

Preparação e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução

(Preparation and characterization of nanostructured $MgAl_2O_4$ spinel by combustion synthesis in solution)

P. A. M. Vitor, D. K. Topolski, A. N. C. Lima, S. R. Bragança, C. P. Bergmann

*Laboratório de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Osvaldo Aranha, 99/705C, Porto Alegre, RS 90035-190
pedroaugusto89@hotmail.com*

Resumo

Este trabalho teve como objetivo investigar a obtenção e a caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de diferentes rotas de síntese por combustão em solução. O espinélio $MgAl_2O_4$ foi sintetizado utilizando os precursores químicos nitrato de alumínio e nitrato de magnésio como fontes dos cátions metálicos e a sacarose como combustível, em regime de combustão contínua (SCCS) e em batelada (CS), seguido de tratamento térmico. Na caracterização dos pós obtidos, foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica, adsorção gasosa para a análise da área superficial, granulometria por difração de laser, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão para análises cristalográficas, e morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ambas as rotas apresentaram pós de elevada pureza e cristallitos nanométricos na forma de agregados micrométricos, cujas propriedades variaram em função da razão óxido/combustível. As análises por MEV confirmaram a agregação das partículas do pó, a partir de partículas com morfologia irregular e porosa. A rota SCCS resultou em pó com propriedades similares ao da rota CS com a vantagem de ser um processo contínuo com alto potencial para produção em escala industrial.

Palavras-chave: espinélio $MgAl_2O_4$, materiais nanoestruturados, combustão em solução.

Abstract

This study aimed to investigate the synthesis and characterization of nanostructured $MgAl_2O_4$ spinel by different routes of combustion in solution. The $MgAl_2O_4$ spinel was synthesized using aluminum nitrate and magnesium nitrate as the sources of metal cations and sucrose as fuel in continuous combustion system (SCCS), and sequencing batch (CS), followed by heat treatment. The obtained powders were characterized by thermogravimetric analysis, gas adsorption for surface area analysis, laser diffraction for particle size measurement, X-ray diffraction, transmission electron microscopy for crystallographic analysis, and scanning electron microscopy (SEM) for powder morphology analysis. Both routes provided high purity powders and nanosized crystallites in the form of micrometric aggregates, whose properties varied depending on the oxide/fuel ratio. The SEM analyzes confirmed the aggregation of powder particles, as particles with irregular and porous morphology. The SCCS route resulted in a powder with similar properties to the CS route with the advantage of being a continuous process with high potential for industrial scale production.

Keywords: $MgAl_2O_4$ spinel, nanostructured materials, combustion in solution.

INTRODUÇÃO

O espinélio de alumínio e magnésio, $MgAl_2O_4$ (MA), é um material que tem sido largamente utilizado para variadas aplicações [1-3]. O alto ponto de fusão (2135 °C), a resistência mecânica em altas temperaturas, inércia química e boa resistência ao choque térmico são propriedades consideráveis que conferem a aplicabilidade do MA na metalurgia, eletroquímica, radiotecnologia e outros campos industriais [4, 5], como os relatados na literatura: material transparente ao infravermelho (*infrared window material*), variedade de aplicações na indústria nuclear, incluindo novos tipos de reatores nucleares, potencial de acomodar resíduos de cerâmica, e placas cerâmicas de circuitos integrados

em compósitos de vidro de borossilicato [6]. Trabalhos recentes têm investigado a incorporação de espinélio MA nanoestruturado, com o objetivo de diminuir a oxidação dos refratários MgO-C durante o seu aquecimento, além de aumentar a resistência ao ataque de escória em serviço [7, 8]. Características de interesse tecnológico em pós de MA, como reatividade (área superficial) e grau de pureza, são essenciais para obtenção de cerâmicas densas e dependem do método de síntese [9]. O método convencional, baseado na calcinação da mistura mecânica dos óxidos e/ou sais, é o mais utilizado para a síntese de MA, mas apresenta alguns inconvenientes como alta temperatura de síntese e elevado número de operações unitárias (moagem, misturas, queimas), as quais podem diminuir a pureza do material.

Pós mais puros dependem de um rigoroso processo de beneficiamento das matérias-primas, o qual pode aumentar muito o custo final [10, 11].

A síntese por combustão em solução é um método interessante para a preparação de óxidos cerâmicos altamente puros e nanocristalinos. Esse processo faz uso de nitratos metálicos e combustíveis, tais como glicina, sacarose, ureia, ou outros carboidratos solúveis em água. O nitrato atua como oxidante para o combustível durante a reação de combustão. O pó pirolisado pode ser um produto de fase única (predominantemente amorfo), mas geralmente é uma combinação de óxidos metálicos e necessita de subsequente tratamento térmico para a obtenção das fases desejadas [12]. O mecanismo de reação de combustão em solução é bastante complexo. Os parâmetros que influenciam a reação são diversos, tais como o tipo de combustível, razão combustível-oxidante, temperatura de ignição e a quantidade de água contida na mistura precursora. Em geral, um bom combustível na síntese por combustão reage não violentamente, produz gases não-tóxicos e atua como um complexante para cátions metálicos [13]. A rápida evolução de um grande volume de gases durante a combustão dissipa o calor do processo e limita o aumento da temperatura de chama, reduzindo a possibilidade de sinterização prematura localizada entre as partículas primárias. A saída dos gases também ajuda a limitar o contato interparticular, resultando em um produto mais friável [14]. A investigação da síntese de pós de MA pela técnica de combustão em solução visa estabelecer a relação entre parâmetros do processo e as propriedades dos pós obtidos, o que permitiria o controle das características finais dos pós sintetizados, conforme a necessidade para uma determinada aplicação industrial. É nesse contexto que se insere este trabalho.

