos últimos anos tem como principal motivo o fato de que essas entidades apresentam propriedades diferentes dos materiais em formas usuais. Holister *et al.* (2003) citam que a transição de micro para nano pode levar à inúmeras mudanças nas propriedades físicas do material, uma vez que conforme as partículas ficam suficientemente menores, começam a apresentar um comportamento mecânico quântico. Tok *et al.* (2006) ainda mencionam que as nanopartículas têm atraído especial atenção devido as suas propriedades físicas e químicas únicas, que são significativamente diferentes das apresentadas por uma microestrutura dita usual. Esta característica provém da alta proporção de átomos que estão próximos ou na superfície, conforme a Figura 4.1 ilustra.

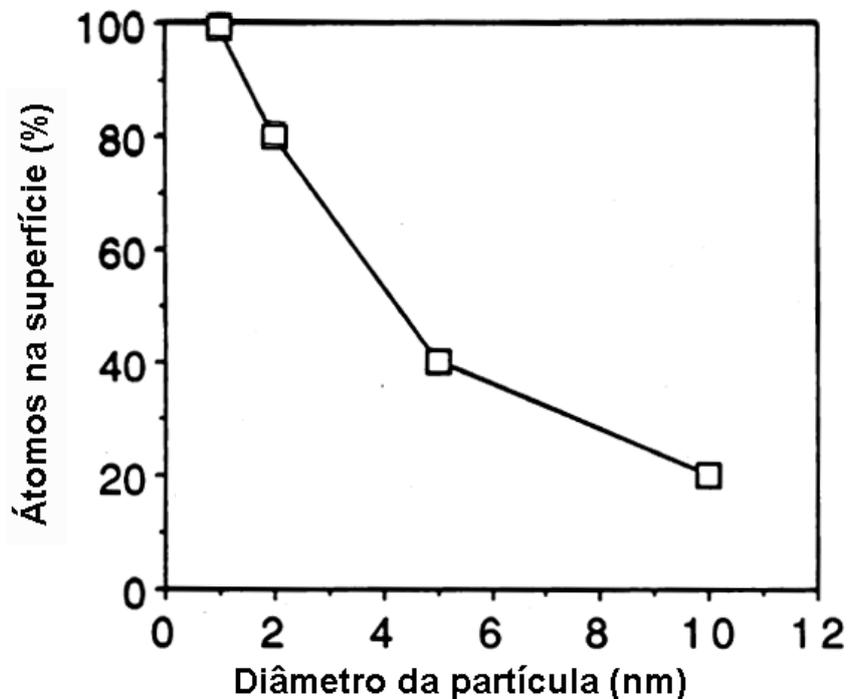


Figura 4.1 - Número de átomos na superfície de acordo com o diâmetro da partícula (Adaptado de PRATSINIS, 2008).

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

A Figura 4.2 apresenta e exemplifica um modelo físico de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (azul) dos átomos nos contornos de grão (vermelho). As duas espécies estão presentes em materiais convencionais, mas somente nos nanoestruturados, quando o tamanho de grão se aproxima de 100 nm, é que a fração de átomos no contorno se torna apreciável. Nesta dimensão, dependendo da espessura assumida da região do contorno de grão, pode-se estimar matematicamente que a fração existente de átomos no contorno de grão é similar àquela existente no interior dos grãos. Na verdade, os contornos de grão são mais abertos e desordenados, podendo ser constituídos de duas “fases” (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995).

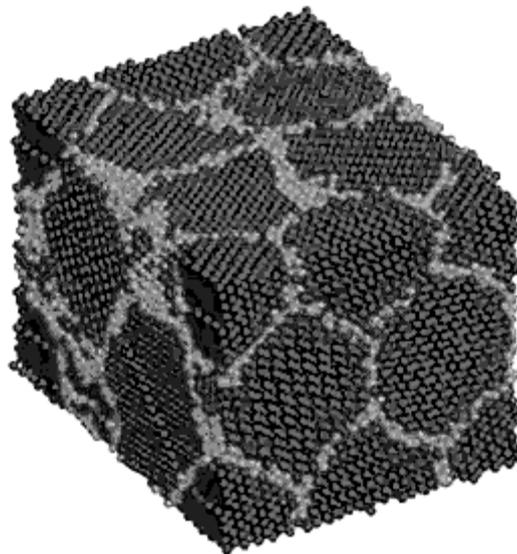


Figura 4.2 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (escuro) dos átomos que estão nos contornos de grão (claro). Página: <[www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html](http://www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html)>, em 30.10.2009. Imagem: Christopher A. Schuh/MIT.

Alguns materiais nanoestruturados apresentam propriedades excepcionais, como altíssima resistência, dureza e ductilidade a altas temperaturas. Além disso, são muito reativos, por apresentarem grande fração

dos seus átomos na superfície. Essa reatividade é tão grande, que muitas vezes é necessária a utilização de estabilizantes, para impedir a ocorrência de reações indesejáveis (WILSON *et al.*, 2002).

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

Da mesma forma, a densidade de poros nanométricos e sua morfologia ainda não são bem conhecidas, deixando a dúvida se podem ser extrapoladas as teorias utilizadas em monolíticos ou materiais compósitos para explicar sistemas onde os grãos, ou o tamanho dos reforços aproximam-se do espaçamento na faixa de 100nm (AIFANTIS, HACKNEY e MILLIGAN, 1995).

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

A dimensão de uma partícula nanoestruturada pode ser determinada por diferentes técnicas, sendo mais modernamente empregada a análise granulométrica a laser, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). A partícula pode ser uma simples unidade, por exemplo, um único cristal ou pode ser formada de subunidades. As pequenas subunidades são definidas como partículas primárias e os agregados dessas partículas são frequentemente chamados de partículas secundárias (LIMA, 2007).

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

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

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

Assim, imperfeições cristalinas da rede cristalina como discordâncias, vacâncias, elementos intersticiais, elementos substitucionais e defeitos similares deformam a rede, levando ao alargamento do pico de difração. Se um cristal é quebrado em pequenos domínios de difração incoerentemente, empilhamentos de discordâncias, falhas de empilhamento, maclas ou outras imperfeições também levam ao alargamento dos picos de DRX. Analisando a dependência do ângulo de difração ( $2\theta$ ) com o alargamento de pico, torna-se possível separar e quantificar esses defeitos. Todavia, embora o entendimento desses fatos básicos existirem por um tempo relativamente longo, não há uma única teoria coerente que seja aplicável de forma irrestrita (BALZAR, 2003).

A DRX pode ser aplicada na substituição à microscopia eletrônica de transmissão devido à grande facilidade na preparação das amostras e interpretação dos resultados, além de atenuar o problema de representatividade da amostra.

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

Pelo uso de um *software* é possível aproximar uma função *Voigt* ou *Pearson VII* (linha preta) ao perfil do pico (linha vermelha), como visto na Figura 4.3. Após isso, é possível quantificar as contribuições do tamanho de cristalito e da deformação de rede através da determinação da influência da função de *Lorentz* e *Gauss*, respectivamente, chegando a dois coeficientes  $\beta_l$  e  $\beta_g$ . Ainda é utilizado um material com grãos grandes e isento de deformações na rede para servir de padrão, de modo a ser eliminada da função a influência do equipamento sobre o pico. São utilizadas então as seguintes equações (Equação 4.1 e Equação 4.2) para eliminação do efeito instrumental:

$$\beta_{lTotal} = \beta_{lAmostra} - \beta_{lPadrão} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$\beta_{gTotal}^2 = \beta_{gAmostra}^2 - \beta_{gPadrão}^2 \quad \text{Equação 4.2}$$

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

Equação 4.3 e

Equação 4.4.

Tamanho dos cristalitos:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad \text{Equação 4.3}$$

onde:

$\lambda$  – comprimento da onda de radiação;

$\beta_L$  – tamanho integral do componente  $L$  do pico;

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

Deformação de rede:

$$e = \frac{\beta_G}{4 \tan \theta} \quad \text{Equação 4.4}$$

onde:

$\beta_G$  – tamanho integral do componente  $G$  do pico;

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

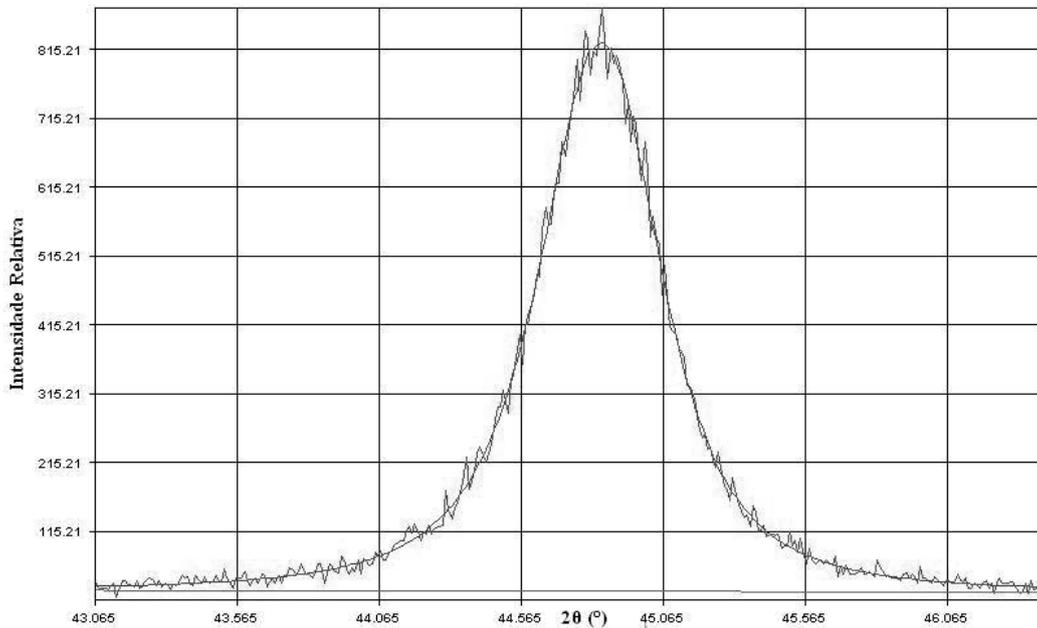


Figura 4.3 - Aproximação de uma função Pearson VII a um pico de difração.

#### 4.1.4 Aplicações

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

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

Eletrônica e comunicações: visores de painéis eletrônicos; novos dispositivos e processos relacionados à comunicação e as tecnologias de informação como a tecnologia sem fio, aumento na capacidade de

armazenamento e nas velocidades de processamento comparado aos circuitos eletrônicos presentes.

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

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

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

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

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

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

## 4.2 Espinélio $MgAl_2O_4$

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

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

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

### 4.2.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina do espinélio  $MgAl_2O_4$  é cúbica, pertencendo ao grupo espacial  $Fd3m$  com oito unidades  $AB_2O_4$  em uma célula unitária. Os íons de oxigênio formam quase sempre um arranjo cúbico perfeito empacotado com os íons metálicos distribuídos ao longo de posições resultantes de coordenação quatro e seis do oxigênio. O número máximo de possíveis sítios tetraédricos e octaédricos é 64 e 32, respectivamente. No  $MgAl_2O_4$ , oito íons  $Mg^{+2}$  são distribuídos em posições  $8a$ , e os dezesseis íons  $Al^{+3}$  nas posições

16d. Apenas 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por íons  $Mg^{+2}$  e 1/2 dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons  $Al^{+3}$  (Figura 4.4).

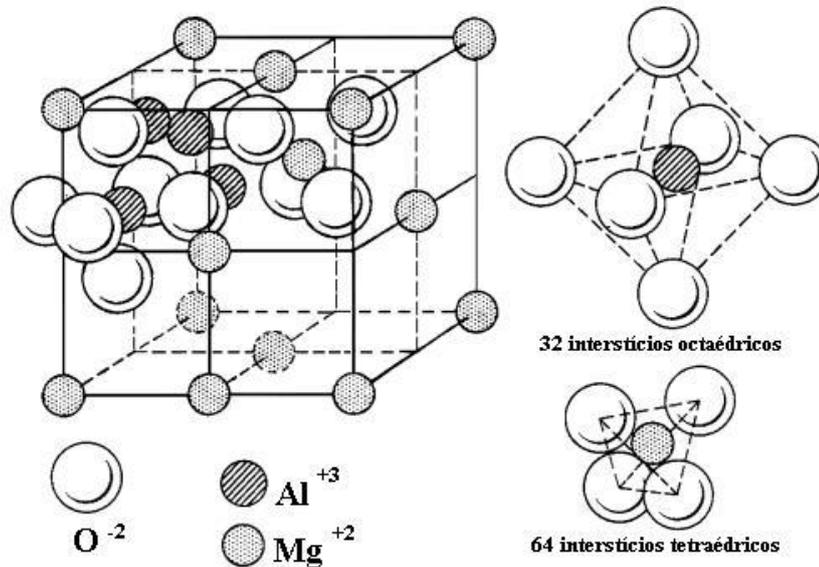


Figura 4.4 - Estrutura cristalina do espinélio  $MgAl_2O_4$ . Página: <<http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html>>, em 07.12.2009. Imagem: Gyeongsang National Univ., Dept. of Inorganic Materials Eng., Chinju, S. Korea, 1988.

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

#### 4.2.2 Estequiometria

O espinélio  $MgAl_2O_4$  tem uma faixa de estequiometria descrita por seu campo de fase no diagrama de fases  $MgO-Al_2O_3$  (Figura 4.5). O espinélio estequiométrico contém 28,3% em peso de  $MgO$  e 71,7 % em peso de  $Al_2O_3$ . Dessa forma, com o aumento da temperatura, uma ampla faixa de não-estequiométricos pode se formar no sistema e a solubilidade sólida da alumina no espinélio  $MgAl_2O_4$  é maior do que a da magnésia na mesma temperatura.

Por exemplo, as solubilidades sólidas do MgO e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1600°C são 2 e 6%, em peso, respectivamente, mas aumenta respectivamente para 3 e 10% em peso, a 1700°C (ZHANG e LEE, 2004).

É mais provável que a monofase do espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seja rica em alumina, e isto pode ser indicado pela notação MgO.nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onde *n* pode ser tão alto como 7,3 (JING, 2000). O espinélio rico em MgO (*n*<1) é, de acordo com o diagrama de fase, teoricamente alcançável pela têmpera a partir de altas temperaturas (>1600°C), mas normalmente os grãos de espinélio rico em MgO contêm periclásio e está localizado no campo de fase binário MgO-espinélio (ZHANG e LEE, 2004).

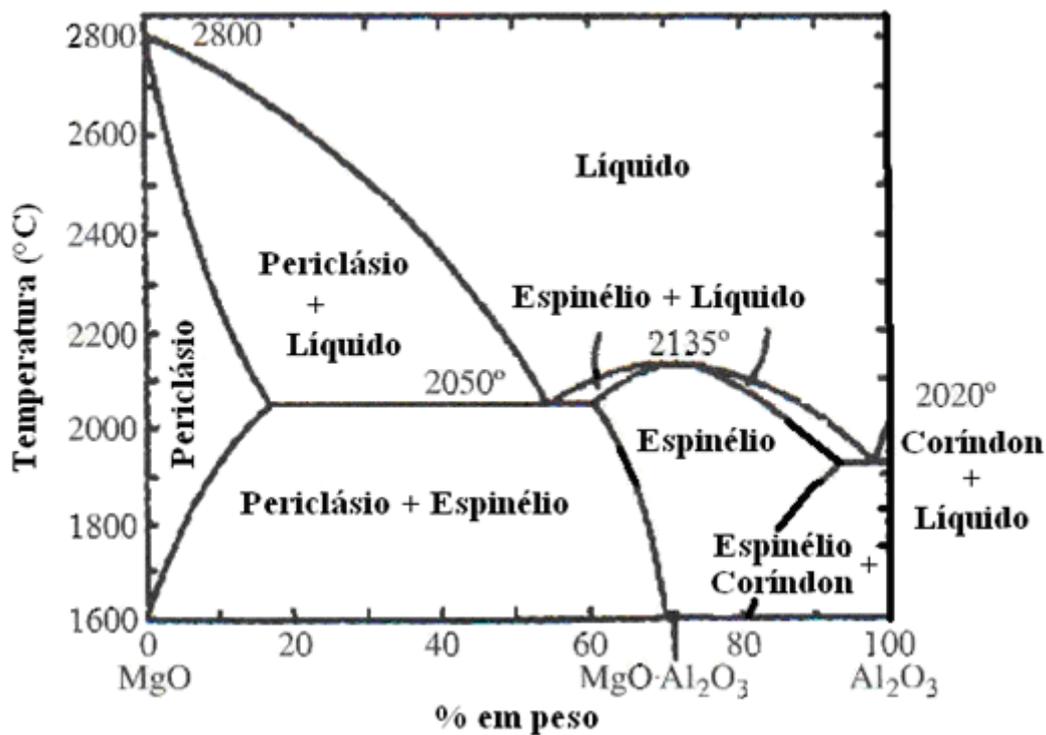


Figura 4.5 - Diagrama de fase do sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZHANG e LEE, 2004).

No espinélio rico em alumina, os íons Al<sup>+3</sup> substituem os íons Mg<sup>+2</sup> nos sítios tetraédricos com compensação de carga nos sítios octaédricos, acomodando o excesso de alumina na estrutura cristalina. Essa diferença de valência entre os cátions Al<sup>+3</sup> e Mg<sup>+2</sup> leva a formação de vacâncias de sítios catiônicos. Além disso, pelo raio iônico do Al<sup>+3</sup> (0,050 nm) ser menor do que o do Mg<sup>+2</sup> (0,065 nm), o excesso de Al<sup>+3</sup> diminui o volume da célula unitária. A

Figura 4.6 mostra a variação do parâmetro de rede com o número molar de alumina no espinélio. Se o parâmetro de rede do espinélio é conhecido, a quantidade de alumina em excesso no espinélio rico em alumina pode ser estimada.

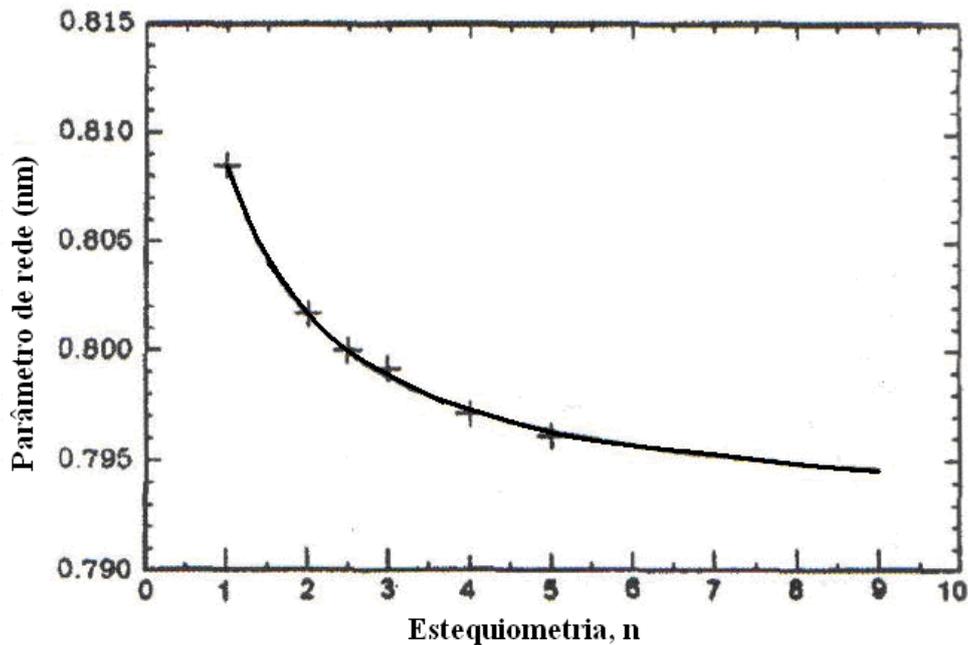


Figura 4.6 - Parâmetro de rede do espinélio como função do número de moles  $n$  em  $\text{MgO}.n\text{Al}_2\text{O}_3$  (JING *et al.*, 2000).

