

## Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ via “sol-gel”

### (*Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel via “sol-gel”*)

A. L. Heck, S. R. Taffarel, R. Hoffmann, U. L. Portugal Jr., S. L. Jahn, E. L. Foletto

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Campus Universitário,  
Camobi, km 9, Santa Maria, RS 97015-190  
jahn@smail.ufsm.br, foletto@smail.ufsm.br

#### Resumo

O espinélio aluminato de magnésio  $MgAl_2O_4$  é um material que apresenta uma combinação de propriedades de grande interesse tecnológico, tais como alto ponto de fusão (2135 °C), alta resistência ao ataque químico e ao choque térmico, baixa constante dielétrica, boas propriedades ópticas e catalíticas. Neste trabalho, sintetizou-se o espinélio  $MgAl_2O_4$  por meio da hidrólise de alcóxidos metálicos de Mg e Al. O precursor formado foi calcinado em temperaturas entre 600 °C e 1100 °C, por 4 h. Da análise por difração de raios X observou-se a formação da fase espinélio em temperaturas acima de 700 °C, e através das análises de microscopia eletrônica de varredura observou-se que as partículas de  $MgAl_2O_4$  apresentam tamanho muito pequeno.

**Palavras-chave:** espinélio,  $MgAl_2O_4$ , síntese.

#### Abstract

The spinel  $MgAl_2O_4$  has a specific combination of desirable properties such as: high melting point (2135 °C), high resistance to chemical attack, good mechanical resistance at room temperature and high temperatures, low dielectric constant, excellent optical properties and good catalytic properties. In this work, the spinel  $MgAl_2O_4$  was synthesized through hydrolysis of metallic alkoxides of Mg and Al. The formed spinel precursor phase was calcined at temperatures between 600 and 1100 °C for 4 h. It was observed through X-ray diffraction the formation of the spinel phase at temperatures above 700 °C, and through microscopy (SEM) it was observed that  $MgAl_2O_4$  particles present very small size.

**Keywords:** spinel,  $MgAl_2O_4$ , synthesis.

## INTRODUÇÃO

O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é  $AB_2O_4$ , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica. O espinélio  $MgAl_2O_4$  possui uma combinação específica de propriedades desejáveis, tais como: alto ponto de fusão (2135 °C), alta resistência ao ataque químico, boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades ópticas, baixa expansão térmica e boas propriedades catalíticas [1-5]. Convencionalmente, espinélio  $MgAl_2O_4$  é preparado pelo processo de reação no estado sólido usando óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) como materiais de partida [6, 7]. Neste processo, a mistura é calcinada a altas temperaturas como 1400-1600 °C. Tem-se feito esforço para sintetizar  $MgAl_2O_4$  a temperaturas menores. Esse objetivo tem sido alcançado pelo uso de processos via síntese química, especialmente co-precipitação química [8] e processos

sol-gel [9, 10], no qual a fase espinélio é formada em temperaturas de 700 °C. Reportou-se que  $MgAl_2O_4$  pode ser formado em temperaturas abaixo de 675 °C quando utilizado o método de co-precipitação via rota envolvendo a desidratação de uma solução de complexos de íons metálicos-trietanolamina [11]. Entretanto, esses processos químicos apresentam desvantagens sobre o método convencional de reação no estado sólido. O método de co-precipitação apresenta a dificuldade no controle de pH, para causar a precipitação dos sólidos, bem como requer a remoção de ânions, que permanecem nos sólidos como impurezas, alterando a sua composição. O método de sol-gel que usa uma mistura de sais de alumínio e de magnésio e, posteriormente, submetidos à pirólise, também apresenta o inconveniente da presença de impurezas nos sólidos.

Neste trabalho são apresentados resultados da preparação de precursores, pelo método sol-gel, através da hidrólise de alcóxidos de alumínio e magnésio, com posterior calcinação em temperaturas na faixa de 600 °C a 1100 °C visando verificar a influência deste parâmetro na pureza da fase espinélio formada, bem como tamanho de seus cristalitos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Esta síntese foi baseada no procedimento desenvolvido na referência [12]. Quantidades não estequiométricas de Al e Mg foram usadas neste trabalho para formar um composto sólido de espinélio, com excesso de Al, com a seguinte fórmula:  $MgO \cdot 1,4Al_2O_3$ .

