

Quentin JACQUET

Síntese de espinélio MgAl₂O₄ por precipitação e Nebulização

São Paulo

2014

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Quentin Jacquet

**Síntese de espinélio $MgAl_2O_4$ por precipitação e
Nebulização**

Trabalho de formatura apresentado
à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo

Departamento de engenharia
metalúrgica e materiais.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2014

Nome: Quentin Jacquet

Título: Síntese de espinélio $MgAl_2O_4$ por precipitação ou nebulização

Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Aprovado em 25/11/2014 :

Banca examinadora

Prof. Dr. Douglas Gouvêa Instituição: Escola Politécnica da USP

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Prof. Dr. Eliana Navarro Muccillo Instituição : IPEN

Julgamento: Assinatura:

Joice Miagava Instituição: Escola Politécnica da USP

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Resumo

O espinélio MgAl₂O₄ apresenta ótimas propriedades para aplicações em vidros militares blindados. De fato, tem alta resistência à fratura, alta temperatura de fusão, boa resistência química e é transparente quando totalmente densificado. Diminuir o tamanho dos grãos permite aumentar a tenacidade do espinélio e então aumentar a resistência ao impacto. O objetivo desse trabalho é sintetizar, caracterizar e comparar nanocristais de espinélio sintetizados via dois processos diferentes, a precipitação e a nebulização. Os dois póss nanoestruturados foram obtidos sendo que a grande diferença entre eles está na estrutura dos aglomerados: os aglomerados do pó de nebulização eram esféricos enquanto os do pó de precipitação não tinham geometrias particulares. O processo de precipitação tem um rendimento muito mais alto do que o de nebulização, mas esse último é muito mais simples e contínuo. No final, o processo de nebulização é provavelmente o mais interessante mesmo que necessite de algum trabalho de ajuste dos parâmetros até chegar ao pó adequado para a fabricação de nano-cerâmicas cristalinas e transparentes.

Palavras-chave: Síntese, Materiais cerâmicos, Coprecipitação, Nebulização.

Abstract

The MgAl₂O₄ spinel has great mechanical, thermal and optical proprieties for military armored ceramic applications. It has been found that reducing grain size increases the material tenacity and impact resistance. The aim of this work is to synthesize, characterize and compare spinel powder produced by two different processes: precipitation and ultrasonic spray pyrolysis. The main difference between the two powders synthesized is the agglomerate morphology: ultrasonic spray pyrolysis powder agglomerates present spherical shape while precipitation powder agglomerates do not have any specific geometry. The processes though are quite different. The precipitation process has a higher productivity while the ultrasonic spray pyrolysis is easy to implement and continuous. It has been concluded that the ultrasonic spray pyrolysis is more interesting for our purpose even if adjusting parameters in order to synthesize the appropriate powder to obtain a nanometric and transparent spinel ceramic is necessary.

Keywords: Synthesis, Ceramic Materials, Coprecipitation, Spray Pyrolysis.

Lista de figuras

Figura 1: Diagrama de fase do MgO/Al ₂ O ₃	14
Figura 2: Algumas propriedades do espinélio [1].....	15
Figura 3: Mecanismo de Wagner para formação do espinélio por reação em fase solida	16
Figura 4: Diagrama de solubilidade do Al ³⁺ calculado por o programa Medusa a 25°C	17
Figura 5: Diagrama de solubilidade do Mg ²⁺ calculado por o programa Medusa a 25°C	18
Figura 6: Esquema de um processo de nebulização	20
Figura 7: Esquema do electrospray	21
Figura 8: Esquema das malhas vibrantes	22
Figura 9: Esquema dos mecanismos envolvidos na síntese par nebulização [2]	23
Figura 10: comportamento do sistema com dois compostos, a esquerda, e um só, a direita. [2]	25
Figura 11 : esquema dos métodos de síntese por precipitação.....	29
Figura 12: Esquema do equipamento completo de síntese por nebulização.....	30
Figura 13 : esquema do funcionamento da máquina de DRIFT	31
Figura 14: Difratograma dos pos sintetizados por precipitação	35
Figura 15 : Espectros DRIFT dos pos sintetizados por precipitação	37
Figura 16: Espectros de transmissao de infravermelho dos pós sintetizados por precipitação	37
Figura 17 : Imagem mev Es do pos sintetizado por precipitação, método 2, 800°C.	38
Figura 18 : Imagem MEV, eletrons secundarios, da superficie de um aglomerado no pó sintetizado pelo método 2, 800°C	39
Figura 19 : IMAGEM MEV, ES, de um aglomerado do pó sintetizado pelo método 2, 1000°C	40
Figura 20 : Curva do volume especifico de intrusão de mercurio em função do diametro do poros para o pó do método 2, 800°C.	41