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

Espinélios ricos em alumina, estequiométricos e ricos em magnésia são usados pela indústria de refratários. A estequiometria afeta a sinterabilidade e

propriedades físicas, como resistência mecânica, e propriedades químicas, como resistência à corrosão de escória (ZHANG e LEE, 2004).

### 4.2.3 Propriedades

O espinélio  $MgAl_2O_4$  pode ser sintetizado, usando diferentes matérias-primas e diferentes processos; variando suas propriedades finais em função do processo adotado. A Tabela 4.1 lista algumas propriedades típicas do espinélio estequiométrico (LEE *et al.*, 1996).

Tabela 4.1 - Propriedades do espinélio  $MgAl_2O_4$  estequiométrico (LEE *et al.*, 1996).

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

O espinélio tem maior temperatura de fusão (2135°C) do que a  $Al_2O_3$  (2054°C), mas menor temperatura de fusão do que  $MgO$  (2850°C). Seu coeficiente de expansão térmica ( $\sim 8,4 \times 10^{-6}/K$ ) é próximo ao da alumina ( $\sim 8,8 \times 10^{-6}/K$ ), mas muito mais baixo do que do  $MgO$  ( $\sim 13,5 \times 10^{-6}/K$ ). Além disso, o espinélio  $MgAl_2O_4$  tem maior resistência à hidratação do que o periclásio (ZHANG e LEE, 2004).

#### 4.2.4 Síntese

Espinélios  $MgAl_2O_4$  não ocorrem na natureza. Diversas técnicas são empregadas para sua obtenção em escala laboratorial e industrial. Agregados de espinélios fundidos são produzidos por eletrofusão, enquanto agregados sinterizados são usualmente obtidos pela reação de sinterização de  $Al_2O_3$  e  $MgO$  (sinterização em único estágio) ou sinterização de pós espinelizados parcialmente ou pós de espinélios pré-formados (sinterização em duplo estágio). Comercialmente,  $Al_2O_3$  e  $MgO$  de baixo custo podem ser usados a partir de bauxita e brucita. Vários trabalhos, incluindo Bradt *et al.* (1999) e Cunha-Duncan e Bradt (2002) têm examinado a produção de agregados de espinélio  $MgAl_2O_4$  a partir de vários tipos de minerais disponíveis.

Mais recentemente, para preparar pós de espinélios de alta qualidade (uniformes e reativos) em baixas temperaturas, vários métodos denominados sínteses a úmido (*wet-synthesis*), incluindo, por exemplo, sol-gel e processos de síntese hidrotérmicos, têm sido desenvolvidos. A literatura ainda reporta processos mecânico-químicos e síntese por sais fundidos (ZHANG e LEE, 2004). Além destes, a síntese por combustão em solução de espinélio  $MgAl_2O_4$  será abordada em item aparte (4.3).

##### 4.2.4.1 Eletrofusão

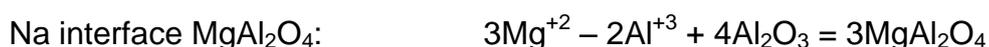
A eletrofusão é usada para sintetizar espinélio, a partir de magnésia natural e alumina calcinada, fundidas em um forno a arco elétrico a uma temperatura acima do ponto de fusão da mistura.  $MgO$  e  $Al_2O_3$  reagem um com o outro para formar o espinélio no estado fundido. Depois da reação, o produto fundido é resfriado para solidificar. Por moagem, obtém-se a granulometria desejada. A reação de formação do espinélio por eletrofusão é mais completa do que pela mistura convencional de óxidos, e o espinélio sintetizado é normalmente mais puro e homogêneo do que por mistura convencional de óxidos devido à volatilização das impurezas. No entanto, os pós de espinélio preparados por eletrofusão têm menor reatividade superficial do que por mistura convencional de óxidos, sendo necessárias altas temperaturas para densificar o produto final. Outro problema com esta técnica é que temperaturas

muito altas (~2200°C) são necessárias, afetando seu custo (ZHANG e LEE, 2004).

#### 4.2.4.2 Reação Sólido-Sólido

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

A formação de espinélio via reação sólido-sólido tem sido estudada extensivamente (CARTER, 1965). Inicialmente, os elementos necessários para formar o produto estão presentes em toda interface entre as partículas de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Então, pequenos cristais de espinélio estequiométrico são nucleados facilmente nas superfícies dos grãos de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma vez que esta camada inicial de espinélio é formada, crescimento subsequente, ou aumento da espessura do espinélio, torna-se muito mais difícil porque, efetivamente, os dois reagentes, MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não possuem um longo contato, e estão separados por uma camada impenetrável de espinélio. Para continuar a reação, um complexo processo de contra-difusão é necessário no qual os íons de Mg<sup>+2</sup> difundem numa direção, e os íons de Al<sup>+3</sup> difundem na outra direção, formando as interface MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para preservar a neutralidade eletrônica durante a reação e por todo o produto, é necessário que, para cada três íons de Mg<sup>+2</sup> que se difundem numa direção, dois íons de Al<sup>+3</sup> devem difundir-se para a outra direção. As reações que ocorrem nas duas interfaces podem ser escritas, idealmente, como:



A reação de formação do espinélio por este processo é particularmente lenta porque os íons de Mg<sup>+2</sup> e Al<sup>+3</sup> difundem-se vagarosamente. Defeitos são

formados, particularmente em sítios de vacâncias nos quais íons adjacentes podem entrar. Altas temperaturas também são necessárias para que os íons tenham energia térmica suficiente para, ocasionalmente, vibrarem ou saltarem de um sítio para dentro de uma vacância adjacente ou interstício. Consequentemente, pode ser difícil finalizar a reação de formação do espinélio no estado sólido, permanecendo reagentes e separados entre si. Um caminho simples de aceleração da reação é remoer sucessivamente as misturas dos reagentes, quebrando a interface produto-reagente (ZHANG e LEE, 2004).

Mineralizadores efetivos para a reação de formação do espinélio incluem compostos contendo flúor e boro, como LiF, NaF,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Estes mineralizadores podem formar fases líquidas e/ou ajudar a criar vacâncias catiônicas, aumentando a taxa de formação de espinélio e diminuindo a temperatura de formação (ZHANG e LEE, 2004).

#### **4.2.4.3 Sol-Gel**

O ponto inicial na técnica de sol-gel é preparar uma solução homogênea contendo todos os ingredientes catiônicos. A solução é seca gradualmente e, dependendo das espécies presentes, pode transformar-se numa solução viscosa contendo partículas de dimensões coloidais e, finalmente, num gel sólido amorfo, transparente e homogêneo, sem precipitação de qualquer fase cristalina. O gel é então tratado termicamente para remover os componentes voláteis, presos nos poros do gel, ou grupos orgânicos ligados quimicamente, promovendo a cristalização do produto final.

Os reagentes da síntese do espinélio por sol-gel são usualmente compostos organometálicos, especialmente alcóxidos como isopropóxido de alumínio e etóxido de magnésio, ou sais inorgânicos como  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Pós de espinélios de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  preparados por processos de sol-gel são puros, homogêneos, altamente reativos, e a temperatura de síntese (tão baixa como 800-1000°C) é bem menor do que por reação sólido-sólido e eletrofusão. Contudo, esta técnica de síntese requer precursores e solventes caros, e dessa forma é aplicada de forma restrita e em pequena escala (LEE e RAINFORTH, 1994; BRINKER e SCHERER, 1990).

#### 4.2.4.4 Síntese Hidrotérmica

A síntese de pós de espinélio usando técnicas hidrotérmicas envolvem precursores ( $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de comportamento reativo em água/vapor em determinadas temperaturas e pressões. Após a reação, o espinélio formado deve ser pirolisado em temperaturas apropriadas para obter pós reativos. Fujiyoshi *et al.* (2002) sintetizaram espinélios  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  por aquecimento hidrotérmico em autoclave de gibsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e acetato de magnésio  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  por 48 horas a 15,2 MPa e  $200^\circ\text{C}$ . Esses autores constataram que o espinélio pode ser preparado pelo aquecimento dos precursores a temperaturas tão baixas como  $500^\circ\text{C}$ . Similar ao processo por sol-gel, a síntese hidrotérmica diminui a temperatura de síntese do espinélio, resultando em pós homogêneos e reativos. A desvantagem desta técnica é que algumas vezes usa-se precursores similares ao processo por sol-gel e necessitam autoclave de alta pressão. Além disso, são geralmente necessários tempos longos de reação para completar a reação (frequentemente vários dias) (ZHANG e LEE, 2004).

#### 4.2.4.5 Outras Técnicas

Outros dois novos métodos têm sido usados para sintetizar pós de espinélios  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Estes são processos mecânico-químico e síntese de sais fundidos (ZHANG e LEE, 2004).

Nos processos mecânico-químico, as matérias-primas apropriadas (óxidos, hidróxidos ou carbonatos) são misturadas e moídas por moagem em alta energia. Na moagem, um precursor de espinélio é formado, a partir do qual um fino pó de espinélio pode ser obtido pela cristalização abaixo de  $1200^\circ\text{C}$ . Kim e Saito (2000) investigaram o efeito da moagem a seco de uma mistura de pós de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$  na formação do espinélio e verificaram que o espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  cristalizou na região da mistura por apenas 15 min numa temperatura tão baixa como  $780^\circ\text{C}$ .

Kong, Ma e Huang (2002) sinterizaram pós de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  preparados pelo processo mecânico-químico e acharam que o espinélio poderia ser densificado até 96% da densidade teórica na temperatura de  $1500^\circ\text{C}$ . No duplo estágio de sinterização, a temperatura de calcinação no

primeiro estágio é importante, já que afeta a reatividade superficial e a expansão volumétrica associada com a reação de formação de espinélio.

A técnica de síntese de sais fundidos (*molten salts synthesis*) usa sais de baixa fusão como reação intermediária e/ou reagentes, permitindo assim uma mistura dos reagentes numa escala atômica em uma fase líquida. Isto, junto com uma rápida difusão das espécies num líquido intermediário, significa que a reação de formação de espinélio pode ser completada em temperaturas relativamente baixas e em curtos tempos. Zawrah e Kheshen (2002) dissolveram  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas e após calcinaram o resultado da mistura entre  $500 - 1000^\circ\text{C}$  para preparar pós de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Um pó de espinélio puro e nanocristalino (com um tamanho máximo de 10 nm) resultou após calcinação a  $1000^\circ\text{C}$ .

### **4.3 Síntese por Combustão em Solução**

A síntese por reação de combustão em solução tem mostrado bastante promissora na obtenção de pós nanoestruturados (ferritas, manganitas, cobaltitas, cromitas, titanitas, óxidos supercondutores, entre outros compostos) com controle da microestrutura e de características como pureza, homogeneidade química, forma e tamanho de partículas (CASTRO *et al*, 1997). A Tabela 4.2 apresenta abaixo a ampla gama de produtos que podem ser sintetizados utilizando a técnica.

Este processo realiza a reação química a partir de nitratos metálicos e combustíveis orgânicos (uréia, glicina, sacarose, ácido cítrico, entre outros). A reação é auto-sustentável e de grande exotermicidade. Os nitratos metálicos fornecem os íons metálicos geradores do óxido e são fortes agentes oxidantes.

O combustível orgânico tem a função de combustível e, principalmente para óxidos mistos, de agente complexante, evitando a precipitação dos íons metálicos, mantendo a homogeneização da solução (PATIL, ARUANA e MIMANI, 2002).

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

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

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

Durante a reação, devido a grande energia da combustão, são expelidos muitos gases ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) a altas temperaturas que favorecem a produção de particulados finos e de alta área superficial. Ao mesmo tempo, esta liberação de gases é uma das maiores perdas térmicas do processo (CASTRO *et al.*, 1997).

A base da técnica da síntese por combustão em solução provém dos conceitos termodinâmicos usados no campo dos propelentes e explosivos, e sua extrapolação para a síntese por combustão de óxidos cerâmicos e a interpretação termodinâmica é discutida de modo extensivo por diversos pesquisadores (FUMO, MORELLI e SEGADÃES, 1996).

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

#### **4.3.1 Síntese de Espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ por Combustão em Solução**

A despeito de certas vantagens, a produção de espinélios  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  densos pela reação no estado sólido envolve preferencialmente uma rota de processamento de muitas etapas. Isto é causado principalmente pela expansão volumétrica (em torno de 8 %) que ocorre durante a formação do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a partir de seus constituintes, alumina e magnésia (NAKAGAWA *et al.*, 1995). Devido a esta expansão é difícil obter um corpo denso de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  em um único estágio de queima. Para superar este problema, uma calcinação intermediária foi introduzida na preparação de espinélios densos. Neste processo, as matérias-primas foram primeiramente calcinadas a aproximadamente  $1400^\circ\text{C}$ , resultando em apreciável quantidade de fase de espinélio (mais de 90 %) e então sinterizadas até a formação de um denso corpo a mais de  $1650^\circ\text{C}$ .

Dessa forma, a síntese por combustão tem emergido como uma rota efetiva de síntese de pós, simples e econômica. Este processo não necessita qualquer ácido ou base para hidrolisar os sais correspondentes. Lavagem,

filtração, secagem e etapas de calcinação podem ser eliminadas, economizando uma considerável quantidade de energia e tempo. No entanto, pós produzidos por esta rota podem apresentar baixa sinterabilidade devido a sua menor área superficial e morfologia em forma de plaquetas (MERZANOV, 1993; PATIL, ARUNA e EKAMBARAM, 1997; BHADURI, ZHOU e BHADURI, 1996; MIMANI, 2001; SEKAR e PATIL, 1994).

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

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

Ganesh *et al.* (2002a) investigaram o efeito do tipo de combustível (sacarose e uréia) na morfologia e reatividade dos pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  via síntese por combustão. Dois pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  estequiométricos foram

preparados a partir de uma mistura de solução aquosa de nitratos de alumínio e magnésio, usando uréia ou sacarose como combustível, e foram então sujeitas a várias temperaturas de sinterização na faixa entre 1575 e 1625°C por 2 horas. As propriedades dos espinélios sinterizados foram determinadas e comparadas.

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

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

As reações de combustão da uréia (valência total +6) e sacarose (valência total +48) descritas pelas correspondentes reações CR1 e CR2 (Tabela 4.4) são exotérmicas (- 129,9 e - 1234,34 kcal ( $\Delta H^\circ$ , 25°C), respectivamente) e devem fornecer o calor necessário para completar a reação de síntese do pó. Para sintetizar o espinélio aluminato de magnésio pela rota de combustão, o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (valência total -15) e o  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (valência total -10) podem ser usados como precursores do Al e Mg respectivamente.

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

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

Compostos	$\Delta H_f^\circ$ (25°C), Kcal.mol <sup>-1</sup>
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O <sub>(c)</sub>	- 897,57
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sub>(c)</sub>	- 622,21
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11(c)</sub>	- 530,02
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2 (c)</sub>	- 79,71
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-126,81
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4(c)</sub>	- 547,38
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	- 57,796
CO <sub>2(g)</sub>	- 94,051
N <sub>2(g)</sub>	0
O <sub>2(g)</sub>	0

Usando o precursor metálico numa razão molar de 1:2, o uso dos conceitos da química propelente determina a uréia necessária para o balanço total das valências oxidantes e redutoras. A mistura tem a igualdade  $1(-10) + 2(-15) + \eta(+6) = 0$ , logo uma composição estequiométrica da mistura redox, para liberar a energia máxima da reação, seria preciso de um  $\eta = 6,66$  moles. De acordo com o mesmo critério, a quantidade de sacarose necessária para a síntese de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estequiométrico a partir dos nitratos de alumínio e magnésio é 0,833 moles. As reações envolvidas nos processos de combustão da uréia e da sacarose são exotérmicas (- 382,487 e - 513,744 kcal ( $\Delta H^\circ$ , 25°C) respectivamente), e assim que uma quantidade significativa de calor é gerada, ajuda a manter as reações necessárias (GANESH *et al.*, 2002a).

Ganesh *et al.* (2002a) preparam inicialmente dois pós de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acordo com as reações estequiométricas usando uréia e sacarose como combustíveis (designados CR8 e CR9 na Tabela 4.4). As áreas superficiais dos produtos obtidos pela síntese por combustão (como-sintetizados) foram 13 m<sup>2</sup>/g (CR8) e 74 m<sup>2</sup>/g (CR9). Nestas reações as quantidades de gás que escaparam foram 54,64 moles (6,66CO<sub>2(g)</sub>) + (4 + 6,66)N<sub>2(g)</sub> + (24 + 6,66 x 2)H<sub>2</sub>O(g), equação CR8) e 47,159 moles (4N<sub>2(g)</sub> + 9,996CO<sub>2(g)</sub>) + (24 + 9,163)H<sub>2</sub>O(g), equação CR9).

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

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

Os pós de espinélio foram também preparados usando um alto número de moles de combustível (15,04 moles de uréia e 3 moles de sacarose nas reações CR10 e CR11, respectivamente), com um aumento da área superficial. Estas razões de combustível foram selecionadas de tal forma que em ambas as reações o mesmo número de moles de gases seriam envolvidos durante a combustão (88,13 moles no caso do processo com uréia, isto é,  $(4 + 15,04)\text{N}_2(g) + 15,04\text{CO}_2(g) + (24 + 15,04 \times 2)\text{H}_2\text{O}(g)$ ; 88 moles no caso do processo com sacarose, isto é,  $4\text{N}_2(g) + 36\text{CO}_2(g) + 48\text{H}_2\text{O}(g)$ ) (Tabela 4.4).

A área superficial após moagem dos pós obtidos é apresentada na Figura 4.7 juntamente com as quantidades molares dos combustíveis usados. As áreas superficiais dos pós de espinélios MA obtidos com 15,04 moles de uréia (CR10) e 3 moles de sacarose (CR11) foram de 8,54 m<sup>2</sup>/g e 36,7 m<sup>2</sup>/g respectivamente. No caso do processo com uréia, quando o combustível foi aumentado de 6,66 para 15,04 moles, praticamente não houve mudança na área superficial (8,06 m<sup>2</sup>/g e 8,54 m<sup>2</sup>/g) No entanto, no caso do processo com sacarose, quando a sacarose foi aumentada de 0,833 para 3 moles houve uma

considerável diminuição na área superficial: de 65,8 m<sup>2</sup>/g para 36,7 m<sup>2</sup>/g. Esta mudança pode ser atribuída à quantidade de calor liberada durante a reação: com 3 moles de sacarose, a entalpia da reação é de – 2700,01 kcal, já com 0,833 moles de sacarose, a entalpia da reação é de apenas – 513,744 kcal.