### Materiais

Isopropóxido de alumínio  $[(CH_3)_2CHO]_3Al$  e etóxido de magnésio  $(C_2H_5O)_2Mg$ , ambos da Aldrich (teor de pureza > 98%) foram usados como materiais de partida.

### Síntese do precursor

Inicialmente foram preparadas soluções 0,2 molar de alcóxidos metálicos utilizando álcoois como solvente. A solução 01 foi preparada dissolvendo 62,8 g de isopropóxido de alumínio (0,308 mols) em 1540 mL de isopropanol e a solução 02 foi preparada dissolvendo-se 12,56 g de etóxido de magnésio (0,110 mols) em 550 mL de metanol. As soluções 01 e 02 foram adicionadas em um becker de 5 litros, aquecidas a temperatura de ebulição do metanol, e sob agitação vigorosa foi adicionado 330 mL de água. A quantidade de água adicionada ao sistema foi 5 vezes superior a estequiométrica para realizar a hidrólise dos alcóxidos, como mostram as reações abaixo:



Após adição da água, o sistema permaneceu sob aquecimento e agitação por um período de 3 h para completar a reação de hidrólise. O produto formado foi separado dos álcoois por filtração e posteriormente seca em estufa a 120 °C por 24 h, resultando ao final em um pó fino.

### Formação da fase espinélio

A mistura de hidróxidos (precursor) seca foi passada em peneira 100 mesh e submetida à calcinação a diferentes temperaturas, em atmosfera oxidante (ar). As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana, postas em forno-muffa, e calcinadas nas temperaturas de 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C, por 4 h.

### Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (Shimadzu modelo XD-7, com radiação Cu-K $\alpha$ ) e por microscopia eletrônica de varredura (JEOL). Para a análise microscópica, cada amostra foi ultrassonicamente dispersada em acetona, e a suspensão resultante foi espalhada sobre a superfície de um porta-amostra metálico. O cálculo do tamanho médio dos cristalitos de espinélio foi determinado utilizando a equação de Scherrer, empregando silício como padrão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são apresentados difratogramas de raios X do precursor e das amostras calcinadas.

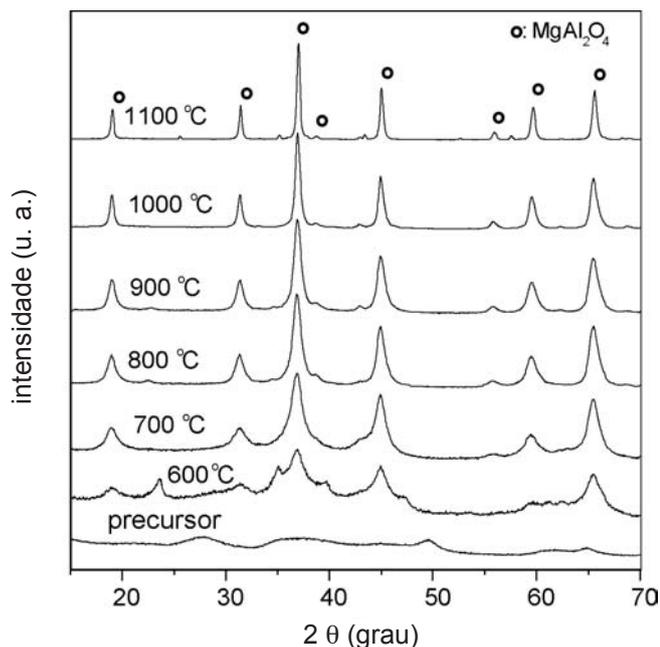


Figura 1: Difratogramas de raios X do precursor e das amostras calcinadas.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of the precursor and the calcined samples.]

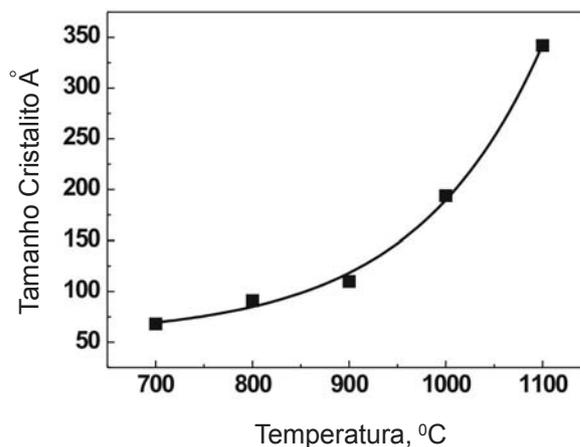


Figura 2: Influência da temperatura de calcinação no tamanho de cristalitos.