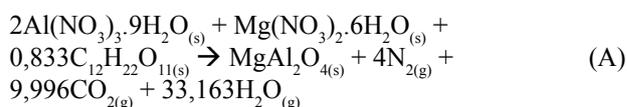
MATERIAIS E MÉTODOS

Duas vias de obtenção do espinélio $MgAl_2O_4$ (MA) em síntese por combustão em solução foram analisadas: síntese contínua por combustão em solução (SCCS), envolvendo a aspersão da solução dos precursores em chama, e a combustão em solução em bateladas (CS), utilizando uma manta aquecedora. Também foram analisadas diferentes razões combustível-oxidantes: foram feitas cinco soluções, denominadas -50%, -25%, SE, +50% e +100%, com quantidades crescentes de sacarose, respectivamente, em mol de 0,42, 0,63 (deficientes em combustível), 0,83 (estequiométrica), 1,25 e 1,67 (ricas em combustível), e diferentes patamares de temperatura nos tratamentos térmicos.

Materiais: nitrato de alumínio nano-hidratado $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, nitrato de magnésio hexa-hidratado $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ e sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), produzidos pela Vetec Química Fina Ltda (Brasil), com purezas respectivas de 98,0%, 98,0% e 99,9% foram utilizados como precursores para ambas as rotas.

Síntese do espinélio como sintetizado: os precursores nitrato de magnésio hexa-hidratado e nitrato de alumínio

nano-hidratado foram diluídos em água deionizada e aquecidos a 70 °C sob agitação até que houvesse a dissolução completa. Após, a sacarose foi adicionada, permanecendo o sistema nessa temperatura por mais 30 min até a total homogeneização. Foram testadas diferentes relações de precursores/combustível: deficiente em combustível (subestequiométrica), estequiométrica e em excesso de combustível. A reação estequiométrica de combustão estudada é representada por:



No processo CS, a solução precursora foi vertida em um balão volumétrico. Este foi colocado em uma manta aquecedora, mantendo-se a 280 °C por cerca de 25 min, formando um produto sólido poroso (de aparência esponjosa). Este foi denominado espinélio como sintetizado, o qual apresentou quantidades significativas de carbono residual e baixa cristalinidade. A temperatura foi medida com um termopar tipo K posicionado entre o balão de vidro e a manta aquecedora. Em um processo similar, a mistura precursora foi colocada em um recipiente de alumínio sobre uma chapa quente a 250 °C e mantida por 2 h nesta temperatura, obtendo novamente o espinélio como sintetizado como produto. Mesmo com o aporte térmico diferenciado nesta rota em chapa quente, os resultados de pré-testes indicaram

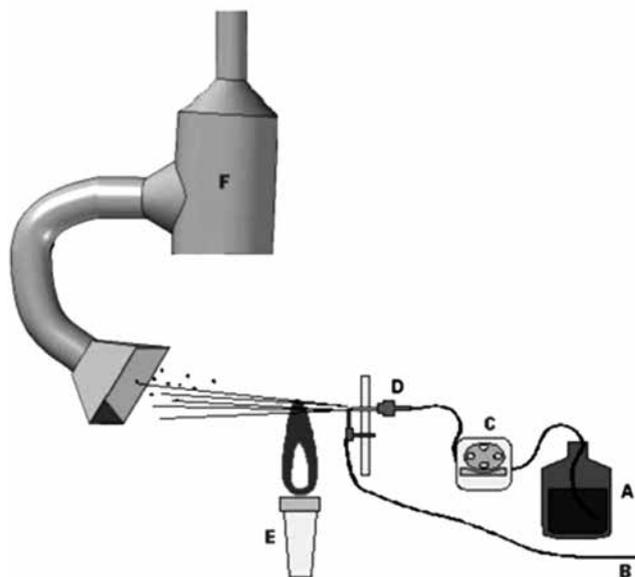


Figura 1: Diagrama esquemático do aparato empregado na obtenção do espinélio MA via SCCS: A) solução precursora; B) entrada de ar comprimido; C) bomba peristáltica; D) bico atomizador; E) chama piloto; F) sistema de captação do pó.