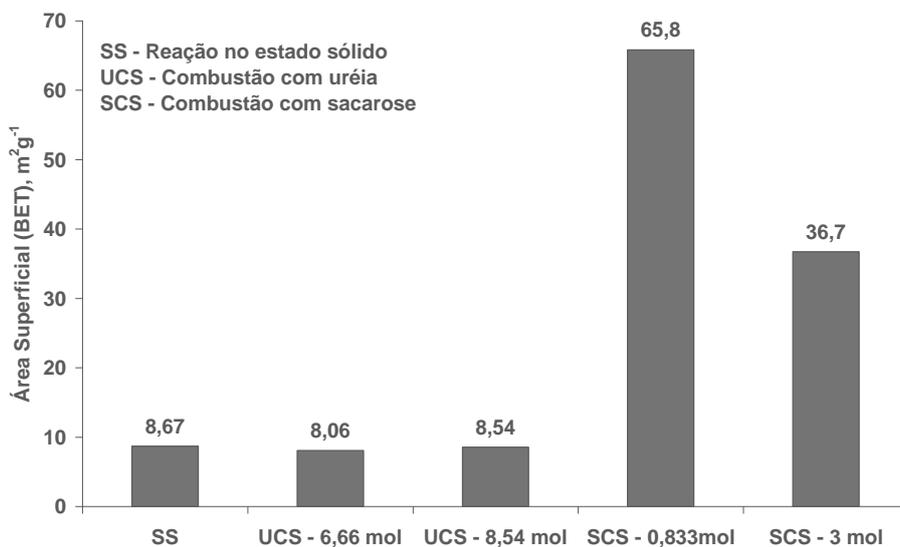


Figura 4.7 - Área superficial (BET) após moagem dos pós de espinélio MA, obtidos com sacarose (SCS), uréia (UCS) e reação no estado sólido (SS) (GANESH *et al.*, 2002a).

Em geral, como a exotermia da reação aumenta, a quantidade de calor liberada também aumenta, incrementando a temperatura de chama (JAIN, ADIGA e PAI, 1981). A exposição dos pós a altas temperaturas resultaria em maior densidade e menor área superficial. Isto pode ser a razão para a anomalia observada nas áreas superficiais dos pós obtidos, usando diferentes quantidades de combustível nos processos de combustão. Os pós derivados da sacarose tiveram maior área superficial do que os pós derivados da uréia e do processo no estado sólido. A maior área superficial dos produtos MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtidos pelo processo com sacarose (65,8 m<sup>2</sup>/g) pode ser atribuída à diferença na quantidade de gás que escapa durante a combustão, como ilustrado pelas equações CR10 e CR9 da Tabela 4.4.

Um fenômeno similar foi observado por Sekar e Patil (1994) em seus estudos da síntese Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> usando uréia e carboidrazida como combustíveis.

Como a carboidrazida tem uma molécula maior, produz tialita com uma área superficial de 25 m<sup>2</sup>/g, e a uréia produz tialita com uma área superficial de 20 m<sup>2</sup>/g. Outra possível razão para esta diferença poderia ser a grande distância de separação dos íons metálicos devido ao elevado tamanho da molécula do combustível na solução durante a combustão. Como a distância aumenta entre os íons metálicos hidrolisados, a interação destes entre si diminui, impedindo dessa maneira a formação de aglomerados. Mesmo que a sacarose tenha uma molécula maior do que a uréia, uma maior área superficial dos pós sintetizados seria promovida durante a combustão (GANESH *et al.*, 2002a).

Os padrões de difração de raios X dos pós obtidos pela reação de combustão do nitrato de alumínio e nitrato de magnésio com uréia (500°C por 5 minutos, reação CR8, pó UCS) e sacarose (250°C por 2 horas, seguido pela calcinação a 650°C por 6 horas, reação CR11, pó SCS) juntamente com o pó obtido pela reação no estado sólido (calcinado a 1300°C por 1 hora) são apresentados na Figura 4.8. Constata-se a presença de apenas picos da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICDD Ficha 211152), sem evidência de picos correspondentes ao coríndon (ICDD Ficha 461212) ou periclásio (ICDD Ficha 450946) que não reagiram, para ambos pós SCS e UCS (GANESH *et al.*, 2002a).

A razão para a formação completa do espinélio MA, observada nos pós formados por combustão, em contraste com a reação no estado sólido, deve-se à maior homogeneidade na mistura das matérias-primas, que leva a uma maior proximidade de contato dos reagentes durante a reação em temperaturas elevadas, comparadas com a reação no estado sólido. Assim, os resultados indicam claramente que a formação da fase espinélio é mais completa no caso do processo por combustão do que na reação no estado sólido. Os valores de entalpia dessas reações CR8 e CR11 na Tabela 4.4 também sustentam esta observação (GANESH *et al.*, 2002a).

O grande tamanho de partículas obtido pelo processo com uréia poderia ser atribuído à redução do gás que escapa (57 moles, CR8) no caso do UCS comparado com SCS (88 moles, CR11). Foi relatado que como o tamanho da molécula do combustível aumenta no processo de combustão, os correspondentes tamanhos de partículas dos pós sintetizados diminuem e a área superficial aumenta (SEKAR e PATIL, 1994). Um fenômeno similar foi

observado na síntese de pós de  $\text{SiO}_2$ , obtidos pelo processo via sol-gel. Quando a quantidade de metil-trietil-ortosilicato (TEMOS) foi aumentada pela substituição do tetraetil-ortosilicato (TEOS), a área superficial da  $\text{SiO}_2$  também foi drasticamente reduzida (WARD e KO, 1995; MILLER, RANKIN e KO, 1994; YOLDAS, 1993).

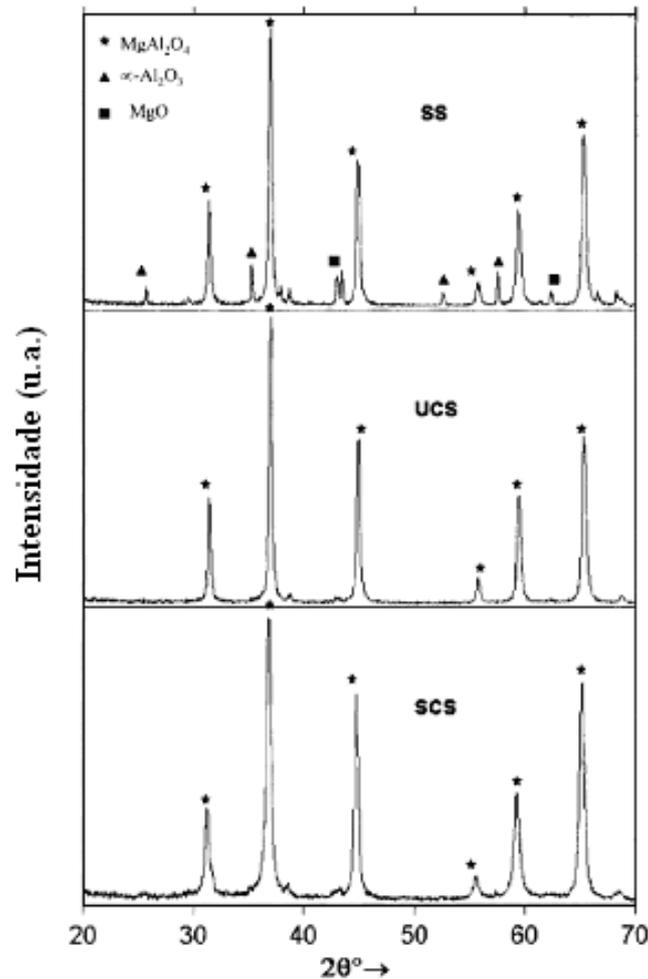


Figura 4.8 - Padrões de difração de raios X dos pós SCS, UCS e SS (GANESH *et al.*, 2002a).

Um outro ponto interessante é que os pós comportam-se completamente diferentes após a moagem, apesar do formato e da morfologia dos produtos como-sintetizados parecerem os mesmos. Os pós SCS contêm partículas uniformes e finas com um menor grau de aglomeração do que os pós UCS e SS. Os pós SS tiveram um aspecto de rígidos aglomerados constituídos de

partículas muito finas. Após a moagem, os pós SCS tornaram-se mais finos do que os pós UCS e SS. Embora os pós SCS e UCS tenham mostrado morfologia e fragilidade similares, o primeiro (SCS) apresentou-se mais friável (GANESH *et al.*, 2002a).

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

#### **4.3.2 Síntese Contínua de Espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ por Combustão em Solução**

A tecnologia envolvendo a aspersão de uma solução em uma chama está associada à formação de finas partículas a partir da fase gasosa ou vapor em uma chama. Acredita-se que esta tecnologia tem sido praticada desde os tempos pré-históricos, conforme descrições observadas em pinturas nas paredes de cavernas na China (PRATSINIS, 1998). Esta técnica foi pioneiramente descrita por Ulrich e seus colegas no início da década de 1970 através da combustão de  $\text{SiCl}_4$  em uma chama para obter pós de sílica (ULRICH, 1971). Sucintamente, é um processo de fabricação de partículas cerâmicas esféricas de tamanho micrométrico e com estreita distribuição de tamanho (KANG *et al.*, 2002).

O recente interesse no desenvolvimento e estudo do processo de aspersão de solução em chama deve-se principalmente ao enorme potencial que esta técnica apresenta na produção de nanopartículas bem como devido ao baixo custo de produção de tais produtos (PRATSINIS, 1998; ROTH, 2007). Stark e Pratsinis (2002) citam que esta técnica é largamente empregada para a

produção de negro de fumo, onde hidrocarbonetos aromáticos (óleos) são aspergidos em uma chama à base de gás natural, onde metade deste óleo é queimada para que ocorra a pirólise da outra metade e assim obter o negro de fumo. Atualmente, este processo é largamente utilizado pela indústria com o intuito de produzir em grande escala pigmentos de titânia, sílica e alumina, por exemplo. Destacam-se grandes empresas como DuPont, Cabot, Degussa, Kemira, Tioxide, Corning Glass, General Electric entre tantas outras líderes no setor químico.

Apesar de ser considerada uma técnica industrialmente consolidada, os princípios e fundamentos da síntese de partículas em chama ainda não são totalmente compreendidos. Isto se deve principalmente ao fato de que as reações químicas e a formação das partículas ocorrem em curtíssimos espaços de tempo durante o processo (ROTH, 2007). Consideram-se ainda as altas temperaturas envolvidas no processo, que dificultam a obtenção de amostras para sua caracterização bem como desenvolvimento de modelos teóricos.

De acordo com a literatura atual, a técnica de aspersão de solução em chama envolve a formação de vapores ou um aerossol dos compostos precursores, onde estes reagem em altas temperaturas (chama) levando à formação de um produto cerâmico, tipicamente na forma de agregados. Agregado pode ser definido como um grupo de partículas que se mantêm unidas devido a fortes ligações como aquelas associadas com ligações covalentes ou metálicas. As partículas primárias que compõem os agregados podem variar em diâmetro desde poucos até centenas de nanômetros, dependendo do material e dos parâmetros do processo.

Devido à elevada densidade de energia na chama, pode-se utilizar soluções precursoras em elevadas concentrações. Além disto, a temperatura na chama pode atingir valores entre 1000 a 2400°C (PRATSINIS, 1998).

O tempo de residência da partícula na região de maior temperatura é muito curto, algo entre 10 a 100 ms. Soma-se a isto o fato de que esta região de alta temperatura é crucial para a formação das partículas primárias que neste processo podem variar desde poucos nanômetros até acima de 500 nm (ROTH, 2007). Qin *et al.* (2005) citam que a temperatura da chama, tamanho

da partícula e estrutura cristalina são fortemente afetados pela solução precursora utilizada.

A chama desempenha um papel fundamental neste processo, onde recentemente uma grande atenção tem sido dada a esta, principalmente em termos da solução precursora, configuração da chama, tipo de precursor, temperatura e composição do oxidante. A forma da chama pode ser influenciada pelo tipo de combustível utilizado bem como pelo modo de injeção de ar. O tempo de residência da partícula na chama é um fator importante no processo, afetando a cristalinidade, morfologia, coalescência ou sinterabilidade do produto final (STARK e PRATSINIS, 2002).

A nucleação homogênea a partir de uma fase gasosa produz partículas muito pequenas em uma elevada concentração. Inicialmente estas partículas coalescem devido à colisão. Conforme ocorre o resfriamento, o processo de coalescimento da partícula esférica propriamente dita se encerra. Entretanto, as entidades individuais permanecem fixas e na presença de mais material produzido a partir da fase gasosa, tornam-se permanentemente unidas. O processo aleatório de chegada de mais partículas aumenta até um agregado, que é uma cadeia não-linear de esferas, que podem conter centenas de esferas unidas. Com o decorrer do processo, com a diminuição da densidade de partículas e com declínio da temperatura, a colisão e fixação continuam, mas não há mais deposição que levam à união de partículas. Estas entidades transientes são chamadas de aglomerados. Aglomerado é um grupo de partículas que se mantêm unidas por ligações fracas, como forças de van der Waals, forças eletrostáticas ou tensão superficial. A Figura 4.9 apresenta os aglomerados, agregados e partícula.

As reações entre os gases precursores, na fase gasosa, resultam em inúmeras espécies que incluem radicais, intermediários e produtos. Assim, um posterior tratamento térmico pode ser necessário para remoção de carbono, nitrogênio e oxigênio (KANG *et al.*, 2002).

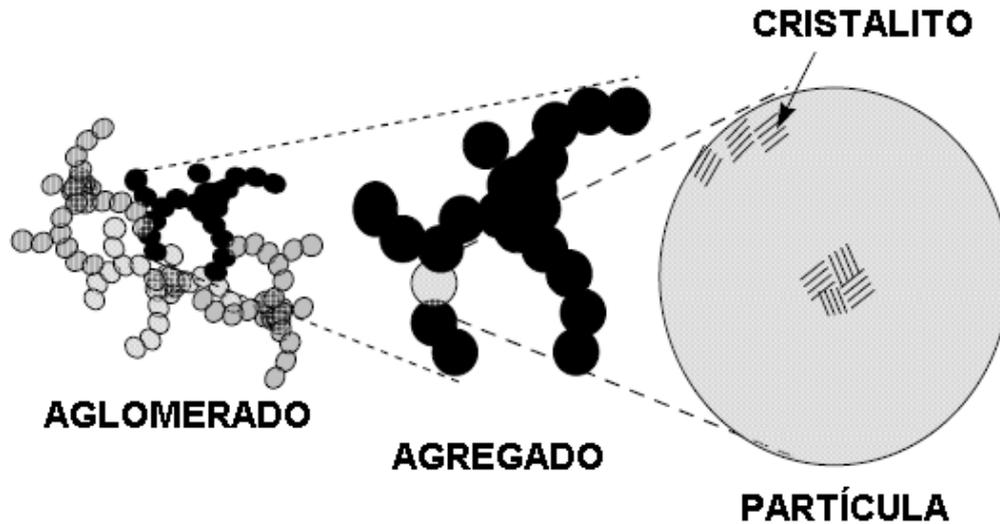


Figura 4.9 - Esquema ilustrando os aglomerados, agregados e cristalito nos pós cerâmicos obtidos pela aspersão de uma solução em chama (CABOT, 2008).

#### 4.3.2.1 Mecanismos de Formação de Partículas

Os processos físico-químicos envolvidos na síntese de partículas cerâmicas em uma chama envolvem a química, transporte e dinâmica da partícula (PRATSINIS, 1998).

Basicamente, a síntese do pó na fase gasosa pode ocorrer por dois modos: reação dos gases precursores (conversão gás-partícula) ou evaporação e/ou reação das gotas no fluxo gasoso (conversão gota-partícula). No primeiro modo, as partículas são produzidas a partir das moléculas até o tamanho desejado, através do controle de certos parâmetros. Contrariamente, no segundo modo o tamanho das partículas é determinado pela redução das partículas maiores e principalmente pelas gotas geradas no aerossol. Pratsinis e Vemury (1996) citam que este último modo é basicamente uma versão da técnica de *spray drying*, porém em temperaturas elevadas. Avanços nesta área podem ter impacto sobre outras tecnologias de pós.

Usualmente os precursores líquidos ou sólidos são expostos à alta temperatura da chama, reagindo e formando moléculas intermediárias através da coagulação e/ou reações na superfície, conforme apresenta a Figura 4.10.

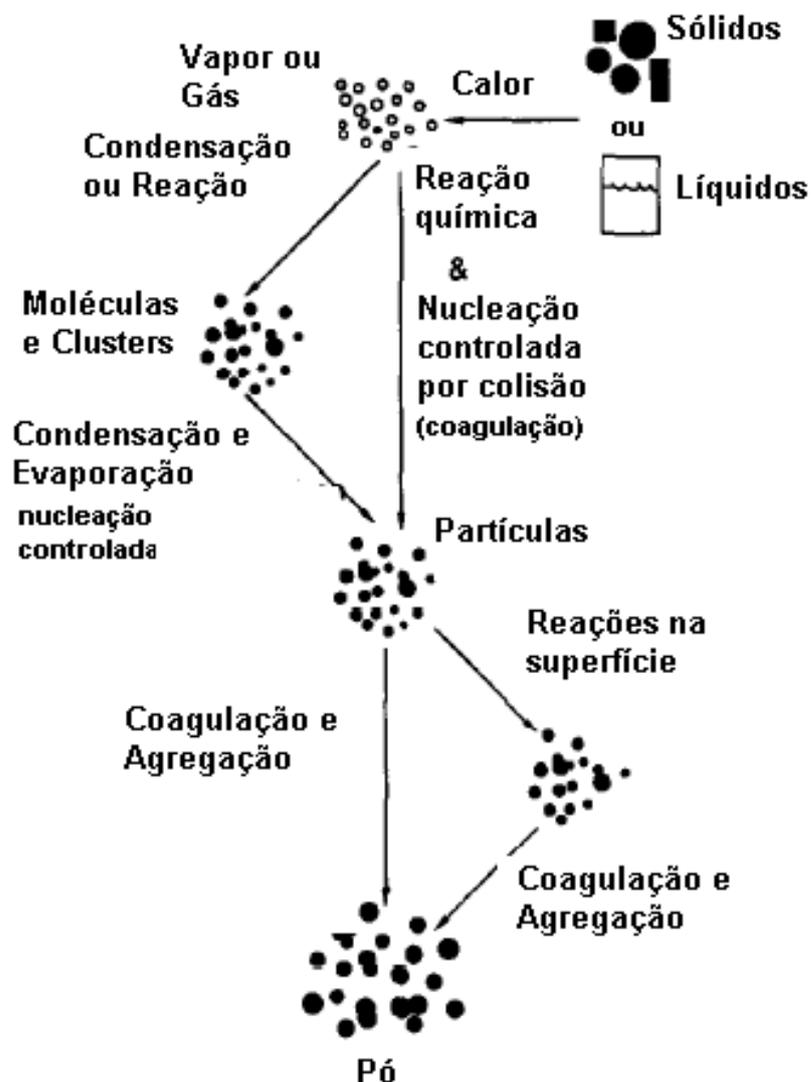


Figura 4.10 - Esquema simplificado dos passos de formação das partículas e crescimento a partir da fase gasosa (Adaptado de PRATSINIS, 1998).

Roth (2007) menciona que a energia exotérmica da oxidação é usada para aumentar a temperatura do fluxo gasoso. Isto resulta na vaporização das gotas do precursor líquido, e assim iniciando a sua decomposição. Ocorre então a formação de *clusters*, que crescem para nanopartículas através do crescimento superficial e/ou coagulação e coalescência. Normalmente, a coalescência do *cluster* é muito rápida, resultando em estruturas esféricas

compactas que são então chamadas de partículas. Conforme o fluxo do aerossol deixa a zona da alta temperatura da chama para uma região de menor temperatura que possibilite a coleta do pó, o crescimento de partícula continua mais devido à coagulação do que a completa coalescência de partícula, resultando em agregados de partículas primárias. Algumas vezes estes agregados são mantidos unidos devido a ligações fracas, em estruturas denominadas aglomerados.