Figura 21: Diafratograma do pó sintetizado por nebulização com as condições : T=1100°C, fluxo = 9, $[Al^{3+}] = 0,1M$.	43
Figura 22 : Espectro DRIFT de absorção de infravermelho do pó sintetizado por nebulização e precipitação.	44
Figura 23 : espectro de transmissão de infravermelho dos pos feitos por nebulização e precipitação	45
Figura 24 : Imagem MEV, ES, dos algomerados formado pelo processo de nebulização	46
Figura 25 : Imagem MEV, ES, do pó sintetizado por nebulização.....	47
Figura 26: Imagem MEV, ES, do pó sintetizado por nebulização. A mostra foi preparada dispersando o pó no éanol e gotejando a dispersão na fita de carbono	48
Figura 27: Imagem MEV, ES, do pó sintetizado por nebulização. A mostra foi preparada colocando o pó seco na fita de carbono.....	49
Figura 28 : Curva do volume específico dos poros da amostra em função do diametro dos poros para o pó sintetizado por nebulização	50
Figura 29 : Difratograma de tres pó sintetizado por nebulização com diferentes temperaturas. Outros paramêtros, fluxo = 5, $[Al^{3+}] = 0,05M$.	51
Figura 30 : Diafratograma de 4 pós sintetizados por nebulização com fluxos diferentes, T = 1200°C.....	52

Lista de tabela

Tabela 1: Comparação entre algumas sínteses por precipitação.	19
Tabela 2: Análise química realizada por FRX dos pós preparados por precipitação	34
Tabela 3: Análise química realizada por FRX do pó preparado por nebulização com as condições: T=1100°C, fluxo = 9, [Al ³⁺] = 0,1M.	42
Tabela 4: Distribuição de tamanho dos aglomerados de pó sintetizado por nebulização com nas mesmas condições. Amostra 1, o piezoeletroco é protegido. Amostra 2, o piezoeletroco não é mais protegido.....	53
Tabela 5: Comparação das propriedades dos produtos sintetizado por nebulização ou precipitação	53
Tabela 6: Comparação das características dos processos de síntese por precipitação e nebulização	54

Índice

I. Introdução	12
II Revisão bibliográfica	12
2.1 O espinélio.....	12
2.1.1 Cristalografia	12
2.1.2 Diagrama de fases	13
2.1.3 Propriedades.....	15
2.2. Sínteses e sinterização do espinélio.....	16
2.2.1 Síntese	16
2.2.2 Sinterização	26
III Objetivos	26
3.1 Objetivos específicos da precipitação	26
3.2 Objetivos específicos da nebulização	27
IV. Materiais e Métodos	28
4.1 Materiais e equipamentos utilizados	28
4.1.1 Materiais.....	28
4.1.2 Equipamentos utilizados.....	28
4.2 Processos	28
4.2.1 Síntese por precipitação.....	28
4.2.2 Síntese par nebulização	29
4.3 Métodos de análise utilizados.	30
4.3.1 Absorção de infra Vermelho.	30
4.3.2 Difração de Raio-X	32
4.3.3 Difração laser para avaliação da granulometria.....	32
4.3.4 Composição química por fluorescência de raios X.	32
4.3.5 Porosimetria de Mercúrio.....	33