[Figure 2: Crystallite size of the spinel powder as a function of the calcination temperature.]

precursor e precursor calcinado em temperaturas na faixa de 600 °C a 1100 °C. Pode-se verificar que o precursor, mistura de hidróxidos de alumínio e magnésio, apresenta-se como um material totalmente amorfo. Após calcinação a 600 °C pode-se verificar a formação da fase espinélio. Porém, o sólido formado também apresenta impurezas relativas, provavelmente, a presença de hidróxidos de alumínio e magnésio não convertidos [3]. Entretanto, calcinações em temperaturas iguais ou superiores a 700 °C promovem a formação da fase espinélio pura. Comparando com dados da literatura, pode-se verificar que este método de preparação permite a formação da fase espinélio pura em temperaturas na ordem de 700 °C, resultados semelhantes ao obtido por outros autores que utilizaram o método sol-gel [9, 10].

Verifica-se também que com o aumento da temperatura ocorre um aumento na intensidade e redução da largura,

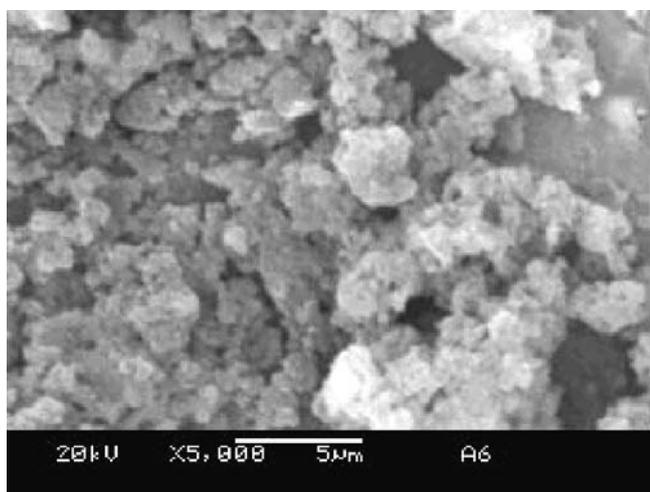


Figura 3: Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do espinélio calcinado a 600 °C. (ampliação 5.000x).

[Figure 3: SEM micrograph of the spinel calcined at 600 °C.]

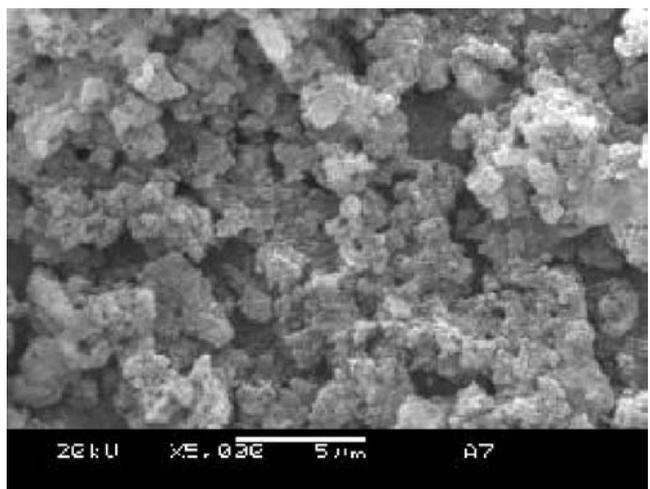


Figura 4: Micrografia de microscopia eletrônica de varredura de espinélio calcinado a 700 °C. (ampliação 5.000x)

[Figure 4: SEM micrograph of the spinel calcined at 700 °C.]