#### **4.3.2.2 Conversão Gota-Partícula**

Neste tipo de síntese de partículas, as gotas do líquido precursor são suspensas no fluxo gasoso, onde o produto final é obtido pela reação *in situ* da fase gasosa. As gotas são usualmente formadas pela atomização do líquido precursor. A distribuição final de tamanho de partícula depende da distribuição inicial do tamanho de gota do aerossol (PRATSINIS e VEMURY, 1996).

A pirólise do aerossol é um processo onde o material precursor (neste caso a solução precursora) é atomizado e dirigido para uma zona de alta temperatura, como por exemplo, um forno ou uma chama. O precursor aspergido prontamente evapora e inicia a se decompor, ocorrendo a precipitação do soluto dentro da gota, seguida pela secagem e termólise da partícula precursora na alta temperatura para formar outra partícula microporosa, podendo posteriormente sinterizar e gerar uma partícula densa.

Roth (2007) cita que uma descrição completa da cinética de decomposição e consequente reação de oxidação é raramente obtida. Além disto, a cinética da decomposição pode ser afetada pela cinética de combustão, através das reações via radicais.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma referente às etapas de processamento para a obtenção do espinélio  $MgAl_2O_4$  desenvolvidas neste trabalho.

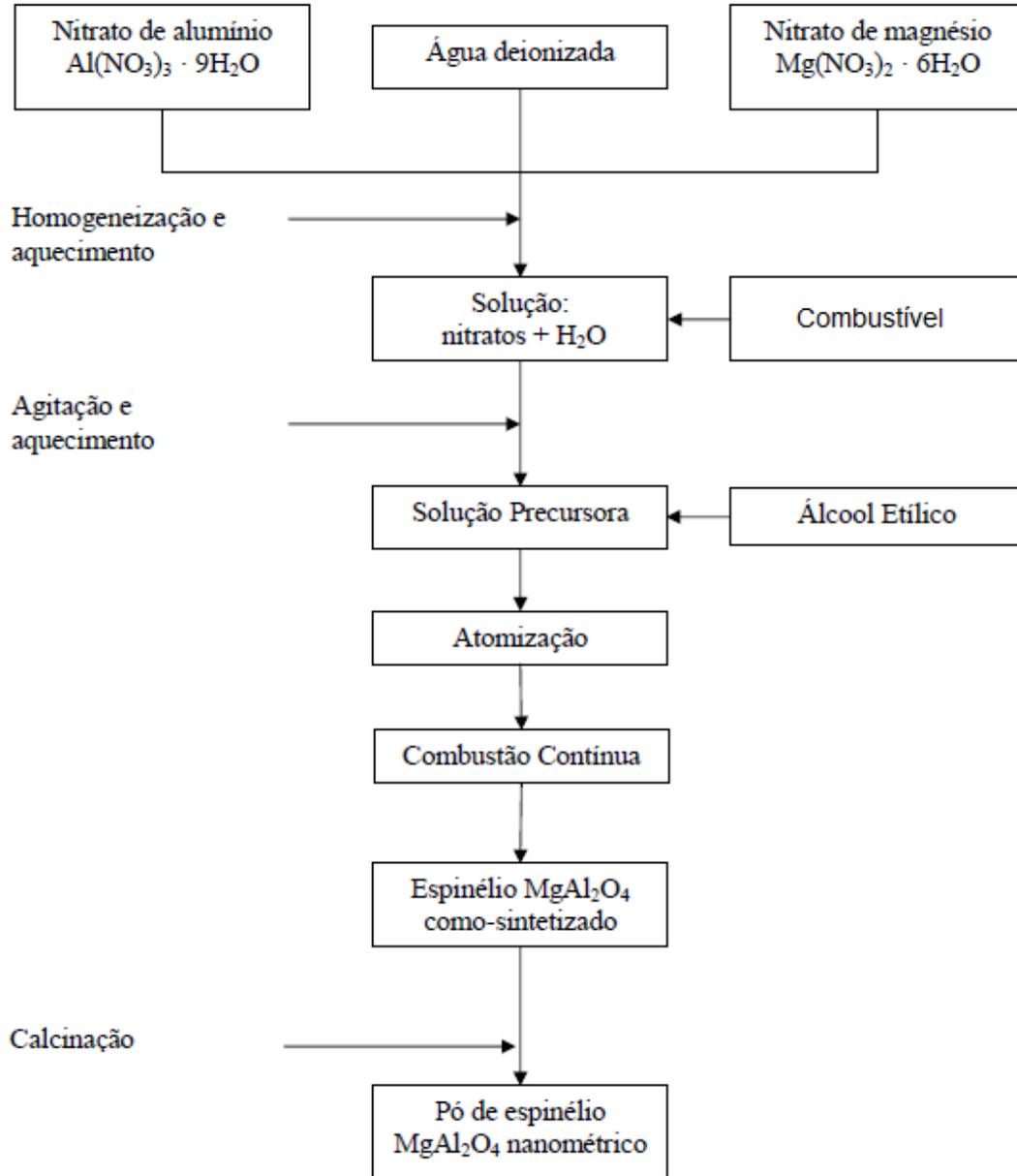


Figura 5.1 – Fluxograma de obtenção de espinélio  $MgAl_2O_4$  a partir de síntese contínua por combustão em solução de nitratos de alumínio e magnésio com diferentes tipos de combustível (uréia, glicina e sacarose).

## 5.1 Materiais

Nitrato de alumínio nonahidratado p.a. ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de magnésio hexahidratado p.a. ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), uréia p.a. ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), glicina p.a. ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) e sacarose p.a. ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), produzidos pela Vetec Química Fina Ltda. – Brasil, com purezas respectivas de 98 %, 98 %, 99%, 99,5% e 99,9 %, foram os precursores químicos e combustíveis utilizados como materiais de partida no estudo da formação de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Como solvente, para aumentar a capacidade calorífica da solução, foi utilizado álcool etílico comercial.

## 5.2 Métodos

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

#### 5.2.1.1 Aparato de Obtenção de Pós de Espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ pela Síntese Contínua por Combustão em Solução

O protótipo do equipamento que foi desenvolvido em laboratório para a síntese contínua por combustão em solução (SCCS) se baseia na aspersão de uma solução numa chama é apresentado esquematicamente na Figura 5.2. Este é formado, basicamente, por três componentes principais: o sistema atomizador, o conjunto de chamas (piloto e principal) e, por fim, o sistema de coleta de pós.

A solução precursora, formulada na razão molar entre combustível e oxidantes desejada, é conduzida até o sistema atomizador. Este é constituído por um bico atomizador de um *spray drying* de dois fluidos (a solução e ar comprimido à pressão de 4 atm) que gera o aerossol. O sistema atomizador é composto por duas agulhas dispostas concêntricamente, conforme mostrado na Figura 5.3. Assim, através da agulha menor (diâmetro interno de 0,6 mm) passa a solução precursora, e o gás atomizador (ar comprimido em uma vazão de 1,5 L/min) flui através da agulha maior (diâmetro interno de 1,5 mm). O aerossol formado é conduzido, pelo fluxo de ar comprimido, até a chama piloto. Quando a solução atomizada atravessa a chama piloto forma-se uma outra chama, a chama principal.

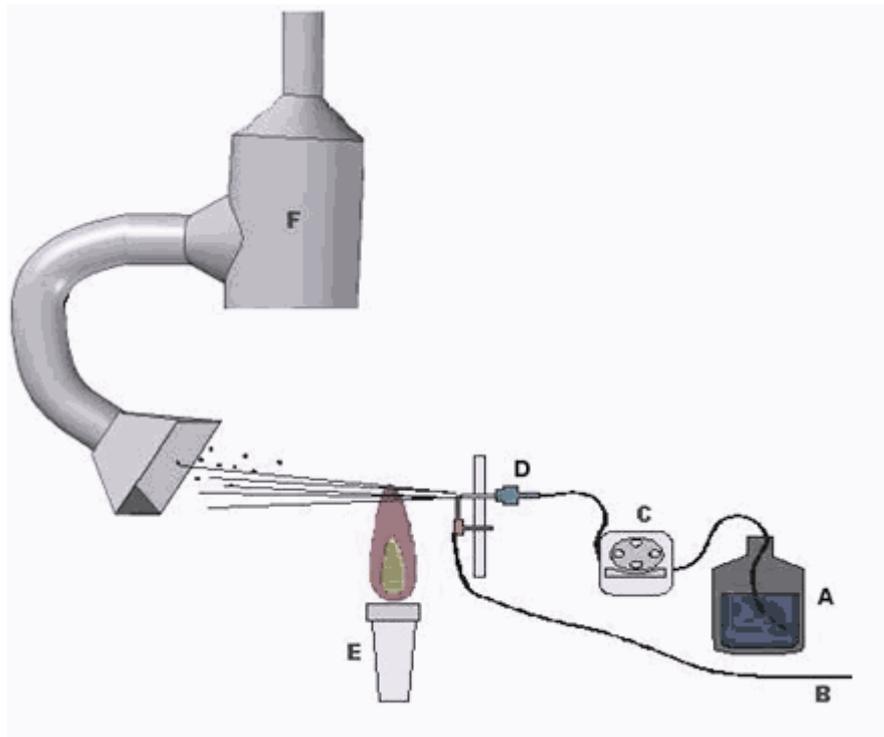


Figura 5.2 - Diagrama esquemático do aparato empregado na obtenção de  $MgAl_2O_4$  pela técnica de SCCS. A) Solução precursora; B) Entrada de ar comprimido; C) Bomba peristáltica; D) Bico atomizador; E) Chama piloto; F) sistema de captura.

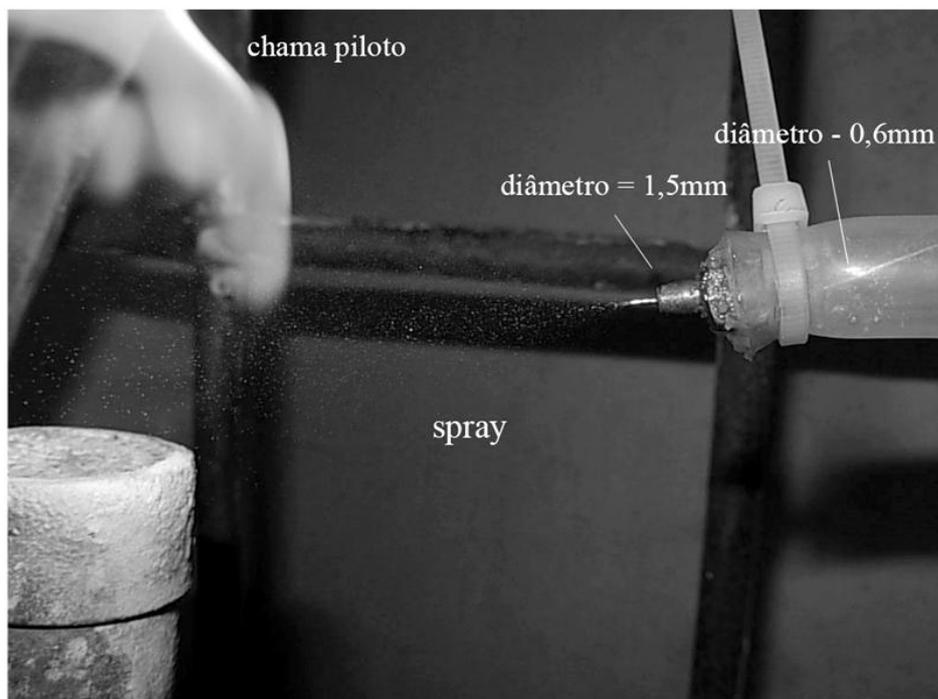


Figura 5.3 - Sistema atomizador composto por duas agulhas dispostas concentricamente, formando um *spray* que intercepta a chama piloto.

A chama principal é formada quando a solução precursora, atomizada, intercepta a chama piloto. Como a solução precursora é diluída em álcool etílico, ocorre sua combustão quando em contato com a chama piloto, conforme apresenta a Figura 5.4. Isto provoca a formação da chama principal. Combustão ou queima basicamente se refere à rápida oxidação de alguma substância, sendo que esta oxidação é uma reação química exotérmica (EDWARDS, 1974). Isto justifica a função da chama principal, ou seja, fornecer a energia necessária para que ocorram as reações químicas que levam à formação do pó cerâmico. Pratsinis (1998) menciona que, considerando todos os parâmetros do processo, a temperatura é a que tem maior efeito sobre o processo e características do produto formado.

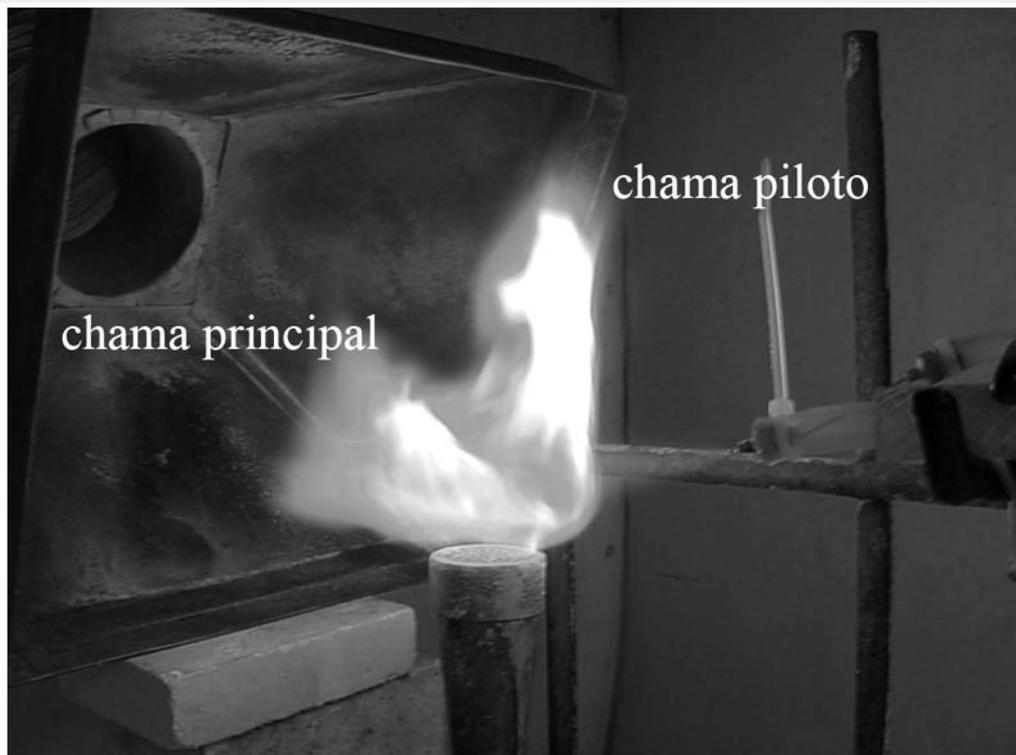


Figura 5.4 - Formação da chama principal devido à combustão da solução precursora na chama piloto.

O pó gerado é coletado por um sistema de filtração, composto de uma câmara onde uma tela metálica de *mesh* 500 faz o papel de filtro, acoplado a uma capela. O pó retido no filtro denomina-se espinélio como-sintetizado.

Para o controle do fluxo da solução precursora, foi utilizada uma bomba peristáltica marca Masterflex L/S, fabricada pela COLE-PARMER INSTRUMENT COMPANY. Um bico de Bunsen-Meker foi empregado como chama piloto, tendo como combustível GLP, e como comburente, o oxigênio do ar atmosférico.

### 5.2.1.2 Parâmetros Operacionais

Nenhum parâmetro operacional que poderia alterar as características do pó de  $MgAl_2O_4$  formado com a alteração do tipo de combustível e da razão combustível-oxidante foi variado. Estes parâmetros fixados estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros fixados durante a obtenção de  $MgAl_2O_4$  pela técnica de SCCS.

Distância da chama piloto – atomizador	50mm
Pressão do gás atomizador	4 atm
Fluxo da solução precursora	2,5mL/min
Fluxo do gás atomizador	1,5L/min
Distância do sistema de captação – chama piloto	100mm

### 5.2.2 Preparo das Soluções

Neste estudo foram formuladas 3 soluções estequiométricas com variação do combustível denominadas UE, GE e SE, respectivamente com quantidades estequiométricas de uréia (6,67 moles), glicina (4,44 moles) e sacarose (0,833 moles). Além dessas, foram formuladas 4 soluções, denominadas -50%, -25%, +50%, +100%, onde foram variadas sistematicamente as quantidade de sacarose utilizadas, respectivamente 0,42 e 0,63 moles, deficientes em combustível, 1,25 e 1,67 moles, ricas em combustível.

Os precursores nitrato de alumínio nonahidratado e nitrato de magnésio hexahidratado foram diluídos em água deionizada para formar uma solução 1,5 M e 0,75 M respectivamente. Sob agitação magnética, foram aquecidos até 70°C, quando foi adicionada as quantidades estipuladas de combustível (uréia, glicina ou sacarose), permanecendo o sistema nesta temperatura e sob agitação magnética por 30 minutos. A mistura foi novamente diluída em álcool etílico formado uma solução precursora 0,6M em nitrato de alumínio nonahidratado e 0,3M de nitrato de magnésio hexahidratado, a relação 2:1 entre os nitratos é idêntica à razão molar do  $MgAl_2O_4$ . Estas soluções foram utilizadas como precursoras no aparato da síntese contínua por combustão em solução.

### **5.2.3 Tratamento Térmico do Espinélio $MgAl_2O_4$ como-sintetizado**

Como o espinélio  $MgAl_2O_4$  gerado após as reações de combustão apresentou altas quantidades de carbono residual e baixa cristalinidade, foi executado um tratamento térmico subsequentemente à combustão que consistiu no aquecimento dos pós como-sintetizados em um forno elétrico tipo mufla (modelo KK260 (SO1060) do fabricante Linn Elektro Therm GmbH) na temperaturas de 900°C com uma taxa de aquecimento de 50°C/min, e 1 hora de patamar.

### **5.2.4 Caracterização dos Pós Obtidos**

#### **5.2.4.1 Granulometria**

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

#### **5.2.4.2 Fases e Tamanho de Cristalito**

A determinação das fases cristalográficas e dos tamanhos de cristalitos por difração de raios X (DRX) empregou um difratômetro de raios X Philips

(modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados via radiação Cu-K $\alpha$  a um passo de 0,05° e tempo por passo de 1 segundo, a fim de determinar as fases presentes nas amostras. Após, utilizou-se um passo de 0,01° e tempo por passo de 4 segundos nas amostras cristalinas para posterior deconvolução dos picos.

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

Como padrão de linha pura (material que não apresenta contribuição para o alargamento dos picos de difração devido ao pequeno tamanho de cristalito e microdeformação de rede) foi empregada uma amostra de silício de alta pureza, calibrado de forma a obter o mesmo alargamento de pico do padrão LaB<sub>6</sub> do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Foram obtidos picos extremamente finos e bem definidos para estas amostras.