V. Resultados e discussão	33
5.1 Pó feitos por precipitação.....	33
5.1.1 Composição química por fluorescência.....	33
5.1.2 Analise das fases por difração de raio X.....	34
5.1.3 Espectros de absorção de Infra Vermelho.....	35
5.1.4 Observação no Microscópio eletrónico de Varredura (MEV)	37
5.1.5 Porosidade de pastilhas do material.....	40
5.2 Pó por nebulização	41
5.2.1 Caracterização do pó padrão	42
5.2.2 Análise do sistema e da influênciados parâmetros.....	51
IV Conclusão	53
VII Bibliografia	55

I. Introdução

O presente trabalho faz parte do projeto do Prof. Douglas Gouvêa em parceria com o Prof. Ricardo Castro. O objetivo é produzir vidros cerâmicos transparentes de espinélio $MgAl_2O_4$, de alta resistência mecânica para aplicações militares, com uma estrutura de grãos nanométrica a mais fina possível utilizando aditivos. De fato, o espinélio de magnésio apresenta uma combinação de propriedades interessantes para essa aplicação. Possui alta dureza (16GPa), alta resistência mecânica em baixa ou alta temperatura (a 25°C, 135-216MPa; a 1300°C, 120-205MPa), alta temperatura de fusão (2135°C), baixo coeficiente de expansão térmica ($9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 30 e 1400°C) e portanto uma alta resistência ao choque térmico, e uma boa resistência química. Além disso, se for totalmente densificado, é transparente nas regiões da luz visível é entre 3-5 μm no IR [1]. Portanto, é um material ideal para aplicações nas tecnologias de tanques [3].

Atualmente esses materiais já possuem uma estrutura nanométrica, porém o objetivo do projeto é de obter uma estrutura mais fina visando a aumentar a tenacidade [4]. A redução do tamanho dos grãos será realizada devido à segregação de aditivos nos contornos dos grãos impedindo assim o crescimento. O estudo das segregações e das suas causas é um dos focos teóricos do projeto.

O presente trabalho de formatura se foca sobre a síntese das partículas de espinélio por precipitação e nebulização. O método de precipitação foi escolhido porque envolve baixo custo e a possibilidade de grandes quantidades, enquanto a nebulização permite um controle muito fino da composição e aglomerados esféricos, ideais para a compactação e a sinterização. O objetivo do trabalho é de sintetizar e estudar os espinélios obtidos pelos dois métodos, além da influência dos parâmetros e das variáveis sobre cada um desses processos.

II Revisão bibliográfica

2.1 O espinélio

2.1.1 Cristalografia

O termo espinélio designa uma estrutura cristalina composta de dois cations metálicos. Os espinélios são cristais que apresentam a fórmula química seguinte:

AB_2X_4 . A eletronegatividade do composto deve ser respeitada, portanto, a seguinte equação:

$$QA + 2 * QB + 4 * QX = 0 \quad (1)$$

Onde frequentemente X é o oxigênio. Portanto, nesse caso, as cargas permitidas são ($QA = 2$; $QB = 3$) ou ($QA = 4$; $QB = 2$). Isso permite identificar dois tipos de espinélio; o 2-3 e o 4-2.

O espinélio pertence ao grupo de simetria $F\bar{3}dm$, cuja cela unitária possui 32 anions. Os cations são localizados nos sítios tetraédricos ou octaédricos da estrutura. O espinélio é chamado normal perfeito quando a repartição dos cations nos sítios é a seguinte: $(A)[B_2]O_4$ onde () e [] designam os sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente. Na realidade, os cations têm uma repartição que varia entre esses dois casos: $(A)[B_2]O_4$ e $(B)[AB]O_4$. A última distribuição é a repartição inversa perfeita. Para caracterizar um espinélio, é definido um grau de inversão X que varia entre 0, quando a estrutura é perfeita normal, e 1, quando ela é perfeita inversa. Portanto no caso do espinélio estudado nesse trabalho, a fórmula geral é $(Mg_{1-x}Al_x)[Mg_xAl_{2-x}]O_4$.