[Figure 1: Schematic diagram of the apparatus used for obtaining the MA spinel via SCCS: A) precursor solution; B) compressed air; C) peristaltic pump; D) atomizer nozzle; E) pilot flame; F) dust collection system.]

uma equivalência aos da manta aquecedora, sendo ambos comparados à rota contínua [por exemplo, i) chapa quente, condição estequiométrica: fase espinélio; área superficial de 16,62 m²/g; diâmetro médio de partículas de 27,27 μm; ii) manta aquecedora: fase espinélio; área superficial de 17,47 m²/g; diâmetro médio de partículas de 8,21 μm]. As duas técnicas também apresentaram perfis idênticos de TGA e micrografias por MEV/MET semelhantes. Resultados em chapa quente podem ser encontrados em [15], o qual apresenta diversos dados sobre a variação da razão precursores/combustível. No processo SCCS a solução precursora foi novamente diluída em álcool etílico formando uma solução 0,6 M de nitrato de alumínio nona-hidratado e 0,3 M de nitrato de magnésio hexa-hidratado. A relação 2:1 entre os nitratos é idêntica à razão molar estequiométrica do MgAl₂O₄. Essa solução foi então conduzida até um aparato desenvolvido em laboratório, constituído de um sistema atomizador, um conjunto de chamas (piloto e principal) e um sistema de coleta de pós (Fig. 1). O pó retido no filtro é o espinélio como sintetizado. Informações complementares sobre esta metodologia podem ser encontradas em [16].

Tratamento térmico do espinélio como sintetizado: o pó gerado após as reações de combustão apresentou altas quantidades de carbono residual e baixa cristalinidade. Por conseguinte, foi executada a calcinação a 900 °C em uma taxa de aquecimento de 50 °C/min, 1 h de patamar, realizada em um forno elétrico tipo mufla, para a purificação e cristalização do espinélio MA.

Caracterização dos pós: a distribuição do tamanho das partículas do pó sintetizado foi determinada por difração a laser, em um equipamento da Cilas (mod. 1180). Para a determinação das fases mineralógicas e dos tamanhos de cristalitos por difração de raios X (DRX), utilizou-se o difratômetro Philips (X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafita e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados usando radiação Cu-K_{α1} (λ = 1,54056 Å) entre o intervalo de 5 a 75° de 2θ a um passo de 0,05° e tempo por passo de 1 s a fim de determinar as fases presentes. Após, utilizou-se um passo de 0,01° e tempo por passo de 3,6 s nas amostras cristalinas para posterior deconvolução dos picos. A largura dos picos, denominada β, foi determinada através do programa WinFit (v. 1.2). 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 LaB₆ do NIST. Foram obtidos picos extremamente finos e bem definidos para estas amostras. A equação de Scherrer foi utilizada para relacionar os alargamentos dos picos na difração com o tamanho de cristalito, dada por:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{B})$$

onde, D representa o diâmetro médio de cristalito, K é uma constante dependente do formato das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética,

θ é o ângulo de difração e β representa a largura na meia altura do pico de difração. Através das micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando o programa ImageJ, foi também estimado os tamanhos de cristalitos, a partir da medição dos valores de diâmetro médio dos cristalitos nas imagens, a fim de comparação com os valores obtidos via difração. O microscópio eletrônico de varredura (MEV), Jeol (JSM-5800), foi empregado para a análise da morfologia das amostras, que foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, fixadas em uma fita de carbono adesiva em um porta-amostras e, posteriormente, recobertas com ouro (*sputtering*). A área superficial dos pós de espinélio MA sintetizados foi determinada por adsorção gasosa, utilizando o método BET no equipamento Autosorb Quantachrome (Nova 1200). As análises termogravimétricas (ATG) dos pós como sintetizados (após combustão) foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo (TGA/SDTA 851e) a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até 940 °C, com vazão de ar de 10 L/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises por DRX dos pós como sintetizados de espinélio pela rota SCCS (Fig. 2) indicaram a formação *in situ* de fase cristalina espinélio MA, com boa definição dos picos cristalinos para as reações subestequiométricas (deficientes em combustível: -50% e -25% em mol de sacarose). As reações estequiométricas (SE) e com excesso de combustível (+50% e +100% em mol) apresentaram menor intensidade desses picos e maior quantidade de fase amorfa, sendo esta preponderante para a condição de 100% de excesso de combustível. Pela rota CS, as análises por DRX dos pós como sintetizados indicaram somente a fase amorfa para todas as razões combustível/oxidante testadas. Isto significa que o método contínuo (SCCS) apresenta uma condição térmica e de mistura que favorecem a formação da fase MA, a qual só será formada após a calcinação no método em batelada (CS).

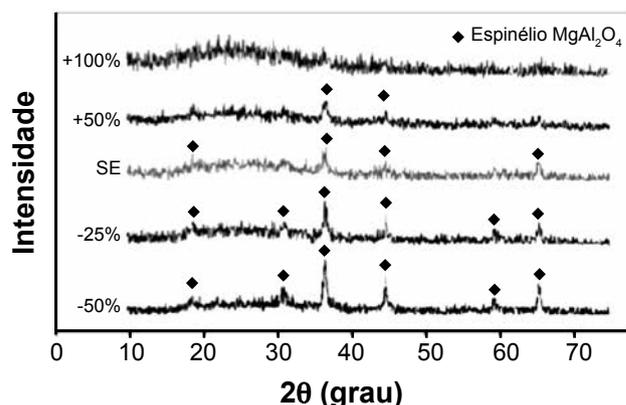


Figura 2: Difrátogramas de raios X dos pós de espinélio MA como sintetizados para as diferentes relações combustível-oxidante pela rota SCCS. SE: reação estequiométrica.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of as-synthesized MgAl₂O₄ spinel powders for different fuel-oxidant ratios by SCCS route. SE: stoichiometric reaction.]