#### **5.2.4.3 Morfologia e Tamanho de Partícula por Microscopia Eletrônica**

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

#### **5.2.4.4 Análises Termogravimétricas e Termodiferenciais**

As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (após combustão) e dos pós sintetizados finais (após calcinação) foram realizadas com um analisador térmico Mettler-Toledo

(modelo TGA/SDTA 851e) a uma taxa de aquecimento de 20°C/min ao ar a uma vazão de 10 L/min, usando alumina- $\alpha$  de alta pureza como material de referência.

## 6 CÁLCULO TERMODINÂMICO

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

1) As reações redox são, em geral, de natureza exotérmica e frequentemente levam à explosão se não controladas devidamente. A combustão da mistura de nitrato de alumínio-glicina parece sofrer uma auto-propagação, sendo a reação exotérmica gerada não explosiva;

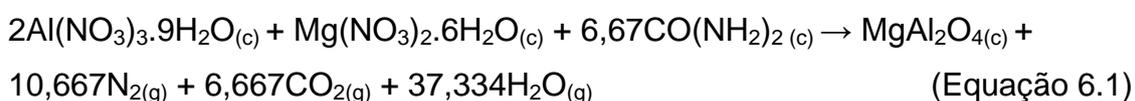
2) A mistura estequiométrica do combustível e do oxidante é uma, tal que a quantidade de oxidante presente é teoricamente ajustada para a ocorrência da oxidação completa (GANESH *et al*, 2002a);

3) A composição inicial da solução contendo os nitratos de alumínio e magnésio e a sacarose foi derivada do total das valências usando os conceitos da química propelente (GANESH *et al.*, 2002a). O alumínio, o magnésio, o carbono, e o hidrogênio foram considerados como elementos redutores, os quais apresentaram as seguintes valências correspondentes de +3, +2, +4, e +1. O oxigênio foi considerado como um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio foi considerado de valência 0. Assim, o total das valências calculadas do nitrato de alumínio, nitrato de magnésio, uréia, glicina e da sacarose pela soma aritmética das valências de oxidação e redução foi de -15, -10, +6, +9 e +48, respectivamente;

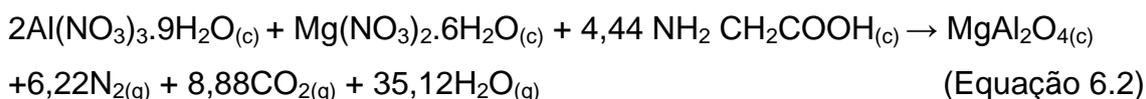
4) A composição estequiométrica da mistura redox demanda que a mistura estequiométrica seja, respectivamente para a uréia, glicina e sacarose, de 6,67, 4,44 e 0,83 mols.

As reações de combustão estudadas estão representadas a seguir ((Equação 6.1) a (Equação 6.7)).

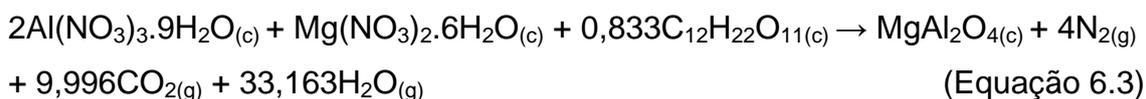
Uréia estequiométrica (6,67 mols):



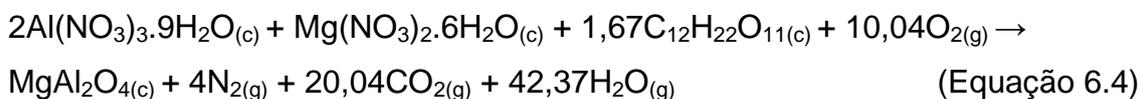
Glicina estequiométrica (4,44 mols):



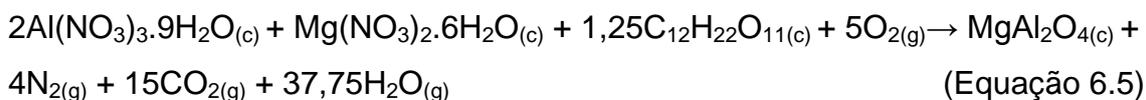
Sacarose estequiométrica (0,833 mols):



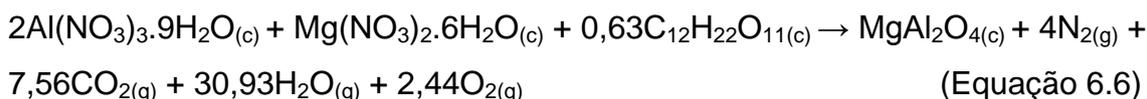
Rica em combustível (+ 100 %) (n = 1,67 moles)



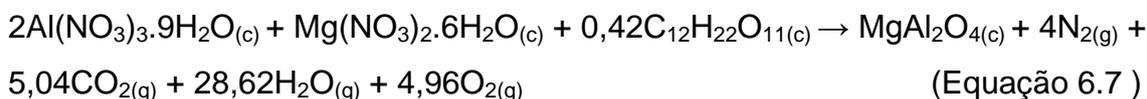
Rica em combustível (+ 50 %) (n = 1,25 moles)



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



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



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

Expressando a entalpia de combustão como:

$$\Delta H^0 = \left( \sum n\Delta H_p^0 \right) - \left( \sum n\Delta H_r^0 \right) \quad (\text{Equação 6.8})$$

e

$$\Delta H^o = \int_{T_0}^T (\sum nC_p) \cdot dT \quad \text{ou} \quad T = T_0 + \frac{\Delta H_r^0 - \Delta H_p^0}{C_p} \quad (\text{Equações 6.9 e 6.10})$$

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

Assim, empregando-se os dados termodinâmicos da Tabela 6.1, podem ser calculadas a entalpia de combustão em função da razão molar sacarose-nitratos, conforme Tabela 6.2 e da variação do tipo de combustível, para as reações estequiométricas (Tabela 6.3).

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

Composto	$\Delta H_f^o(25^\circ\text{C}), \text{kcal mol}^{-1}$	$C_p \text{ (cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ (c)}$	- 897,57	-
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ (c)}$	- 622,21	-
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ (c)}$	- 79,71	-
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \text{ (c)}$	-126,81	-
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \text{ (c)}$	- 530,02	-
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 \text{ (c)}$	- 547,38	1,90613
$\text{H}_2\text{O} \text{ (g)}$	- 57,796	$7,20 + 0,0036T$
$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	- 94,051	$10,34 + 0,00274T$
$\text{N}_2 \text{ (g)}$	0	$6,50 + 0,0010T$
$\text{O}_2 \text{ (g)}$	0	$5,92 + 0,00367T$

(c) = cristalino, (g) = gás. T = Temperatura absoluta.

A temperatura de chama adiabática,  $T$  da reação, por sua vez, é influenciada pelo tipo de combustível, razão combustível-oxidantes, e pela quantidade de água remanescente na solução precursora no momento da temperatura de ignição (KINGSLEY e PEDERSON, 1993). A temperatura de chama pode ser aumentada com o aumento da razão molar combustível/oxidantes. Souza *et al.* (1999) calcularam as temperaturas de chama adiabática, no caso da síntese por combustão via uréia-nitrato, para a obtenção de ZnO. Purohit *et al.* (2001) também calcularam as temperaturas de chama adiabática envolvendo a síntese por combustão de CeO<sub>2</sub> para a razão molar glicina-nitrato.

Tabela 6.2 – Efeito da variação da razão molar sacarose-nitratos na  $\Delta H$  e no número total de mols gasosos gerados.

Número de moles de combustível (sacarose)	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	Número total de mols gasosos
0,42 (-50%)	-35,36	42,62
0,63 (-25%)	-294,77	44,93
0,833 (SE)	-545,35	47,16
1,25 (+50%)	-1047,73	56,75
1,67 (+100)	-1578,5	66,41

Tabela 6.3 – Efeito dos diferentes tipos de combustível empregados na  $\Delta H$  e no número total de mols gasosos gerados.

Tipo de Combustível	Carbono disponível (nº de mols)	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	Nº total de mols gasosos
Uréia (UE)	6,67	383,44	54,67
Glicina (GE)	8,88	431,97	50,22
Sacarose (SE)	0,833	545,35	47,16

A variação de entalpia e quantidade de mol gasosos gerados em função da quantidade de sacarose e da quantidade de carbono disponível com a

variação do tipo de combustível pode ser verificada abaixo, de Figura 6.1 a Figura 6.4.

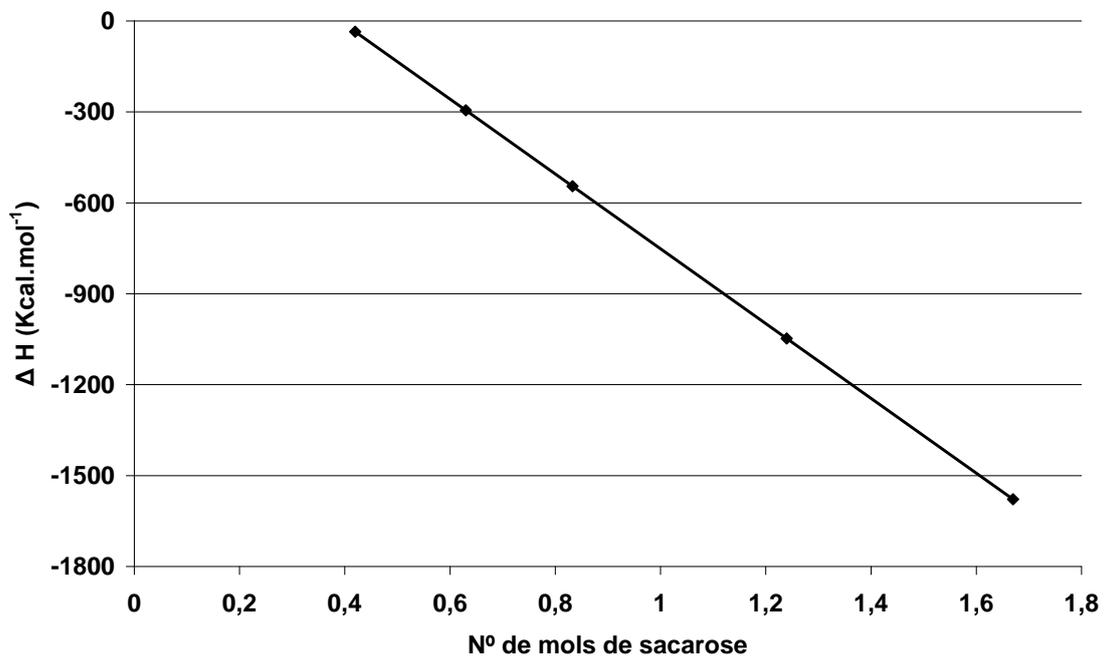


Figura 6.1 – Variação de entalpia em função da quantidade de sacarose.

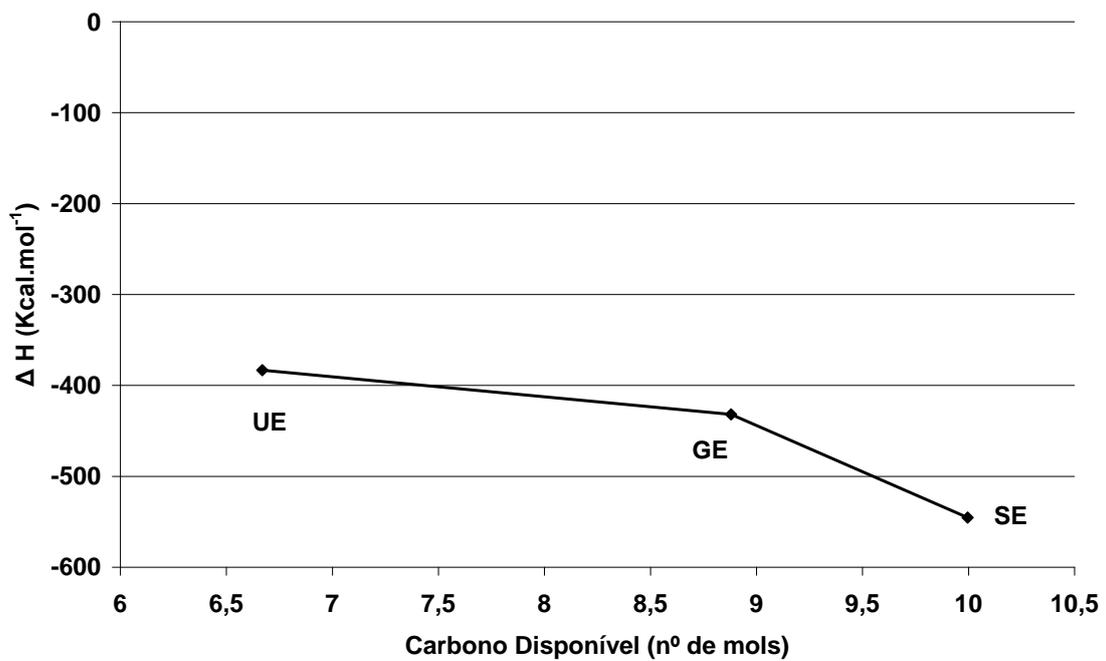


Figura 6.2 – Variação de entalpia em função da quantidade de carbono disponível.

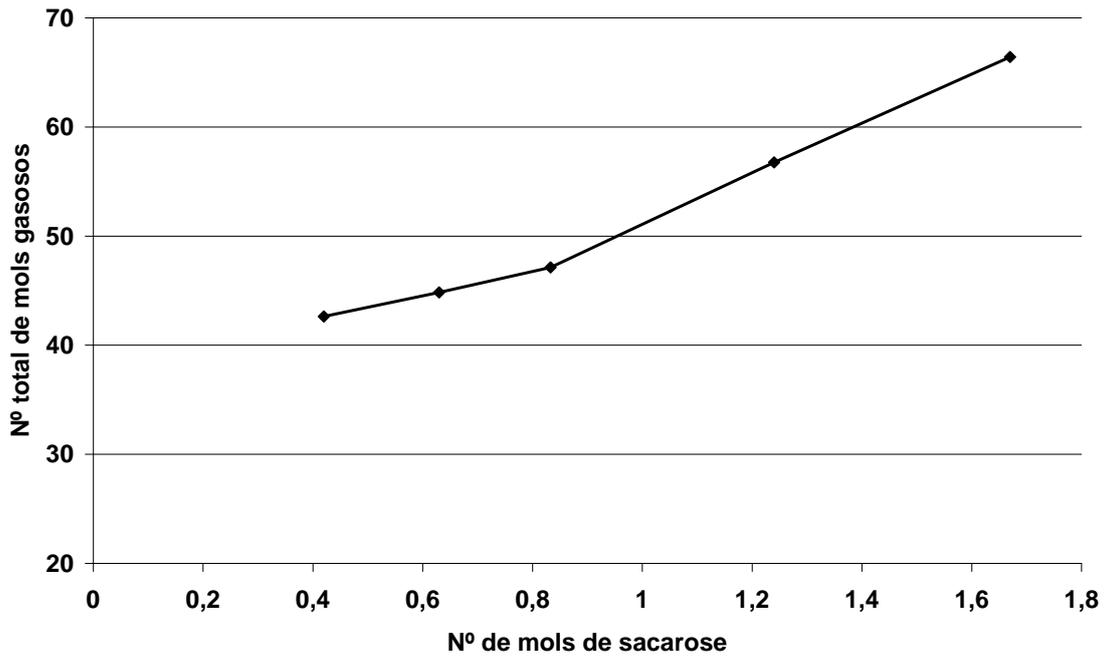


Figura 6.3 – Variação do número de mols gasosos gerado em função da quantidade de sacarose.

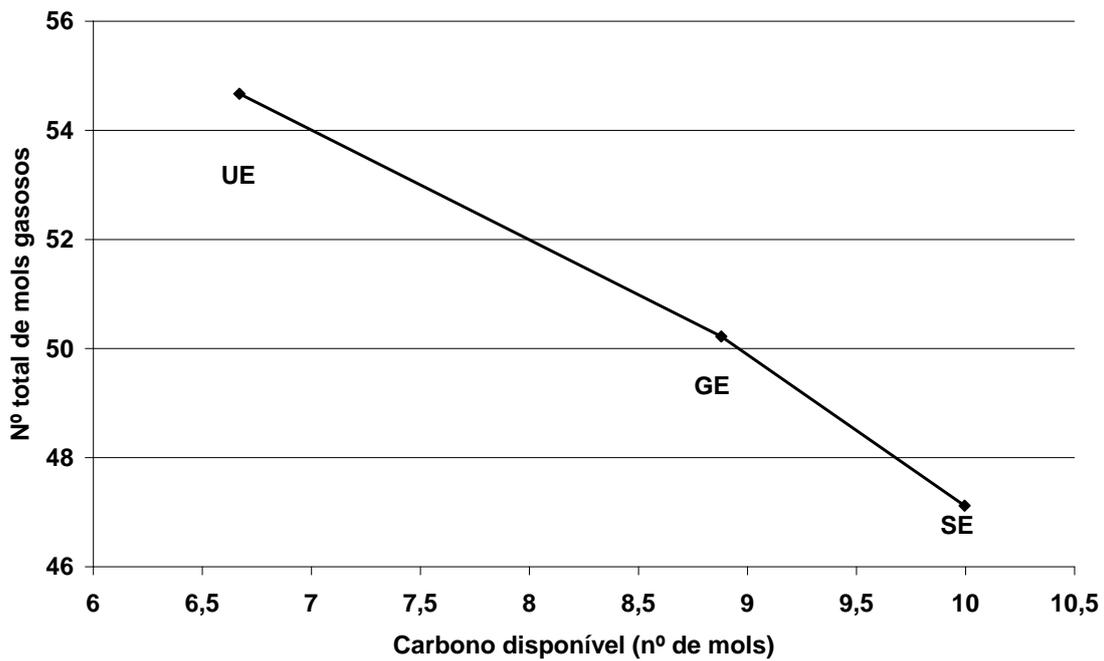


Figura 6.4 – Número total de mols gasosos em função da quantidade de carbono disponível.

Com o aumento da razão sacarose-nitratos (Figura 6.1 e Figura 6.3) houve o um crescimento da variação de entalpia e da quantidade de mols

gasosos gerados. Já com uma maior quantidade de carbono disponível (Figura 6.2 e Figura 6.4) também houve um crescimento da variação de entalpia, mas um decréscimo da quantidade de mols gasosos.

As Figura 6.5 e Figura 6.6 mostram as curvas de ATD-TG para os nitratos de alumínio e de magnésio, respectivamente. Como a temperatura gerada na chama principal (pela combustão do álcool etílico) é suficiente para a decomposição de ambos, os cálculos de temperatura adiabática de chama não se mostram necessários. Além disso, com a quantidade de calor gerada pela chama piloto e pela combustão do álcool etílico, a temperatura máxima atingida é dependente de fatores externos. Nesse contexto faz mais sentido falarmos da contribuição calorífica gerada pela reação em função da variação de entalpia.

As análises termodiferenciais e termogravimétricas (ATD-ATG) ao ar, sob uma taxa de aquecimento de 20°C/min indicaram que os precursores do  $MgAl_2O_4$ , nitrato de alumínio e nitrato de magnésio, foram decompostos endotermicamente com picos agudos a 90°C e 176°C para o nitrato de alumínio, e 100°C e 433°C para o nitrato de magnésio, ou seja, é necessário uma temperatura maior que 433°C para termos uma reação efetiva.