Para completar a caracterização da estrutura espinélio é importante mencionar o parâmetro oxigénio, u que é a distância da posição do oxigênio no espinélio comparada à posição desses oxigénios numa estrutura C.F.C. Quanto maior for u, maior são os sítios tetraédricos e menor são os octaédricos. O parâmetro de oxigénio depende do processamento do espinélio [5].

2.1.2 Diagrama de fases

Na figura 1 é apresentado o diagrama de fases da alumina com o óxido de magnésio [1]. Em baixa temperatura e condições estequiométricas, forma-se o espinélio. É possível verificar no gráfico que, em baixa temperatura, nem a alumina nem o óxido de magnésio são solúveis no espinélio, ou seja, os processos de síntese precisam de uma grande precisão para formar o espinélio puro. A segunda observação que

pode ser feita é que não existe transformação de fase no espinélio, fato este importante no que diz a respeito à sinterização.

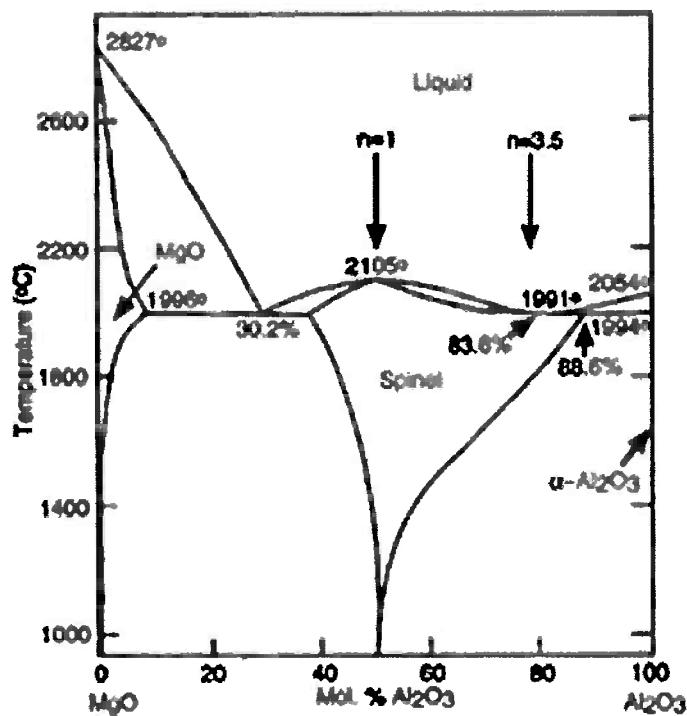


Figura 1: Diagrama de fase do MgO/Al₂O₃

2.1.3 Propriedades

Property	Value						
Density/g cm ⁻³	3.58						
Hardness, Knoop (100 gm)/kg mm ⁻²	1398						
Specific heat (at 20°C)cal g ⁻¹ K ⁻¹	0.21						
Poisson's ration	0.26						
Melting point	2135°C						
Strength at 25°C	4-point bending 103 MPa	Biaxial 172 MPa	Tension 110 MPa	Compression 2.69 GPa	Elastic modulus 273 GPa	Bulk modulus 192 GPa	Shear modulus 110 GPa
Coefficient of thermal expansion/ $\times 10^{-6}$ K ⁻¹			At 25–200°C 5.6	At 25–500°C 7.3	At 25–1000°C 7.9		
Dielectric strength/kV mm ⁻¹	1.27 mm thick 490		580				
Resistivity/Ω cm	At 25°C $>10^{14}$		At 300°C 5×10^{14}	At 500°C 2×10^{14}	At 700°C 4×10^{14}		
Thermal conductivity/W m ⁻¹ K ⁻¹	At 25°C 24.7		At 100°C 14.8	At 1200°C 5.4			
Dielectric properties			1 kHz 8.2	1 MHz 8.2	9.3 GHz 8.3		
Refractive index at different wavelengths λ	0.49 μm 1.736		0.59 μm 1.727	0.66 μm 1.724	1.0 μm 1.704	2.0 μm 1.702	3.0 μm 1.698
						4.0 μm 1.685	5.0 μm 1.659