Para determinação da melhor temperatura de calcinação, foram realizadas análises termogravimétricas dos espinélios como sintetizados. Nas duas rotas, pode-se observar (Fig. 3) que a perda de massa, cerca de 60% na rota CS e 35% na SCCS (nas amostras estequiométricas), associada aos produtos da reação de combustão, praticamente encerra-se em $\sim 600^\circ\text{C}$, ainda com uma pequena e contínua diminuição para CS até $\sim 900^\circ\text{C}$. Em $\sim 800^\circ\text{C}$, foi observada uma pequena perda de massa (SCCS e CS), provavelmente decorrente da decomposição residual dos nitratos utilizados na reação. Em ambas as rotas pode-se inferir que a calcinação possa ser realizada a 900°C já que não há diferença de perda de massa significativa acima desta temperatura (Fig. 3). Também não são observados em nenhuma das rotas eventos endo ou exotérmicos após 900°C [15, 16]. Por essa análise, pode-se constatar que a rota SCCS indica uma síntese mais eficiente que CS por apresentar uma maior conversão dos reagentes durante a calcinação, deduzida pela menor perda de massa final ($\sim 30\%$ de massa em relação a $\sim 60\%$ em CS).

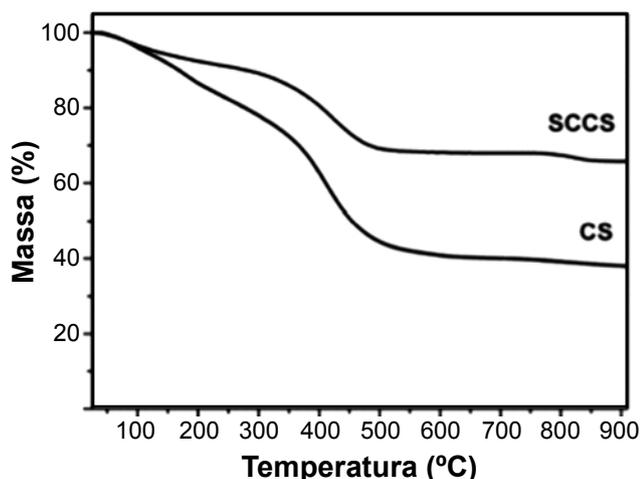


Figura 3: Curvas de análise termogravimétrica dos pós como sintetizados de espinélio MA pelas rotas SCCS e CS (condição estequiométrica de combustível-oxidante).

[Figure 3: Curves of thermogravimetric analysis of as-synthesized MA spinel powders by the SCCS and CS routes (stoichiometric condition of fuel-oxidant).]

A Fig. 4 apresenta os difratogramas do pó estequiométrico obtido via CS após calcinação entre 500 e 1100°C . Pode-se observar a eficiência do tratamento térmico a partir de 700°C para formação do espinélio MA, confirmando a análise em termobalança (Fig. 3). O aumento da temperatura favorece o crescimento dos cristais nas amostras. Verifica-se somente a presença da fase espinélio nos gráficos de difração de raios X (Fig. 5) em ambas as rotas, após a calcinação em 900°C . Todas as formulações apresentaram a fase cristalina espinélio MgAl_2O_4 , sem picos de MgO e Al_2O_3 , comumente encontrados em outras técnicas de síntese de MA para esta temperatura [17].

Os valores de tamanhos de cristalito obtidos via software WinFit para os pós de espinélio MA, previamente tratados termicamente a 900°C , mostraram estrutura nanométrica

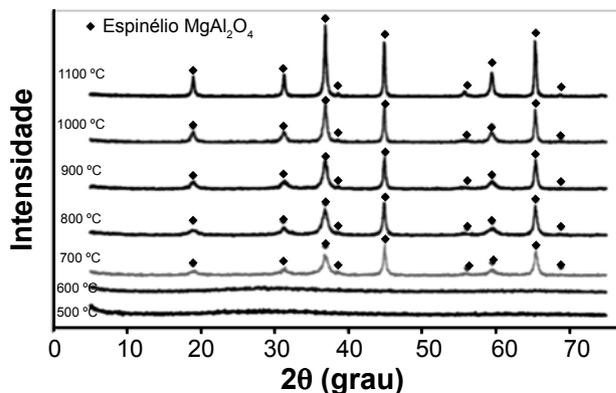


Figura 4: Difratogramas de raios X do pó de espinélio MA (razão estequiométrica) obtido via CS calcinado entre 500 e 1100°C .