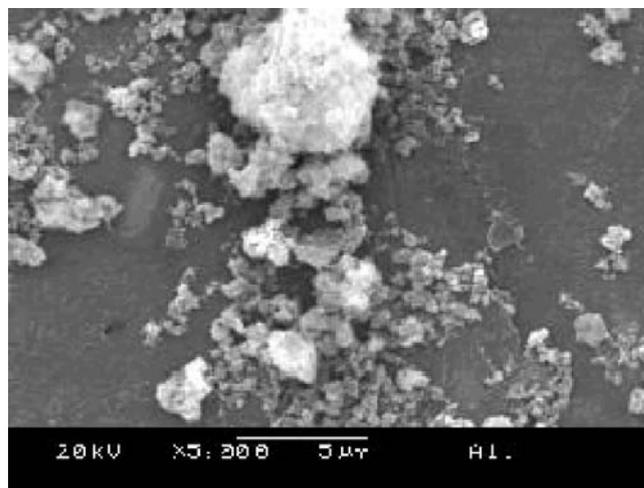


Figura 5: Micrografia de microscopia eletrônica de varredura de espinélio calcinado a 1100 °C. (ampliação 5.000x)

[Figure 5: SEM micrograph of the spinel calcined at 1100 °C.]

a meia altura, dos picos de difração de raios X. Então, para verificar a influência da temperatura de calcinação no tamanho dos cristalitos, utilizou-se a equação de Scherrer. Os resultados são apresentados na Fig. 2 onde se pode verificar que com a elevação da temperatura ocorre um aumento exponencial no tamanho dos cristalitos. Por exemplo, a amostra calcinada a 1100 °C apresenta tamanho de cristalito na ordem de 342 Å, 5 vezes maior que o da amostra calcinada a 700 °C (68 Å).

Nas Figs. 3, 4 e 5 são apresentadas as micrografias dos produtos de calcinação do precursor em temperaturas de 600, 700 e 1100 °C.

Da análise destas micrografias pode-se verificar que o tamanho de partículas é bastante pequeno e com formas irregulares. Porém, pode-se constatar que com o aumento da temperatura ocorre um pequeno aumento no tamanho das partículas, concordando com os resultados de difração de raios X.

## CONCLUSÕES

Pode-se concluir que é possível preparar o espinélio  $MgAl_2O_4$  puro, utilizando o método sol-gel, em temperaturas de calcinação igual ou superior a 700 °C. O tamanho das partículas e dos cristalitos depende diretamente da temperatura de calcinação.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a FAPERGS pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] T. W. Dung, L. R. Ping, A. M. Azad, Magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel produced via self-heat-sustained

(SHS) technique, *Mater. Res. Bull.* **36** (2001) 1417-1430.

[2] F. Saito, W. Kim, Effect of grinding on synthesis of  $MgAl_2O_4$  spinel from a powder mixture of  $Mg(OH)_2$  and  $Al(OH)_3$ , *Powder Technol.* **113** (1999) 109-113.

[3] Y. Yajima, J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee, T. Mori, A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel  $MgAl_2O_4$  powder, *Ceram. Int.* **27** (2000) 481-489.

[4] E. F. Aglietti, A. D. Mazzoni, M. A. Sainz, A. Caballero, Formation and sintering of spinel ( $MgAl_2O_4$ ) in reducing atmospheres, *Mater. Chem. Phys.* **78** (2002) 30-37.

[5] J. Dohrup, C. J. H. Jacobsen, C. Olsen, "Process for catalytical steam reforming of a hydrocarbon feedstock," European Patent Application, n°. 1013603 A1 (1999) pp. 1-7.

[6] W. Bakkar, J. G. Lindsay, Reactive magnesia spinel, preparation and properties, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **46** (1967) 1094-1097.

[7] H. Huang, L. B. Kong and J. Ma,  $MgAl_2O_4$  spinel phase

derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process, *Mater. Lett.* **56** (2002) 238-243.

[8] R. J. Bratton, Co-precipitates yielding  $MgAl_2O_4$  spinel powders, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **48** (1969) 759-762.

[9] D. Walker, E. H. Walker Jr., J. W. Owens, M. Etienne, The novel low temperature synthesis of nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel using 'gel' precursors, *Mater. Lett.* **37** (2002) 1041-1050.

[10] T. Shiono, K. Shiono, K. Miyamoto, G. Pezzotti, Synthesis and characterization of  $MgAl_2O_4$  spinel powder from a heterogeneous alkoxide solution containing fine MgO powder, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 235-237.

[11] V. Montouillout, D. Massiot, A. Douy, J. P. Coutures, Characterization of  $MgAl_2O_4$  precursor powders prepared by aqueous route, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 3299-3304.

[12] M. Matsui, T. Takahashi, Method for producing spinel fine powders, United States Patent n. 4542112 (1985) pp. 1-6. (*Rec.* 20/10/2004, *Rev.* 04/04/2005, *Ac.* 08/04/2005)