Figura 2: Algumas propriedades do espinélio [1]

Algumas propriedades chaves do espinélio MgAl₂O₄ são apresentadas na figura 2. O espinélio de magnésio possui uma combinação de propriedades interessantes dentre as quais destaca-se alta dureza (16GPa), alta resistência mecânica em baixa ou alta temperatura (25°C: 135 - 216MPa; 1300°C: 120-205 MPa), alta temperatura de fusão (2135°C), baixo coeficiente de expansão (9×10^{-6} °C⁻¹ entre 30 e 1400°C), portanto uma alta resistência ao choque térmico. Também apresenta boa resistência química e ele reage com SiO₂ só depois de 1750°C, com o MgO e CaO depois de 2000°C e Al₂O₃ depois de 1925°C. Além disso, se ele for totalmente densificado, ele é transparente nas regiões da luz visível é entre 3-5μm do infravermelho.

Portanto este material tem várias aplicações, como catalisador devido a sua resistência química, cerâmicas transparentes para aplicação na blindagem de baixo peso e armamento militar. Dopado com elementos de transição, é também usado para fazer lasers. Além disso, devido à sua baixa condutividade térmica e elevada temperatura de fusão, o espinélio é também utilizado como refratário [1].

2.2. Sínteses e sinterização do espinélio.

2.2.1 Síntese

Existem vários métodos de síntese do espinélio. Nesse trabalho são apresentados dois processos diferentes: a síntese por precipitação e por nebulização. Todas essas sínteses permitem formar óxidos que depois vão formar o espinélio via síntese por fase sólida.

2.2.1.1 Síntese por fase sólida

Nessa seção é apresentado o mecanismo de síntese de espinélio a partir dos óxidos de magnésio e alumínio. O método consiste em juntar os pós de óxidos e de realizar tratamentos térmicos de formação do espinélio. O tratamento térmico clássico ocorre em uma temperatura de 1500°C. Um mecanismo de formação do espinélio foi desenvolvido pelo Wagner e é apresentado na figura 3 [1].