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of MA spinel powder (stoichiometric ratio) obtained via CS calcined between 500 and 1100°C .]

para condição estequiométrica (0,83 mol de combustível) com tamanho de 20 nm via CS e 13 nm via SCCS, estando de acordo com o resultado de DRX para SCCS o qual apresentou valores maiores de alargamento dos picos (β) que para CS, inferindo em um menor tamanho médio de cristalito, segundo a equação de Scherrer (Equação B). A Fig. 6 mostra uma variação da ordem de 3 nm (SCCS) e uma variação de $\sim 15\text{ nm}$ (CS), ao se alterar a quantidade de combustível. Por outro lado, variações relacionadas ao tamanho de cristalito foram verificadas na ordem de $\sim 2\text{ nm}$, comparando-se a aproximação do software WinFit com a medição por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Isto pode ser observado na Fig. 7, na qual se nota que o pó estequiométrico produzido via CS apresentou um diâmetro médio de cristalito de $18,3\text{ nm}$ estimado nas micrografias por MET.

No processo CS, foi constatado que o tamanho de cristalito cresce com o aumento da quantidade de combustível, devido ao aumento da temperatura de chama, aumentando a temperatura nos produtos da reação, o que sabidamente favorece a difusão atômica. O menor valor

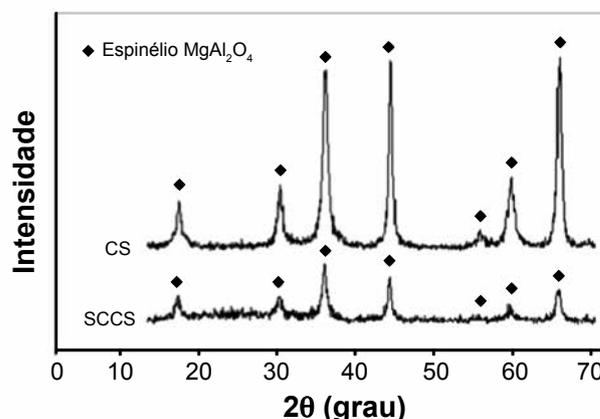


Figura 5: Difratogramas de raios X dos pós calcinados a 900°C por 1 h via SCCS e CS.

[Figure 5: X-ray diffraction patterns of calcined powders at 900°C for 1 h via SCCS and CS.]

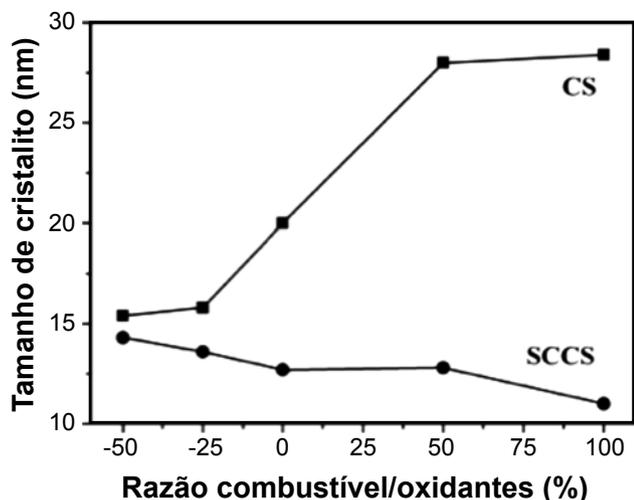


Figura 6: Variação do tamanho de cristalito do espinélio de $MgAl_2O_4$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ em função da quantidade relativa de combustível nas rotas CS e SCCS.

[Figure 6: Variation of the crystallite size of the $MgAl_2O_4$ spinel calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ versus relative amount of fuel in the CS and SCCS routes.]

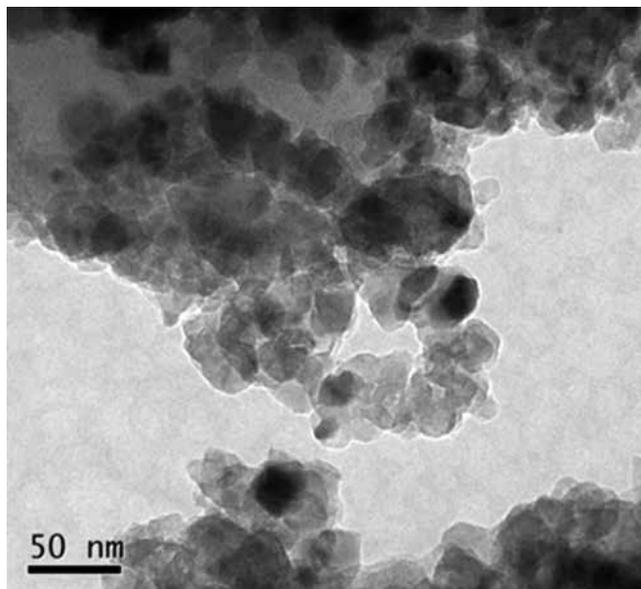


Figura 7: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de pó de espinélio MA calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$, produzido via CS.