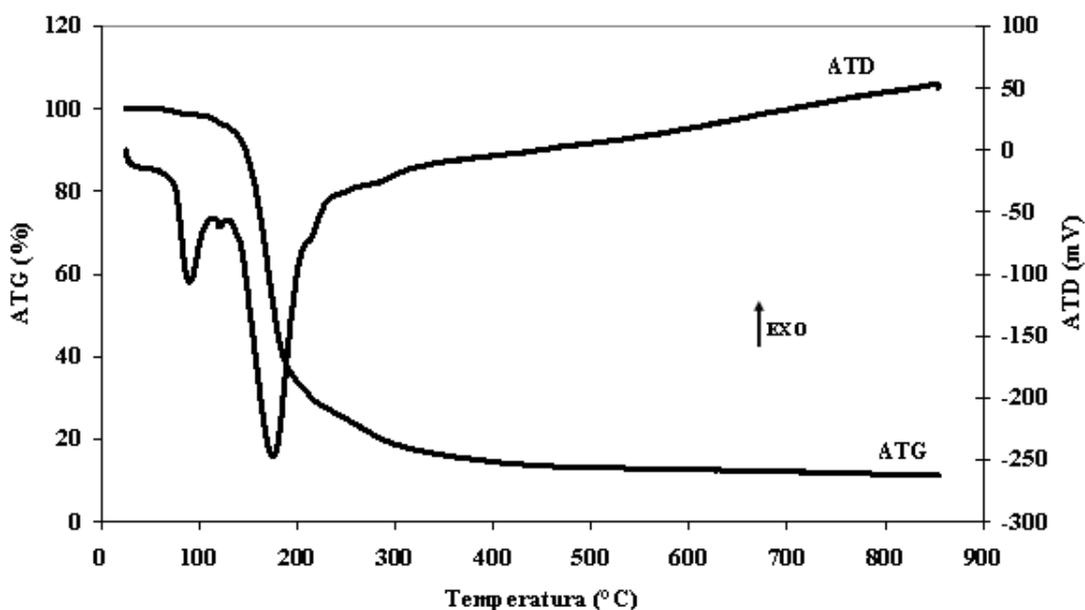


Figura 6.5 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do nitrato de alumínio ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) empregado como precursor de  $MgAl_2O_4$ .

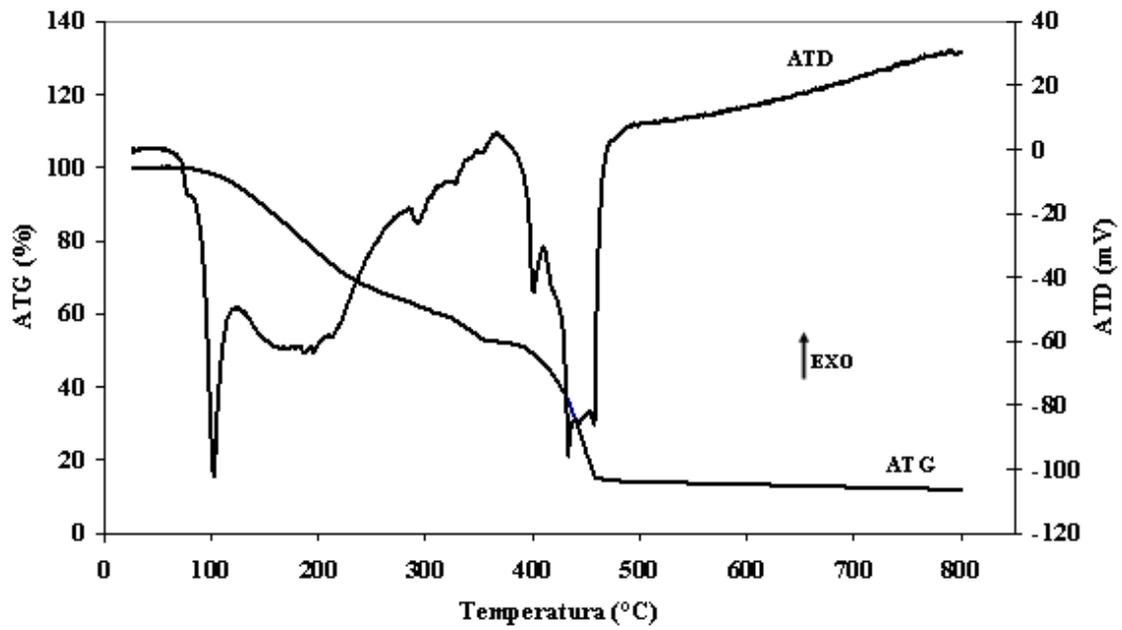


Figura 6.6 - Análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) do nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) empregado como precursor de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Formação da Fase Espinélio $MgAl_2O_4$

O aspecto visual dos pós como-sintetizado de espinélio apresentaram, em sua maioria, uma coloração escura (variando de cinza para preto com o aumento de carbono disponível nas reações). Assim, foram realizadas análises termogravimétricas e termodiferenciais, buscando-se subsídio para a otimização da calcinação dos pós obtidos.

A Figura 7.1 apresenta as curvas termogravimétricas dos pós como-sintetizados, com sacarose como combustível, pelas quais foi possível observar que a maior taxa de perda de massa associada dos produtos da reação é entre 300°C e 600°C, devido a oxidação da matéria orgânica residual dos combustíveis. Após 600°C, a cerca de 800°C, constata-se uma perda de massa que pode ser imputada, eventualmente, à decomposição de nitratos remanescentes nos produtos da reação. A perda total de massa (carbono residual) após aquecimento a 900°C durante 1 hora é dada pela Tabela 7.1.

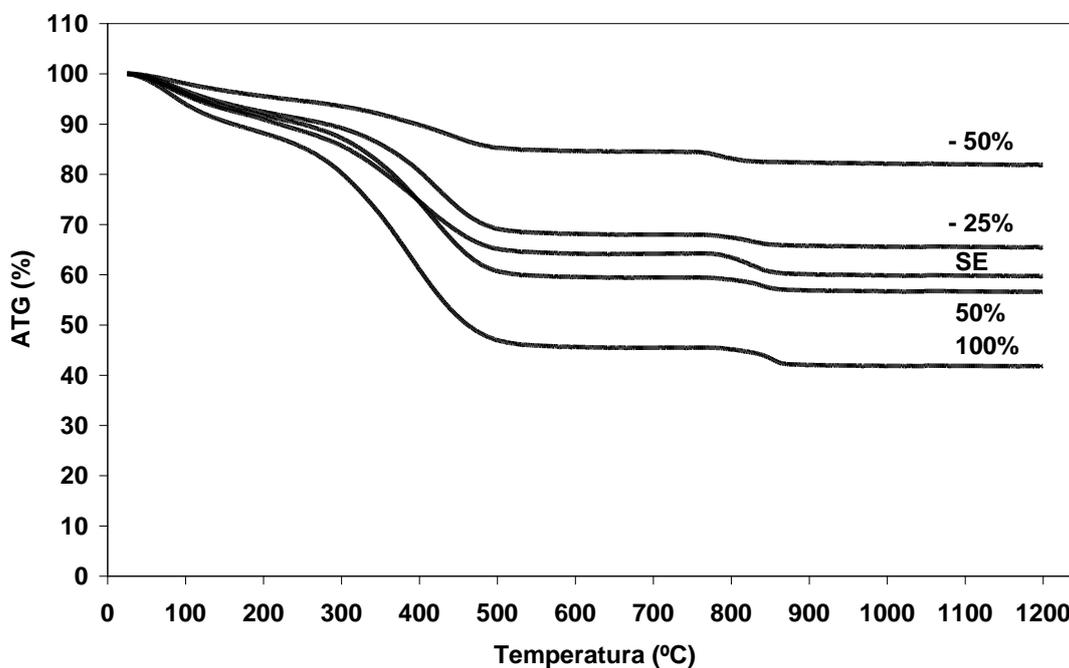
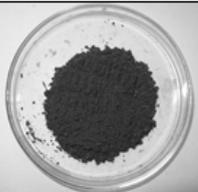
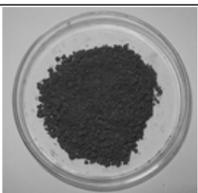
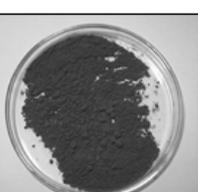


Figura 7.1 – Análise termogravimétrica (ATG) dos pós como-sintetizados, das formulações que utilizaram sacarose como combustível.

Tabela 7.1 – Perda ao fogo após calcinação de 1 hora a 900°C do pó como-sintetizado para as diferentes formulações.

Formulação	Perda ao fogo após calcinação a 900°C / 1 hora (%)	Aspecto Visual do pó como-sintetizado
+ 100 %	57,55	
+ 50 %	41,88	
SE	36,30	
- 25 %	30,72	
- 50 %	16,91	
GE	15,32	
UE	9,12	

A Figura 7.2 apresenta as análises termodiferenciais dos pó como-sintetizados. É possível constatar que quanto maior a quantidade de combustível, maiores são os picos exotérmicos atingidos próximo de 400°C, já

que a quantidade de carbono residual é maior. Os picos por volta de 800°C provavelmente se devem à decomposição térmica de nitratos remanescentes nos pós como-sintetizados.

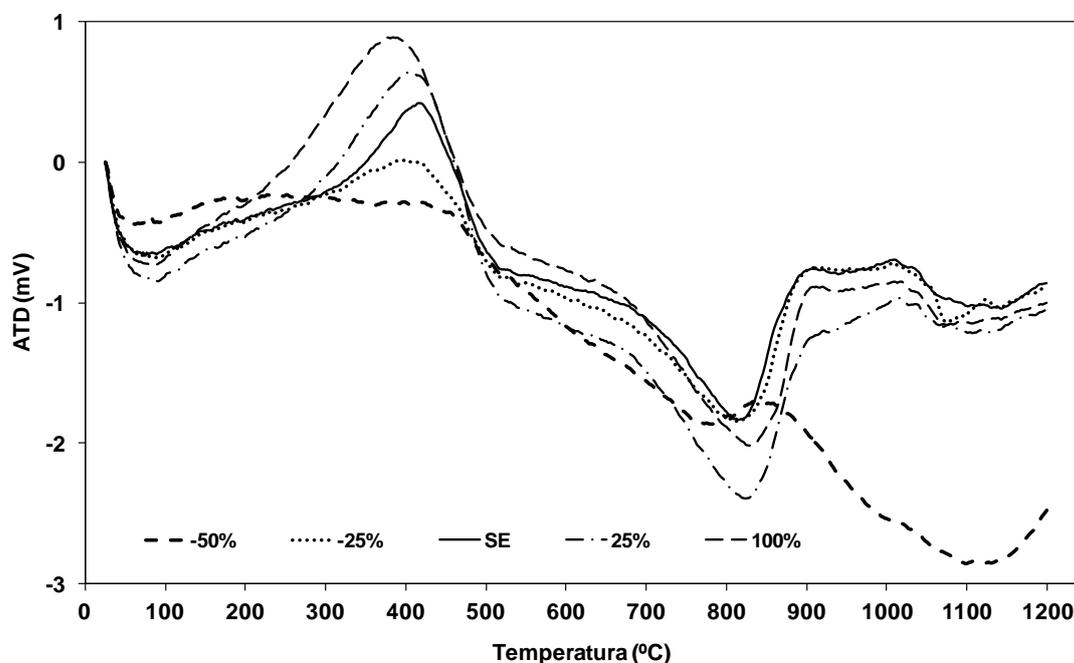


Figura 7.2 - Análises termodiferenciais (ATD) dos pós como-sintetizados (espinélio  $MgAl_2O_4$ ) que utilizaram sacarose como combustível.

As difrações de raios X do pós como-sintetizados, apresentadas na Figura 7.3, indicaram a formação *in situ* da fase cristalina espinélio  $MgAl_2O_4$  para as reações estequiométricas de uréia (UE), glicose (GE) e sacarose (SE), além das deficientes em sacarose (-50% e -25%). Já nas reações com excesso de sacarose (+50% e +100%) a fase amorfa foi preponderante. Além disso, pode-se observar que com o acréscimo da quantidade de sacarose há o decréscimo de cristalinidade até a totalidade amorfa na amostra +100%. Isto é explicado pela maior presença de carbono residual, esta amostra apresentou quase 60 % de perda de massa no ATG. Os pós UE e GE, sintetizados com uréia e glicina respectivamente, apresentam maior cristalinidade. As reações foram mais completas para esses dois pós, como pôde-se observar pela tonalidade das amostras nas fotos da Tabela 7.1

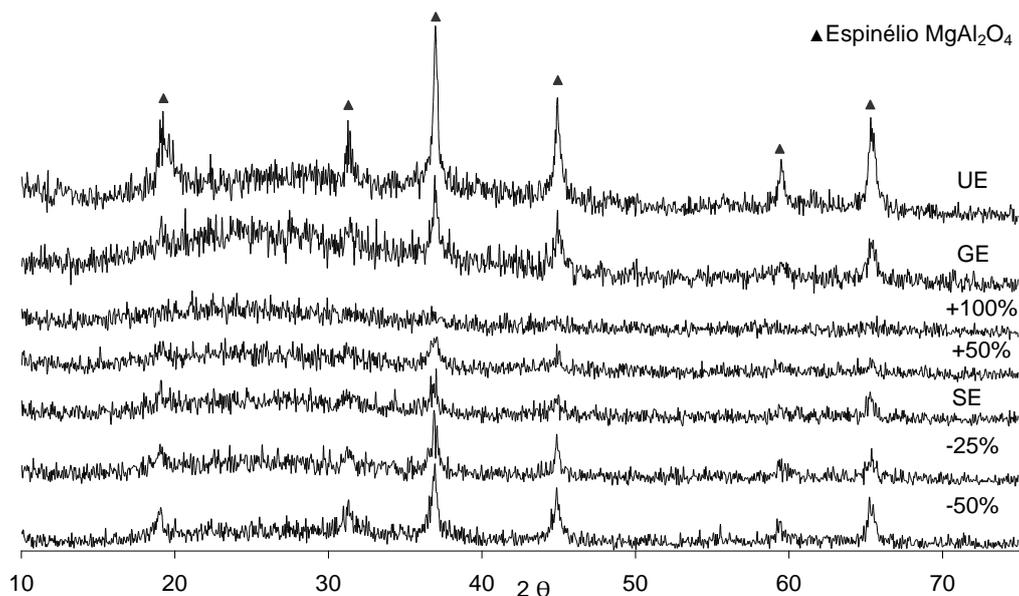


Figura 7.3 – Difratomogramas dos pós de espinélio como-sintetizados.

Após a calcinação a 900°C, todas as amostras apresentaram apenas a fase espinélio (Figura 7.4), sem a formação de fases de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como outras técnicas de síntese podem apresentar (GANESH *et al*, 2002a, ZHANG E LEE, 2004) . Além de não apresentar mais a banda amorfa (proveniente essencialmente do resíduo de carbono), a cristalinidade dos pós aumentou (intensidade dos picos).

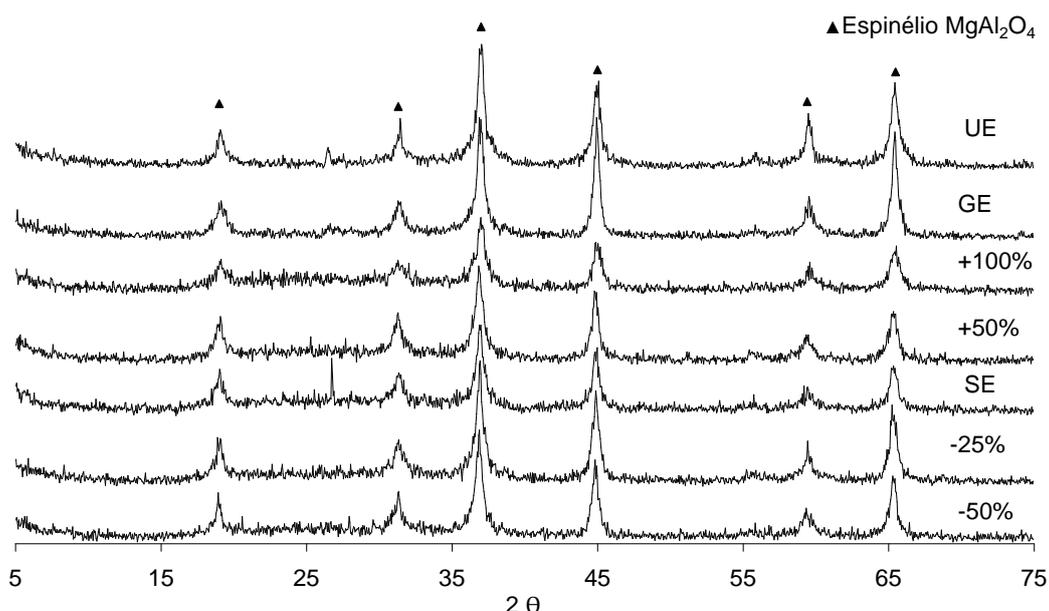


Figura 7.4 – Difratomogramas dos pós de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinados na temperatura de 900°C por uma hora.

## 7.2 Aglomerados, Agregados e Tamanho de Cristalito

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

A formação de agregados e o crescimento de partículas acontecem, substancialmente, em dois momentos. O primeiro é no caminho percorrido pelos pós após a combustão até o sistema de captação e durante a permanência neste. As partículas atomizadas, em sua maioria de forma esféricas, vão aumentando seu diâmetro com a incorporação de finos gerados no processo. Isto também é observado no sistema capturador, onde ocorre o choque entre as partículas já residentes e as que estão chegando. O segundo momento é na calcinação do espinélio como-sintetizado, onde a energia dada ao sistema além de ajudar na cristalização do espinélio  $MgAl_2O_4$ , também gera a formação de agregados de forte ligação. (REED, 1994) (PRATSINIS, 1997).

A morfologia dos aglomerados e dos agregados de espinélio  $MgAl_2O_4$  após tratamento térmico a  $900^\circ C$  por 1 hora obtida por MEV é apresentada nas Figura 7.5 a Figura 7.9.

Os agregados exibem partículas esféricas em variados tamanhos, formadas na atomização da solução precursora, revestidas de plaquetas irregulares, provavelmente formadas pela fratura das partículas esféricas ou desprendimento de aglomerados, com uma larga distribuição de partículas e presença de esferas ocas. As reações com maior quantidade de mols gasosos gerados (+100% e UE, mostrados respectivamente nas Figura 7.8 e Figura 7.9) apresentaram uma maior quantidade de finos aglomerados nas partículas, provavelmente devido à quebra das partículas esféricas ao expelir os gases formados na reação. Um detalhe importante pode ser observado na Figura 7.6, onde se pode notar a formação de pescoço típico de ligação sólido-sólido. Isso acontecendo na calcinação a baixas temperaturas ( $900^\circ C$ ) sugere uma grande reatividade do pó obtido.