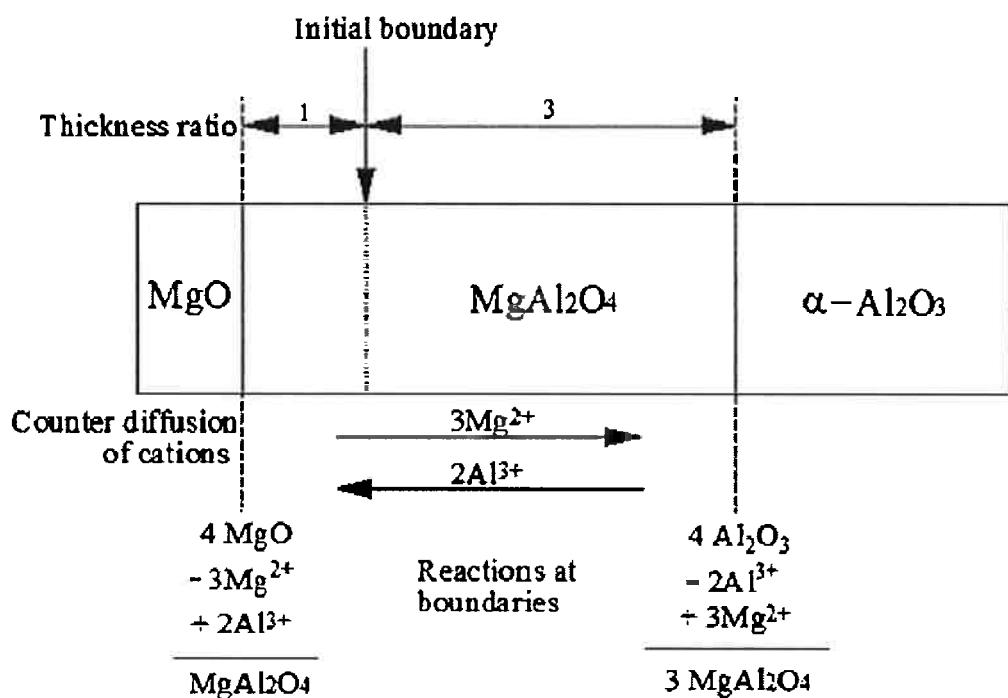


Figura 3: Mecanismo de Wagner para formação do espinélio por reação em fase sólida [1]

O Wagner sugeriu que este mecanismo seja baseado apenas na difusão dos cátions na interface entre os dois óxidos, formando o espinélio. Para manter a eletronegatividade do espinélio, 3Mg^{2+} difundem-se para o lado da alumina e 2Al^{3+} para o lado do óxido de magnésio. Dessa forma, a proporção da espessura da camada de espinélio nos dois lados, chamado R, é igual a 3 [1]. No entanto, valores mais altos são observados. Um dos mecanismos que pode explicar essa

aumentação é a pressão de gás de MgO, pois ela é alta a elevadas temperaturas resultando na provável formação de espinélio no contato entre o gás e a superfície de Al₂O₃.

2.2.1.2 Síntese por precipitação

Na síntese por precipitação, os precursores são produzidos por precipitação de hidróxidos variando-se o pH e depois calcinados para formar o espinélio. A precipitação dos hidróxidos depende do pH da solução, e acertar o pH para que os iôns precipitam totalmente pode ser as vezes bastante complicado. Em nosso caso, os iôns são Al³⁺ e Mg²⁺. Os diagramas de solubilidade em função do pH são apresentados nas figuras 4 e 5, respectivamente:

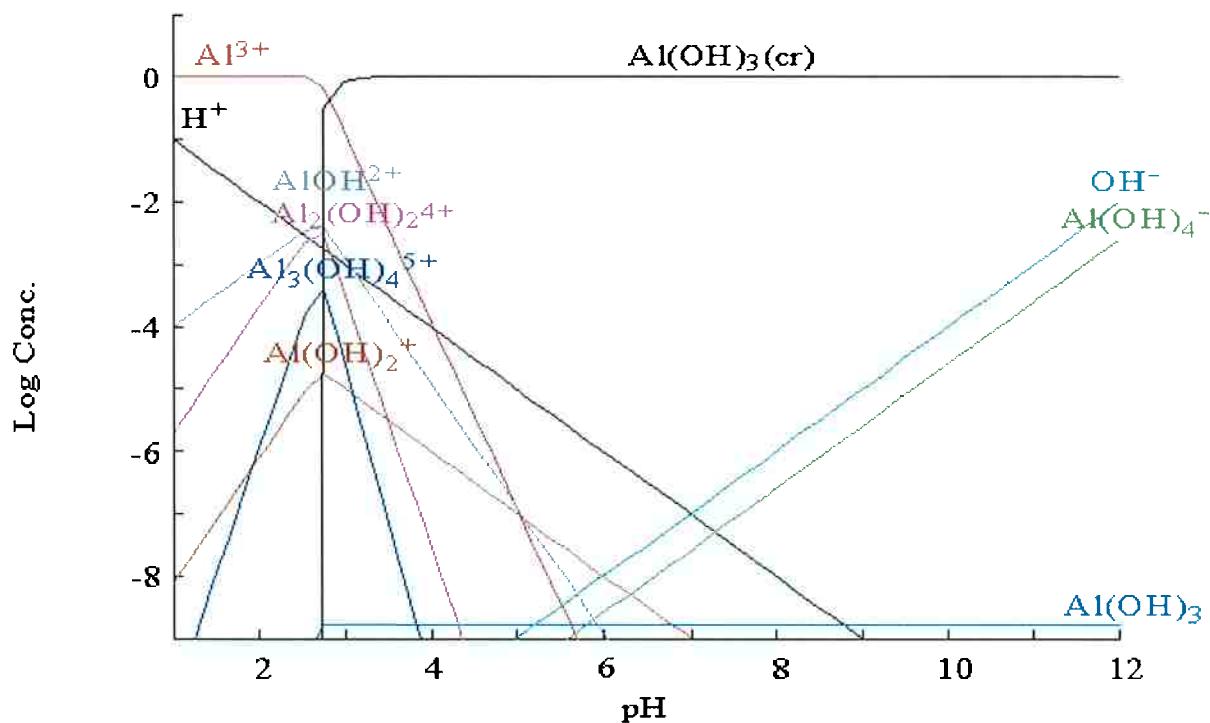


Figura 4: Diagrama de solubilidade do Al³⁺ calculado por o programa Medusa a 25°C

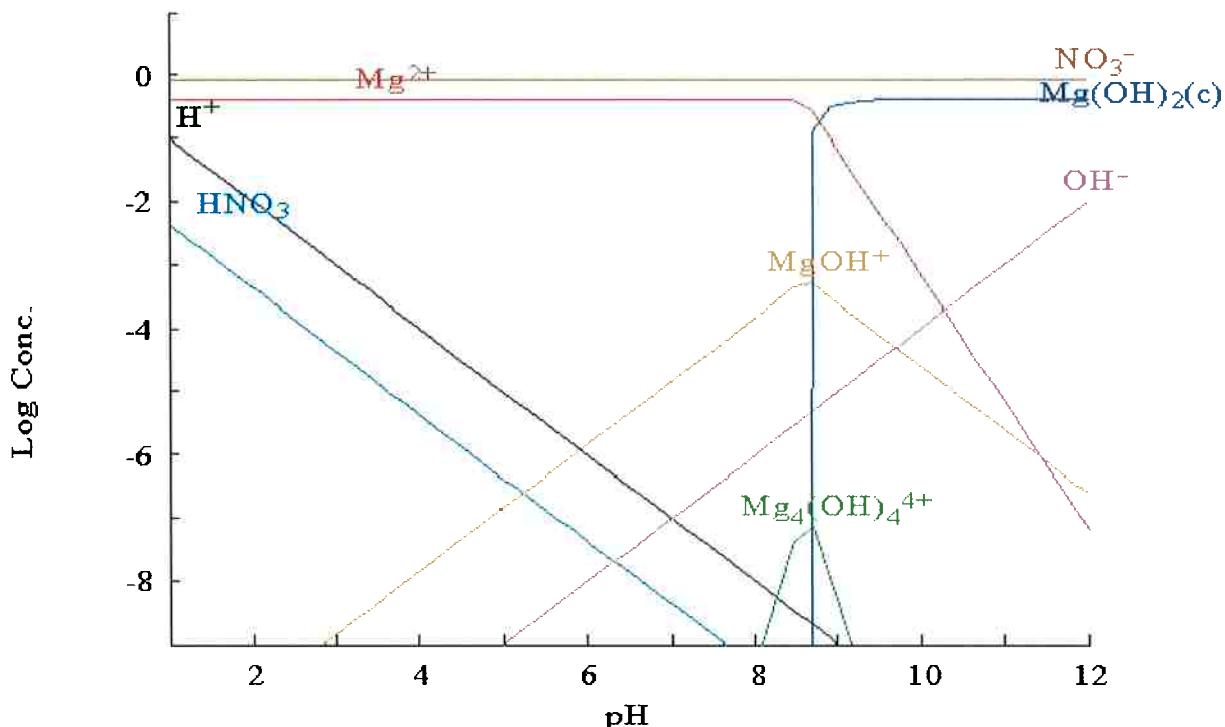


Figura 5: Diagrama de solubilidade do Mg^{2+} calculado por o programa Medusa a 25°C