[Figure 7: TEM micrograph of the $MgAl_2O_4$ spinel powder calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$, produced via CS.]

de tamanho de cristalito (15,4 nm) foi obtido para a menor quantidade de combustível (-50%), enquanto o maior valor de tamanho de cristalito (28,4 nm) foi obtido para a maior quantidade de combustível (100%, Fig. 6). Assim, esses resultados sugerem a dependência do tamanho de cristalito com a quantidade de combustível disponível na reação, o que está em consonância com o relatado em [18], também investigando a produção de pós via síntese por combustão. Não obstante, a relação do tamanho de partícula com a quantidade de combustível não foi direta, provavelmente em função de duas variáveis atuando em direções opostas:

a temperatura de chama e a quantidade de gás gerado, já que ambas aumentam com o incremento de combustível [15]. Estes dois fatores explicam porque a rota SCCS provavelmente não apresentou variação significativa do tamanho de cristalito (Fig. 6). Portanto, os pós produzidos pelas duas vias apresentam estrutura nanométrica, como indicam as análises de tamanho de cristalito. No entanto, a agregação pode levar à formação de partículas de tamanhos bem maiores (micrométrico), sendo ambas visualizadas na micrografia de MET (Fig. 7).

Na calcinação do espinélio como sintetizado, a energia dada ao sistema, além de queimar a parte orgânica e aumentar a cristalização do espinélio, pode também contribuir ao crescimento de cristalito e/ou à formação de partículas de maior tamanho (agregação), cuja intensidade de ligação pode variar, conforme as condições de reação [19-22]. A rota SCCS é um processo rápido que, em princípio, propiciaria uma menor energia de ligação. No entanto, o fenômeno fundamental de agregação envolvido com os nanocristais pode ser atribuído à elevada energia de superfície em consequência da pureza dos pós formados. Isto faz com que as partículas resultantes se agreguem através de um processo típico de sinterização, isto é, de redução de área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, o qual depende mais da temperatura do que do tempo de exposição [21, 22]. Assim, o tamanho de cristalito e de partículas vai depender principalmente da temperatura de chama, da quantidade de combustível (razão combustível/oxidante, principalmente, para rota CS) e da entalpia da reação, as quais podem variar nas rotas estudadas. Estes fatores podem explicar porque os dois métodos não produzem diferenças significativas de tamanho de cristalito e de partículas.

Outra questão em relação ao tamanho de partícula é a facilidade de pós nanométricos se aglomerarem devido à sua elevada área superficial, já que as forças de atração de van der Waals são significativamente maiores em nanopartículas [21, 23]. Durante o manuseio das amostras para a calcinação e após esta, os materiais podem se aglomerar, tanto na SCCS, quanto em CS. As análises granulométricas por difração a laser dos pós sintetizados indicaram, após a moagem manual e desaglomeração com almofariz e pistilo, um tamanho médio de partículas de $8,21\text{ }\mu\text{m}$ pela rota CS e $13,85\text{ }\mu\text{m}$ pela rota SCCS. A análise da área superficial (BET) dos pós de MA, calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$, apresentou na rota SCCS uma área superficial média de $82,95\text{ m}^2/\text{g}$; já a rota CS apresentou média de $17,47\text{ m}^2/\text{g}$. Assim, pode-se concluir que a primeira apresentou partículas com maior reatividade em relação àquelas formadas via CS. A diferença bastante acentuada de área superficial é explicada pela elevada porosidade dos pós atomizados por SCCS. É possível que os processos de aglomeração influenciem nestes valores, embora a porosidade seja mais relevante, considerado que o fator de aglomeração seja similar entre as duas rotas.

A morfologia das partículas (agregados e aglomerados) do espinélio MA foi analisada no MEV e são apresentadas nas Figs. 8 e 9. Nas imagens por MEV dos pós sintetizados via CS (Fig. 8), observam-se partículas de formatos irregulares,