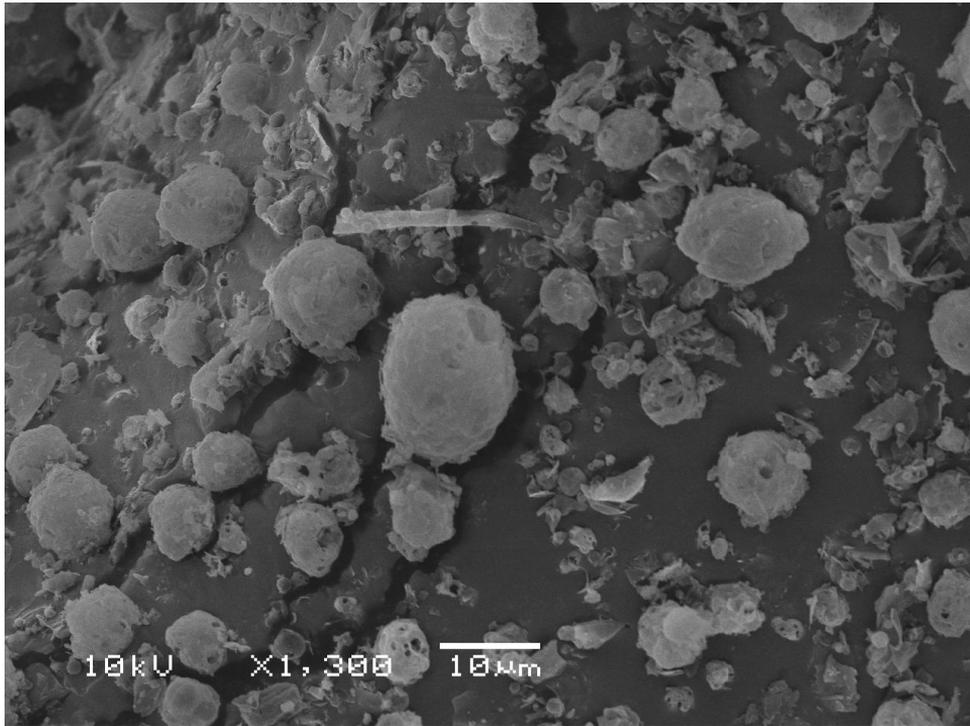


Figura 7.5 – Micrografia por MEV de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  produzidos na reação -50% (0,42 mols de sacarose) calcinado a 900°C.

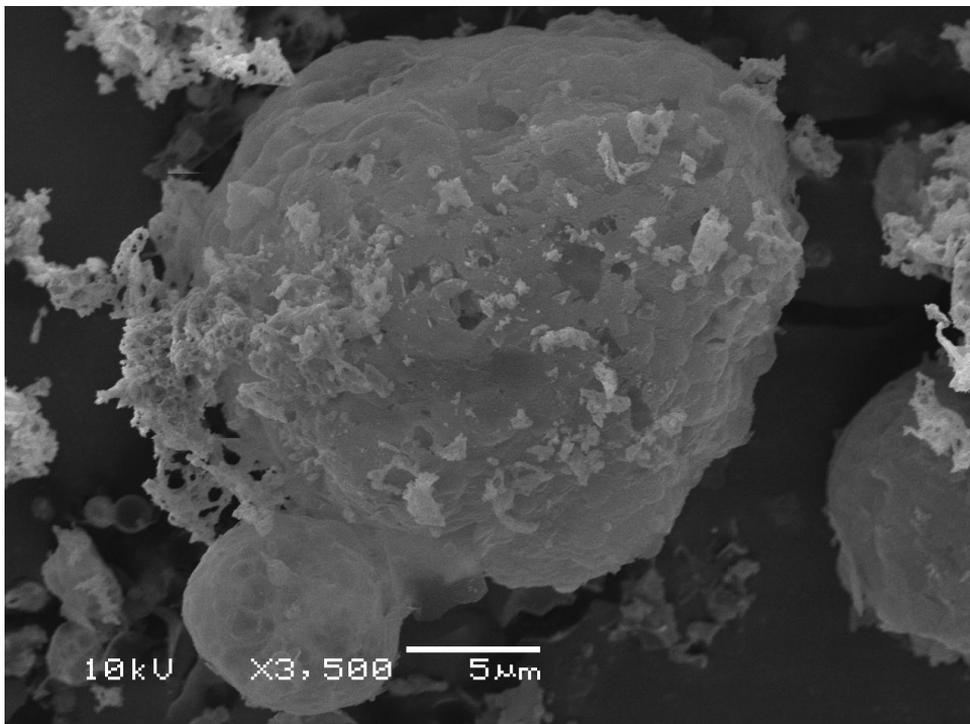


Figura 7.6 – Micrografia por MEV de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  produzidos na reação -50% (0,42 mols de sacarose) calcinado a 900°C mostrando a formação de ligação sólido-sólido.

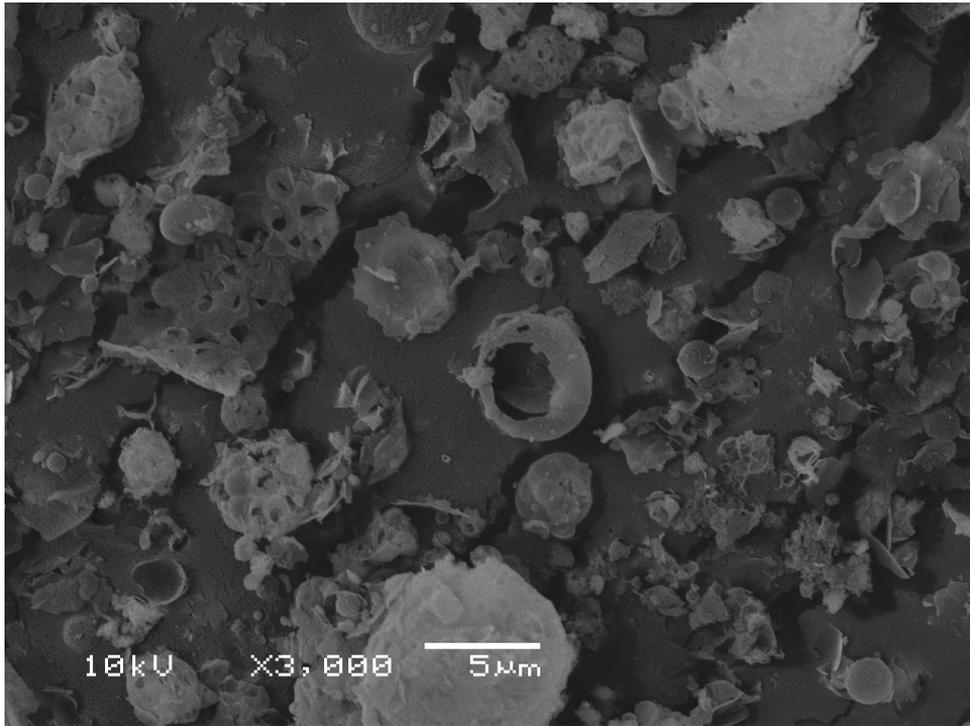


Figura 7.7 – Micrografia por MEV de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  produzidos na reação SE (0,833 mols de sacarose) calcinado a 900°C.

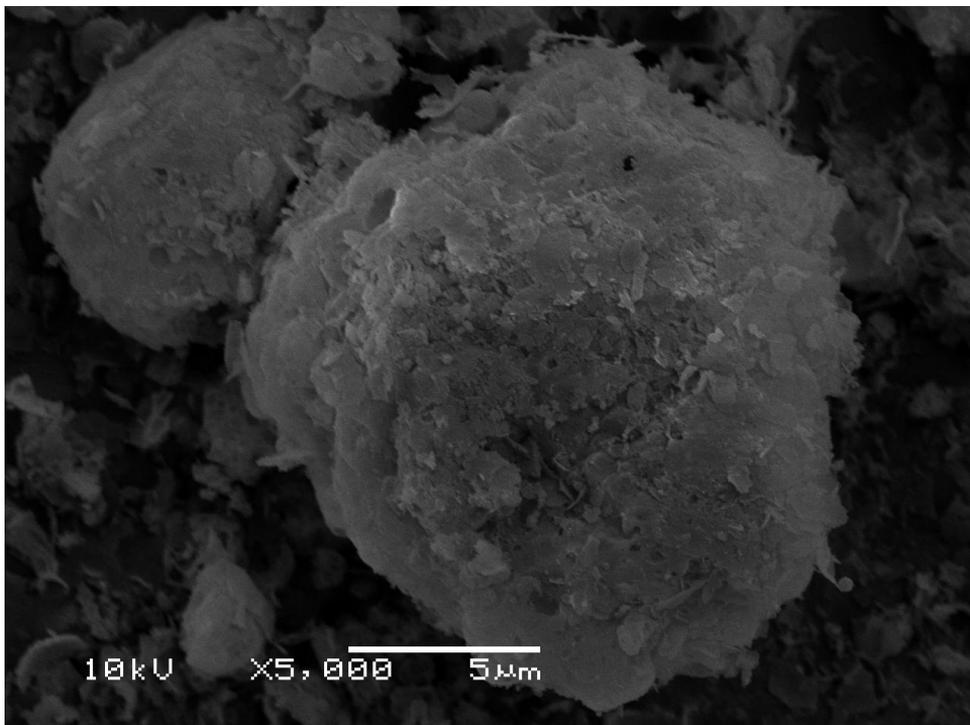


Figura 7.8 – Micrografia por MEV de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  produzidos na reação +100% (1,67 mols de sacarose) calcinado a 900°C.

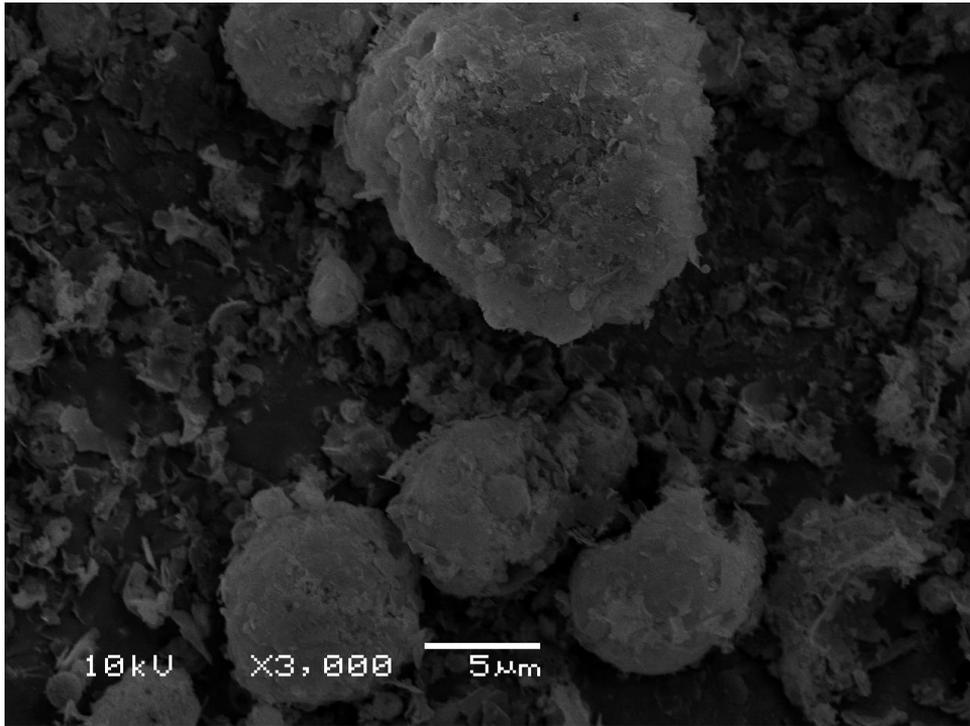


Figura 7.9 – Micrografia por MEV de pós de espinélio  $MgAl_2O_4$  produzidos na reação UE (6,67 mols de uréia) calcinado a  $900^\circ C$ .

A partir dos dados gerados no ajuste matemático do programa *Winfit* foram construído os gráficos com o tamanho de cristalito em função do combustível, apresentados nas Figura 7.10 e Figura 7.11.

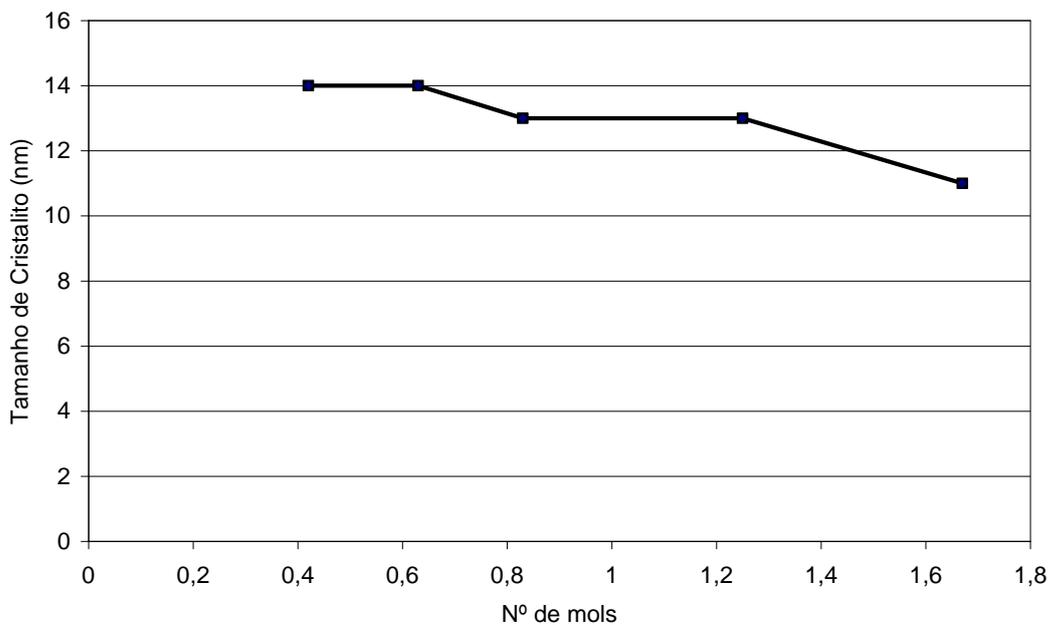


Figura 7.10 – Tamanho médio de cristalito calculados em função da quantidade de sacarose.

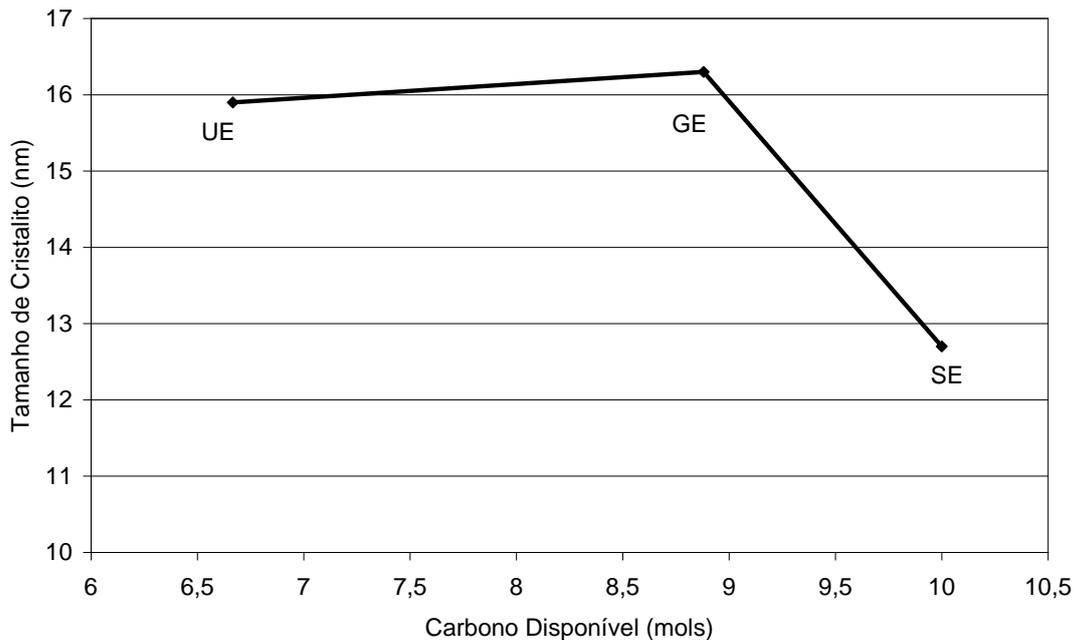


Figura 7.11 – Tamanho médio de cristalito calculado em função da quantidade de carbono disponível ( $n^{\circ}$  de carbonos da molécula multiplicado pelo  $n^{\circ}$  de mols de cada combustível).

Os cristalitos dos pós de  $MgAl_2O_4$  tratados termicamente a  $900^{\circ}C$  apresentaram tamanho menor que 20 nm. Para a variação da razão sacarose-nitratos houve uma tendência de decréscimo de tamanho com o aumento da quantidade de sacarose. Isto se deve, provavelmente, a maior quantidade de gases gerados na combustão (maior quanto maior a razão) que devem ter dado uma maior contribuição no decréscimo da temperatura atingida do que a variação de entalpia, que tenderia a aumentar a temperatura com uma maior razão. Já na Figura 7.11, com a variação de tipo de combustível, a sacarose apresentou o menor tamanho de cristalito (SE). Essa foi a formulação que apresentou maior quantidade de carbono residual, tendendo a produzir menos calor. Além disso, a sacarose, por ser a maior molécula, forma complexos com maior distância entre íons metálicos o que diminui a interação entre eles (GANESH *et al*, 2002a)

Apesar das considerações propostas acima, a variação apresentada no tamanho médio de cristalito (menor que 4 nm) não pode ser considerada em valores absolutos, já que este método tem uma imprecisão inerente maior que 5 nm (LIMA, 2007).

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

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

As Figura 7.12 e Figura 7.13 apresentam o tamanho médio da partícula como-sintetizada e após tratamento térmico em 900°C em função dos combustíveis.

Após o tratamento térmico houve uma evolução no tamanho médio de partícula. O tamanho de partícula é controlado por dois fatores principais na síntese contínua por combustão em solução: a formação de gota (parâmetros que influenciam nisso foram pré-fixados) e as características térmicas da reação, além, claro, de uma posterior aglomeração. As formulações com sacarose (Figura 7.12) tendem a aumentar o tamanho médio com o aumento de combustível. Mas na formulação +100% há um decréscimo, provavelmente pelo maior perda térmica causada pela saída de gases.

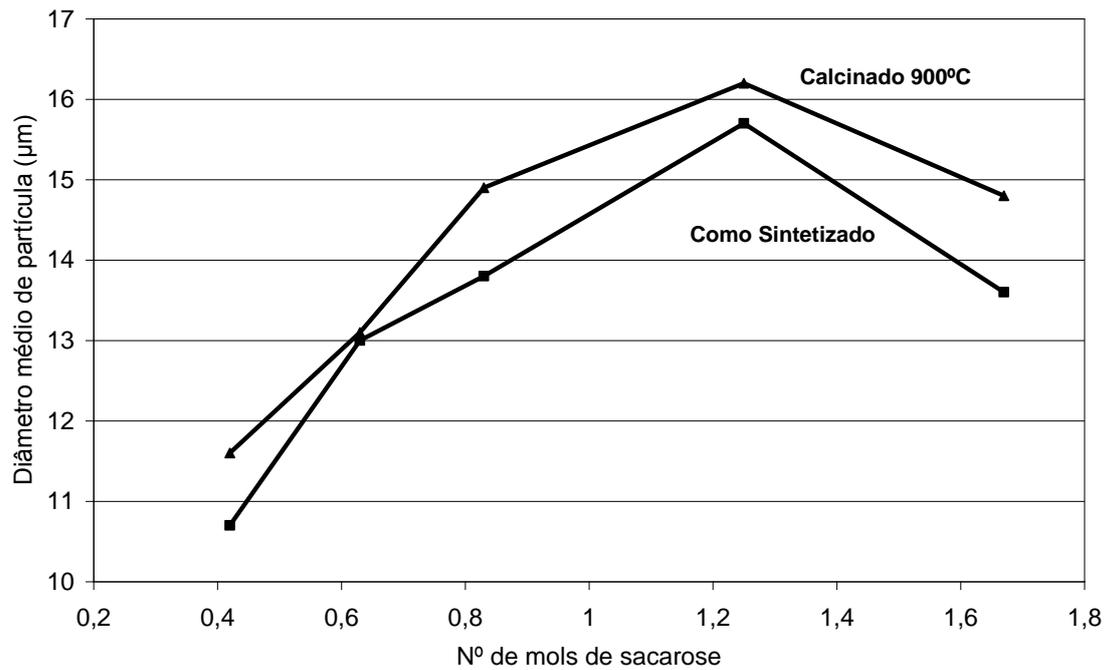


Figura 7.12 – Diâmetro médio das partículas em função da quantidade de sacarose.