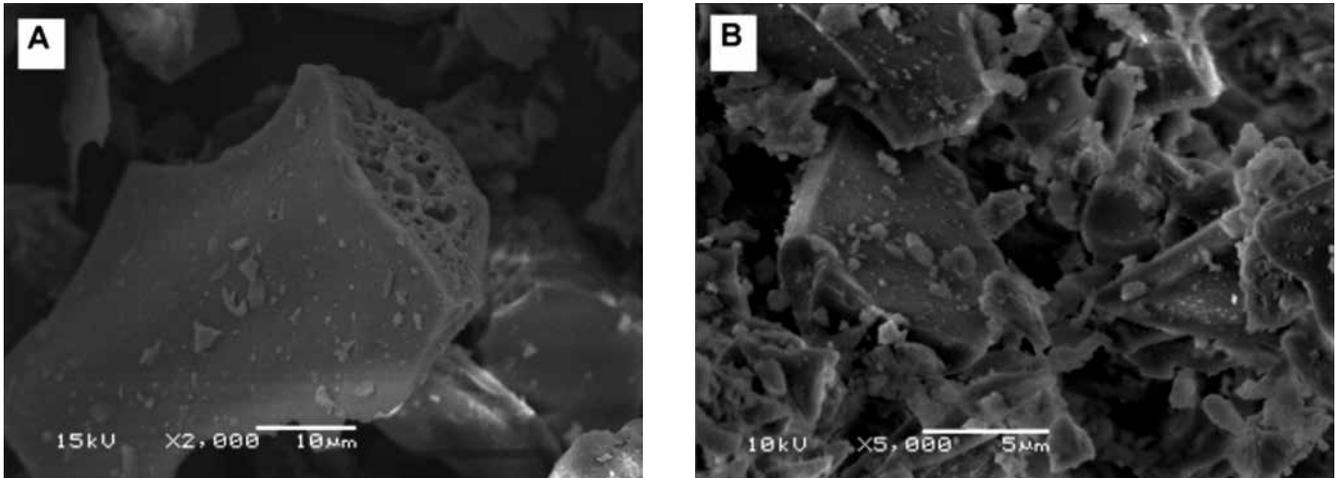


Figura 8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de pós de espinélio MA calcinados a 900 °C, produzidos via CS. [Figure 8: SEM micrographs of the $MgAl_2O_4$ spinel powders calcined at 900 °C, produced via CS.]

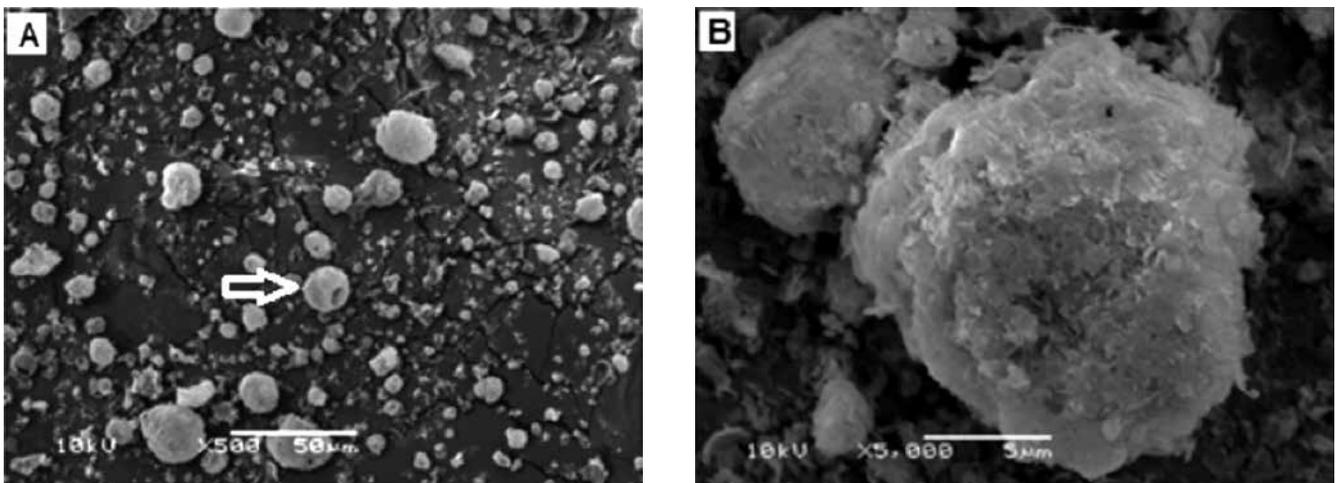


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de pós de espinélio MA calcinados a 900 °C, produzidos via SCCS. [Figure 9: SEM micrographs of the $MgAl_2O_4$ spinel powders calcined at 900 °C, produced via SCCS.]

com uma larga distribuição de tamanhos e presença de poros em algumas partículas. A partícula maior em destaque na Fig. 8a apresenta formato irregular, arestas fraturadas e uma face porosa. Esta possivelmente é uma superfície de fratura em consequência da preparação e/ou manuseio da amostra, não sendo observada em todas as partículas. A exposição dessa face porosa contribui para a elevada área superficial dos pós. A formação dessas características é atribuída à evolução de grande quantidade de gás durante a combustão e reação de alta energia (exotérmica). Na Fig. 8b, nota-se a presença de partículas pequenas (<1 μm) aderidas à superfície das maiores. Pela rota SCCS (Fig. 9), as partículas são principalmente de forma esféricas em variados tamanhos, em consequência da atomização da solução precursora. Na Fig. 9a, observa-se em destaque uma partícula atomizada tipo “rosquinha” (esfera oca), em consequência do rápido resfriamento. Outras partículas mostram um aspecto irregular, provavelmente devido à fratura das partículas pela saída dos gases gerados na reação, ao impacto e choque térmico no sistema coletor. Na Fig. 9b é possível verificar a elevada porosidade das partículas. Este

é um aspecto importante em relação às propriedades dos pós, o qual explica sua elevada área superficial. Salienta-se que essa característica é importante para aplicações como suporte de catalisadores.