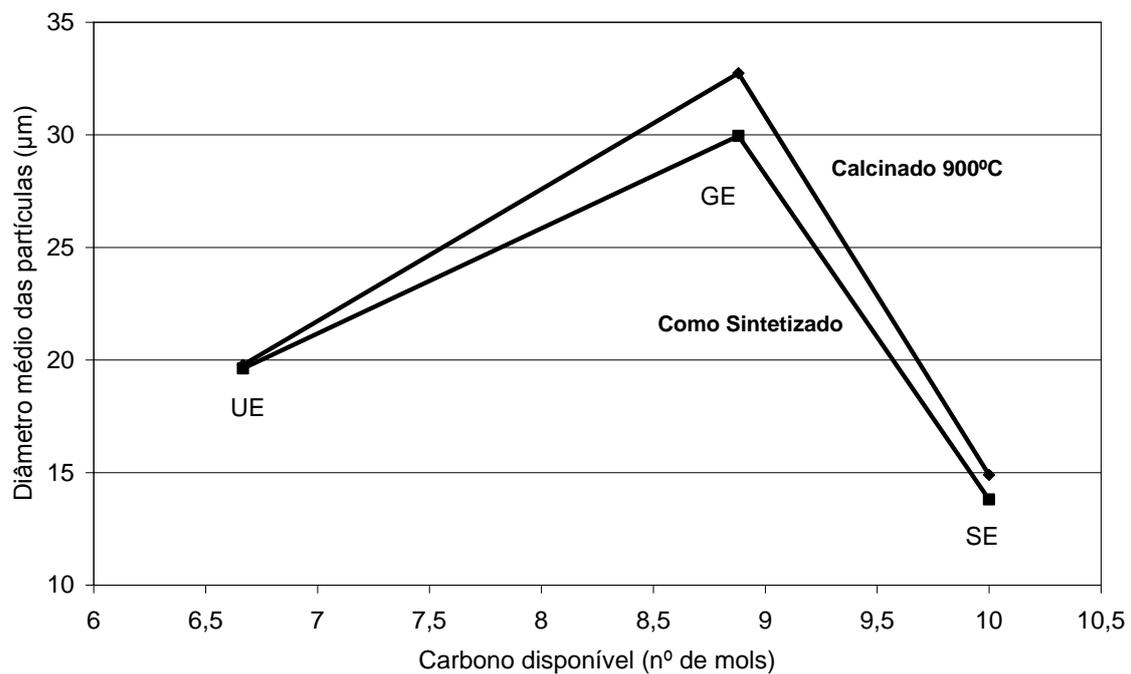


Figura 7.13 – Diâmetro médio das partículas em função da quantidade de carbono disponível.

Na Figura 7.13, com diferentes tipos de combustível, tem-se uma influência maior do tamanho dos complexos formados. A uréia e a glicina formam complexos menores que a sacarose, logo nas gotas formadas

(considerando o mesmo tamanho de gota) tem-se mais precursores, o que leva a um maior tamanho de partícula. E, como, a glicina gera menos gases e tem uma maior variação de entalpia, ocorre o crescimento do tamanho de partícula.

### 7.3 Área Superficial Específica

As Figura 7.14 e Figura 7.15 apresentam a área superficial específica obtida com a variação de tipo e quantidade de combustível dos pós de  $MgAl_2O_4$  após tratamento térmico em  $900^\circ C$  por 1 hora.

Para as formulações com variação na quantidade de sacarose não foi notado um padrão na variação da área superficial (Figura 7.14). Já variando o tipo de combustível (Figura 7.15), pode se observar que a formulação com o combustível de maior molécula (sacarose) deu o maior valor de área superficial, já que a distância entre os íons tende a diminuir a aglomeração e agregação. A uréia, provavelmente, por ter uma maior geração de gases que a glicina, gerou uma maior área superficial que a glicina.

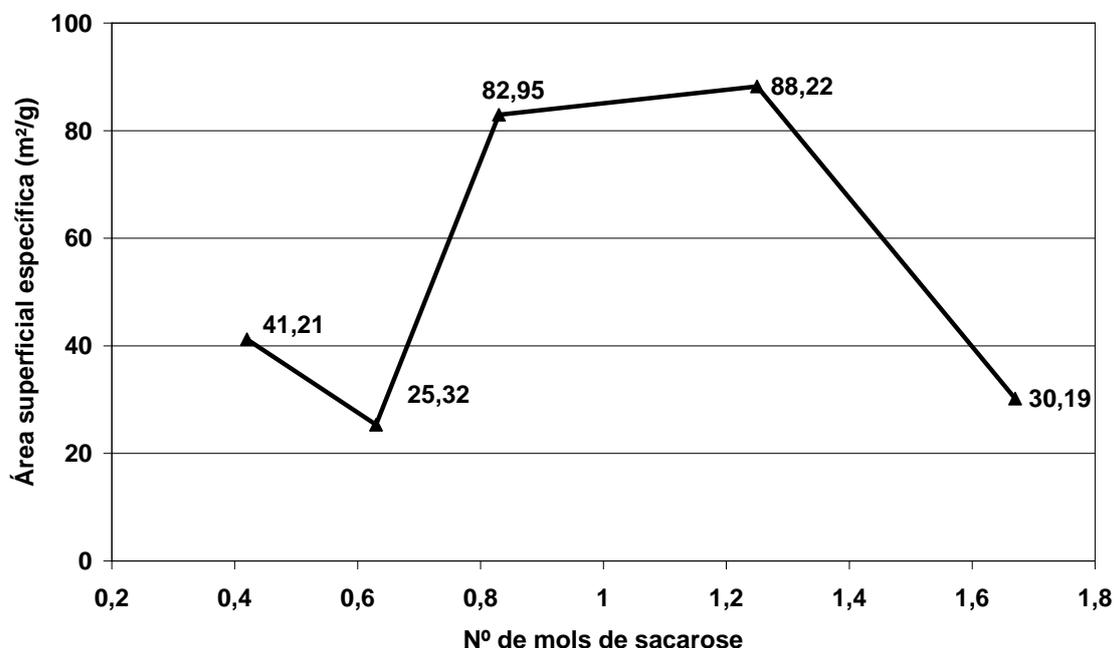


Figura 7.14 – Área superficial específica após tratamento térmico para as formulações com diferentes quantidade de sacarose.

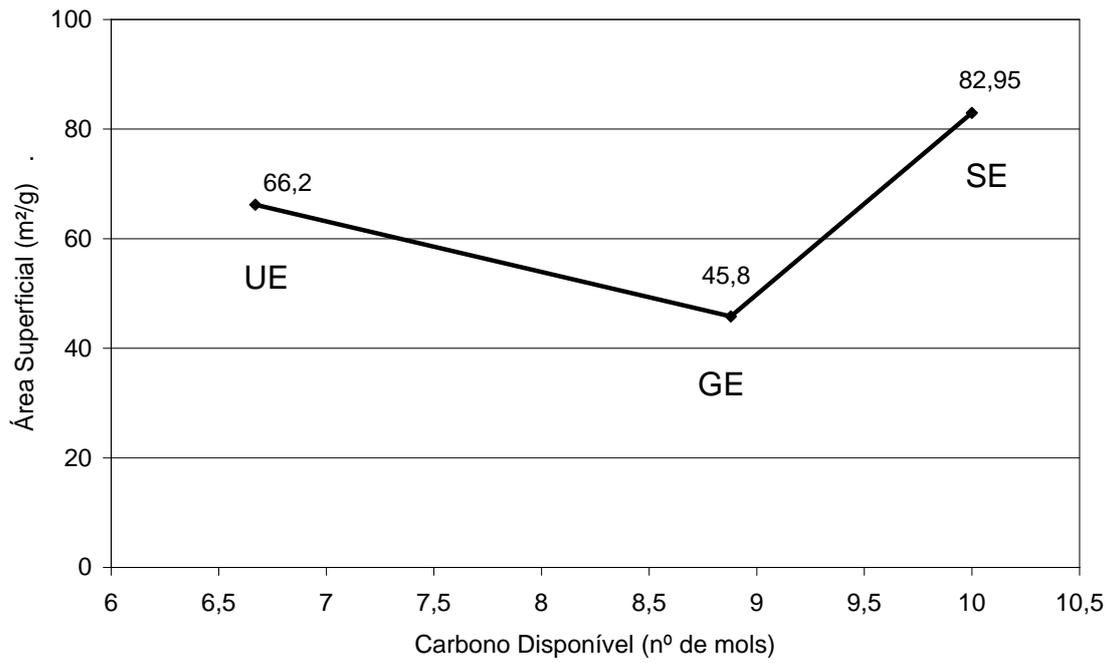


Figura 7.15 – Área superficial específica após tratamento térmico em função da quantidade de carbono disponível dos diferentes tipos de combustível.

## 8 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização deste trabalho experimental é possível inferir as seguintes conclusões:

– Foi possível obter pós de espinélio de  $MgAl_2O_4$  por síntese contínua por combustão em solução utilizando como precursores os nitratos de magnésio e alumínio, uréia, glicina e sacarose;

– O protótipo do equipamento utilizado neste trabalho mostrou-se eficaz para a produção dos pós de espinélio  $MgAl_2O_4$ ;

– Os pós como-sintetizado apresentaram grande variação na quantidade de carbono residual, de menos de 10% de perda de massa (uréia) até mais de 60% (1,67 mols de sacarose). Isso alterou desde a cor (creme para preto) até a cristalinidade dos pós obtidos (cristalino para amorfo);

– Observa-se que, sob um tratamento térmico a  $900^\circ C$ , as partículas de espinélio  $MgAl_2O_4$  apresentam tamanho médio de cristalitos menores do que 20 nm. O menor tamanho de cristalito obtido foi para a reação +100%, 11 nm. A permanência em escala nanométrica nesta temperatura é uma característica muito importante do material, principalmente porque se obtém alta área superficial e reatividade;

– O cálculo termodinâmico da reação de combustão mostrou que um aumento da quantidade de combustível acarreta no crescimento da variação de entalpia e da quantidade de gases produzida, já com o aumento de peso molecular do combustível a variação de entalpia aumenta, mas diminui a quantidade de gases;

– A maior área superficial foi obtida para a reação com excesso de sacarose de +50% tratada termicamente, mais de  $88m^2/g$ .

– As imagens por MEV confirmaram que a morfologia do pó compreende aglomerados e agregados, preponderantemente esféricos, sub-micrométricos e micrométricos, ocos, supostamente em consequência do volume de gases gerados.

## 9 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

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

- Estudar a síntese por combustão contínua em solução de espinélio  $MgAl_2O_4$ , alterando a fonte externa de energia da chama de GLP para um reator fechado com maior controle da atmosfera;

- Estudar a síntese por combustão contínua em solução de espinélio  $MgAl_2O_4$  com outras razões de combustível-nitratos, para glicina e uréia;

- Estudar a influência de parâmetros da solução nos espinélios obtidos, como concentração da solução precursora e razão água e álcool etílico.

- Estudar a influência de parâmetros do equipamento nos pós obtidos, como o fluxo da solução, distribuição das partículas atomizadas e pressão de ar comprimido.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALINEJAD B., SARPOOLAKY H., BEITOLLAHI A., SABERI A. e AFSHAR S., Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel via sucrose process, **Materials Research Bulletin**, 2007.

BALZAR D., Strain and defects by analyzing diffraction-line broadening, <<http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/research.htm>>, **Boulder**, CO: NIST, 2003. Acesso em: 13.12.2009.

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

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

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

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

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

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

CARTER R. E., Mechanism of solid state reaction between MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Journal American Ceramic Society**, v. 44(3), 1965, p. 116-120.

Castro, S., Gayoso, M., Rodriguez, C. A Study of the Combustion Method to Prepare Fine Ferrite Particles. **Journal of Solid State Chemistry**, Volume 134,1997, p. 227-231.

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

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

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

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

DEAN J. A., **Lange's handbook of chemistry**, ed. 12, 1979, New York, NY, McGraw-Hill. DOGAN F., Superconductor powder synthesis, **Chataqua Summer Workshop**, University of Washington, 2001.

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

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

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

ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES, **Material nanoestruturado**, <[www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html](http://www.ehponline.org/.../114-8/innovations.html)>, Image: Christopher A. Schuh/MIT. Acesso em: 15.12.2009.

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

FARADAY M., **Philos. Trans. R. Soc.**, v. 147, 1857, p. 145. FUJIYOSHI K., ISHIDA S., TAKEUCHI N. e NANRI H., Synthesis of whisker-like MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from gibbsite and magnesium acetate, **Taikabutsu Overseas**, v. 22(4), 2002, p. 194-301.

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

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

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

GANESH I., SRINIVAS, B., JOHNSON, R., SAHA, B. P. e MAHAJAN Y. R., Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesized MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders, **British Ceramic Transactions**, v. 101, 2002a, n° 6.

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

GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY, **Spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, <<http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html>>, 1988, acesso em: 10.10.2009.

HORN D. E RIEGER J., **Angew. Chem.**, v. 40, 2001, p. 4330.

JAIN S. R., ADIGA K. C. e PAI V. R., **Combustion Flame**, v. 40, 1981, p. 533.

JIAO J. e SERAPHIN S., Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 61, 2000, p. 1055-1067.

JING S. Y., LIN L. B., HUANG N. K., ZHANG J. e LU Y., Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels, **Journal Materials Science Letters**, v. 19, 2000, p. 225-227.

KIMINAMI R. H. G. A. *et al.*, Microwave synthesis of alumina powders, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 79, 2000, p. 63-67.

KINGSLEY J. J. e PEDERSON L. R., Energetic materials in ceramics synthesis, **J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 296, 1993, p. 361.

KINGSLEY J. J. e PEDERSON L. R., Combustion synthesis of perovskite LnCrO<sub>3</sub> powders using ammonium dichromate, **Materials Letters**, v. 18, 1993, p. 89-96.

KONG L. B., MA J. e HUANG H., MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process, **Materials Letters**, v. 56, 2002, p. 238-243.

LEE W. E., ARGENT B. B. e ZHANG S., Complex phase equilibria in refractories design and use, **Journal American Ceramic Society**, v. 85(12), 2002, p. 2911-2918.

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

LEE W. E. e RAINFORTH W. M., **Ceramic microstructures: property control by processing**, London, Chapman and Hall, 1994.

LIDE D. R., **CRC handbook of chemistry and physics**, ed. 73, 1993, London, CRC Press.

LIMA A. N. C., **Obtenção e Caracterização de Espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoestruturado Através de Síntese por Combustão em Solução**, Dissertação de Mestrado, PPGEM, 2007.

MACIEL A.P., LONGO E. e LEITE E.R., **Nanostructured tin oxide: synthesis and growth of nanocrystals and nanoribbons**, *Quim. Nova*, v. 6, 2003, p. 855-862.

MERZANOV A. G., **Int. J. Self-Propagat. High Temp. Synth.**, v. 2, 1993, p. 113-158.

MILLER J. B., RANKIN S. E. e KO E. I., **J. Catal.**, v. 148, 1994, p. 673-682.

MIMANI T., **J. Alloys Compd.**, v. 315, 2001, p. 123-128.

NAKAGAWA Z. E., ENOMOTO N., YI I. S. e ASANO K., **Proc. Unitecer Congress**, 1995, Tokyo, p. 379-386.

NISHIKAWA S., Structure of some crystals of the spinel group, **Proc. Math. Phys. Soc.**, v. 8, Tokyo, 1915, p. 199-209.

PATIL K. C., ARUNA S. T. e EKAMBARAM S., **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 2, 1997, p. 158-165.

PATIL K. C., ARUNA S. T. e MIMANI T., Combustion synthesis: an update, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, 2002, p. 507-512.

PERRY R. H. e CHILTON C. H., **Chemical Engineers Handbook**, ed. 5, McGraw-Hill, New York, 1975.

PRATSINIS S.E., **Progress in Energy and Combustion Science**, v.24, p.197-219, Set. 1997.

PRATSINIS, S.E. **Nanotechnology: Overview of Aerosol Manufacture of Nanoparticles**. <http://nanoparticles.org/primers/>. Acessado em março de 2010.

PUROHIT R. D., SAHA S. e TYAGI A. K., Nanocrystalline thoria powders via glycinenitrate combustion, **J. Nucl. Mater.**, v. 288, 2001, p. 7-10.

PUROHIT R. D., SHARMA B. P., PILLAI K. T. e TYAGI A. K., Ultra-fine ceria powders via glycine-nitrate combustion, **Materials Research Bulletin**, v. 36, 2001, p. 2711-2721.

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

ROCO M.C. *et al.*, **National Technology Initiative: the Initiative and its Implementation Plan**, NSTC, 2000, p. 21.

ROCO M.C., WILLIAMS R. S. e ALIVISATOS P., **Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report**, WTEC, 1999.

ROTH P., **Proceedings of the Combustion Institute**, v.31, p. 1773-1788, 2007.

SAITO F. e KIM W., Effect of grinding on synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from a powder mixture of Mg(OH)<sub>2</sub> and Al(OH)<sub>3</sub>, **Powder Technology**, v. 113, 2000, p. 109-113.

SARKAR R., DAS S. K. e BANERJEE G., Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, 2003, p. 55-59.

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

SEKAR M. M. A. e PATIL K. C., **Br. Ceram. Trans.**, v. 93, 1994, p. 146-149.

SIEGEL R. W., Nanostructured materials mind over matter, **Nanostructured Materials**, v. 2, 1993, p. 1-18.

SOUSA V. C., SEGADÃES A. M., MORELLI M. R. e KIMINAMI R. H. G. A., **Int. J. Inorg. Mater.**, v. 1, 1999, p. 235.

TERASHI, Y. *et al.* Role of urea addition in the preparation of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles using flame-assisted spray pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society** 28 (2008) 2573–2580.

TING C. J. e LU H. I., Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel, **Journal American Ceramic Society**, v. 82(4), 1999, p. 841- 848.

TOK, A.I.Y. *et al.* Flame spray synthesis of ZrO<sub>2</sub> nano-particles using liquid precursors. **Materials Science and Engineering B**, v.130, p.114-119, 2006.

TONIOLO J. C., **Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução**, Dissertação de Mestrado, PPGEM, 2004.

ULRICH, G. D., **Combustion Science and Technology**, v. 4, p.47-54, 1971.

WARD D. A. e KO E. I., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, 1995, p. 421-433.

WARREN B. E., **X-ray diffraction**, Addison-Wesley, 1969, p. 254.

WEBB P. A. e ORR C., **Analytical methods in fine particle technology**, Micrometrics Instrument Corp., 1997, Norcross, 1997.

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

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

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

ZAWRAH M. F. M. e KHESHEN A. A. E., Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic powders by use of molten salts, **Trans. Brit. Ceram. Soc.**, v. 101(2), 2002, p. 71-74.