CONCLUSÕES

A obtenção do espinélio $MgAl_2O_4$ (MA) nanoestruturado foi possível através das duas vias de combustão em solução analisadas. A rota de síntese contínua (SCCS) apresentou a formação da fase cristalina MA, com fase amorfa preponderante, no material como sintetizado, atingindo uma maior cristalinidade após a calcinação do pó. A rota em batelada (CS) apresentou cristalização somente após o tratamento térmico do pó como sintetizado. A temperatura de calcinação considerada ideal para os pós foi de 900 °C, conforme as análises termogravimétricas e análise dos calcinados por DRX. As duas rotas indicaram tamanhos próximos de diâmetro médio de partículas (8,21 μm pela rota CS e 13,85 μm pela rota SCCS), porém a rota SCCS indicou partículas mais reativas em função da sua área superficial

superior (82,95 m²/g) àquelas formadas via CS (17,47 m²/g). Essa diferença na área superficial é uma consequência direta do processo de atomização e rápida saída dos gases de combustão da sacarose, sendo este efeito intensificado durante a calcinação (SCCS). A análise por MEV do pó SCCS mostra que a morfologia do pó compreende partículas preponderantemente esféricas, de dimensão micrométrica e em grande parte de esferas ocas (tipo 'rosquinha'). Todas as partículas esféricas apresentam elevada porosidade e textura superficial rugosa, o que explica a elevada área superficial. A morfologia do pó via CS constitui de partículas micrométricas e irregulares, além de vazios (poros), observados em uma superfície de fratura. O aparecimento dessa porosidade pode ser decorrente do volume de gases gerados na reação de combustão. As análises por MET confirmaram a agregação das partículas do pó sintetizado, a partir de partículas com morfologia irregular e do tamanho nanométrico dos cristalitos e atestam a pureza dos pós. A análise do tamanho de cristalito (software WinFit aplicado ao DRX) apresentou resultados aproximados para ambas as rotas, diâmetro médio de cristalito de 21,69 nm para CS e 12,90 nm via SCCS, confirmando a dimensão nanométrica dos pós sintetizados por esta técnica (pós nanoestruturados). O processo contínuo é uma forma interessante para a síntese de MA devido à sua maior capacidade de produção, com grande potencial para o *scale up*. No entanto, mais testes devem ser realizados, almejando-se a produção em escala industrial, preferencialmente eliminando-se a etapa de calcinação dos pós como sintetizados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento à pesquisa CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Parmentier, M. Plouet, S. Vilminot, *Mater. Res. Bull.* **33**, 11 (1998) 1717-1724.
- [2] R. Smith, D. Bacorisen, B.P. Uberuaga, K.E. Sickafus, J.A. Ball, R.W. Grimes, *J. Phy.: Condens. Matter* **17** (2005) 875-891.
- [3] G. Baudin, R. Martinez, P. Penav, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 9 (1995) 1857-1862.
- [4] A.L. Heck, S.R. Taffarel, R. Hoffmann, U.L. Portugal Jr., S.L. Jahn, E.L. Foletto, *Cerâmica* **51** (2005) 117-120.
- [5] I. Ganesgh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Saha, Y.R. Mahajan, *Br. Ceram. Trans.* **101** (2002) 247-254.
- [6] M.C. Wilding, "Ceramic and Glass Materials", J.F. Shackelford & R.H. Doremus, Springer (2008) 49-66.
- [7] E.Y. Sako, D.H. Milanez, M.A.L. Brulio, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, *Cerâmica* **56** (2010) 23-27.
- [8] S. Zare, A. Monshi, A. Saidi, *Ceram. Int.* **42**, 5 (2016) 5885-5896.
- [9] J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori, Y. Yajima, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 139-148.
- [10] D. Domanski, G. Urretavizcaya, F.J. Castro, F.C. Gennan, *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 2020-2024.
- [11] S. Angappan, L.J. Berchmans, C.O. Augustin, *Mater. Lett.* **58** (2004) 2283-2289.
- [12] F. Dogan, "Superconductor powder synthesis", Chataqua Summer Workshop, University of Washington (2001).
- [13] J.J. Kingsley, L.R. Pederson, *Mater. Lett.* **18** (1993) 89-96.
- [14] R.D. Purohit, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.* **36** (2001) 2711-2721.
- [15] A.N.C. Lima, "Obtenção e caracterização de espinélio MgAl₂O₄ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução", Diss. Mestrado, PPGE3M, UFRGS (2007).
- [16] D.K. Topolski, "Obtenção de espinélio MgAl₂O₄ nanoestruturado através de síntese contínua por combustão em solução", Diss. Mestrado, PPGE3M, UFRGS (2010).
- [17] S. Zhang, W.E. Lee, in *Refractories Handbook* **9**, Ed. Charles A. Schacht, New York EUA (2004) 215-257.
- [18] B. Alinejad, H. Sarpoolaky, A. Beitollahi, A. Saberi, S. Afshar, *Mater. Res. Bull.* **43** 5 (2008) 1188-1194.
- [19] A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing London (1996) 201-218.
- [20] S.E. Pratsinis, *Prog. Energy Combust. Sci.* **24** (1997) 197-219.
- [21] J.S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, EUA (1994).
- [22] G. Cao, Y. Wang, *Nanostructures and nanomaterials*, World Scientific, 2nd Ed. (2011).
- [23] M. Fan, *Ceramic and glasses, Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, ASM Inter., Mater. Res. Soc. (1991).
(Rec. 25/11/2015, Rev. 22/01/2016, Ac. 26/02/2016)