Pode-se observar que o hidróxido de alumínio precipita desde o pH 3, em pH 10-11, começa se solubilizar de novo na forma do $Al(OH)^{4-}$. Ao contrário, o hidróxido de Mg precipita a partir do pH 8,7 e fica nesse estado até pH muito básico. Portanto para poder formar os dois hidróxidos a faixa de pH ótima fica entre 9,5 e 10. Além, de conseguir precipitar os dois hidróxidos, a precipitação deles tem que ser estequiométrica. Portanto a síntese por precipitação desse sistema precisa de muito controle. Além disso, se um aditivo é colocado na solução, será ainda mais complicado de conseguir precipitar os três hidróxidos. Essas condições limitam a escolha dos aditivos utilizáveis com esse processo de síntese.

Na literatura são relatadas várias precipitações a partir de nitratos, cloretos, sulfetos, óxidos com diferentes condições de precipitação como temperatura, base utilizada, pH, agitação. As calcinações têm temperaturas que variam entre 800-1200°C. Na tabela 1 seguintes, são comparados resultados de alguns artigos [6] [7] [8] [9].

Tabela 1: Comparação entre algumas sínteses por precipitação.

Referencia	[6]	[7]	[8]	[9]
Reagentes	Nitratos + NH ₄ (CO ₃ H)	Nitratos, cloreto e óxidos + NH ₄ OH	Cloreto	Nitratos + NH ₄ (CO ₃ H)
Processo	Adição gota a gota dos nitratos no carbonato de amónio, pH=11, T= 50°C; t=24h	Mistura simples dos reagentes, pH= 10, t =24 h;	Precipitação com NH ₃ entre pH 9,5 - 10,5. 80°C, 1H	Adição gota a gota dos nitratos no carbonato de amónio, pH=11, T= 50°C; t=24h
Produtos formados antes da calcinação	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃) (OH)16.4H ₂ O], [NH ₄ Al(OH)2C O3.H ₂ O]	Não foi estudado	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃) (OH) 16.4H ₂ O], [NH ₄ Al(OH)2C O3.H ₂ O]
Calcinação	O espinélio se forma a partir de 800°C.	800°C para cloreto e nitrato, 1200°C para óxido	600°C têm espinélio e (MgO). A 1000°C tem espinélio só	950°C o espinélio é predominante. 1100°C só tem espinélio.
Tamanho do pó calcinado	Varia entre 20- 100nm para temperatura entre 900- 1300°C	20nm para cloreto e nitrato para 1200°C	20-60nm para 1000°C	Não tem informação
Formas dos precipitados	Alongados	Mais ou menos quadrado	Mais ou menos quadrado	Não tem informação

Pode-se verificar na tabela que os contra ions são importantes na síntese pois formam precursores diferentes. Os precursores vão determinar o tamanho e as propriedades de superfície dos óxidos formados durante a calcinação. Isso impacta a síntese por fase sólida e, portanto, o tamanho dos cristais de espinélio formados. Pode-se ver também que apesar do tamanho das partículas não serem muito diferentes de uma síntese para a outra, as formas das partículas são diferentes.

Além de formar espinélio de boa transparência, a síntese por precipitação tem como vantagens permitir a síntese em grandes quantidades, com baixo custo dos reagentes e possibilidade de rendimentos bastante altos. Contudo, é difícil de se controlar a estequiometria e de se adicionar aditivos

2.2.1.3 Síntese por Nebulização

PRINCÍPIO

O princípio da síntese por nebulização, chamada em inglês *spray pyrolysis*, é a decomposição térmica de um aerossol, produzido por uma nebulizadora, num fluxo de gás de arraste. A vantagem dessa técnica é que ela permite produzir partículas micrométricas ou inferiores, esféricas, com um alto controle da composição via um processo contínuo. Na figura 6 é apresentado um processo típico de síntese por nebulização [10] [11].

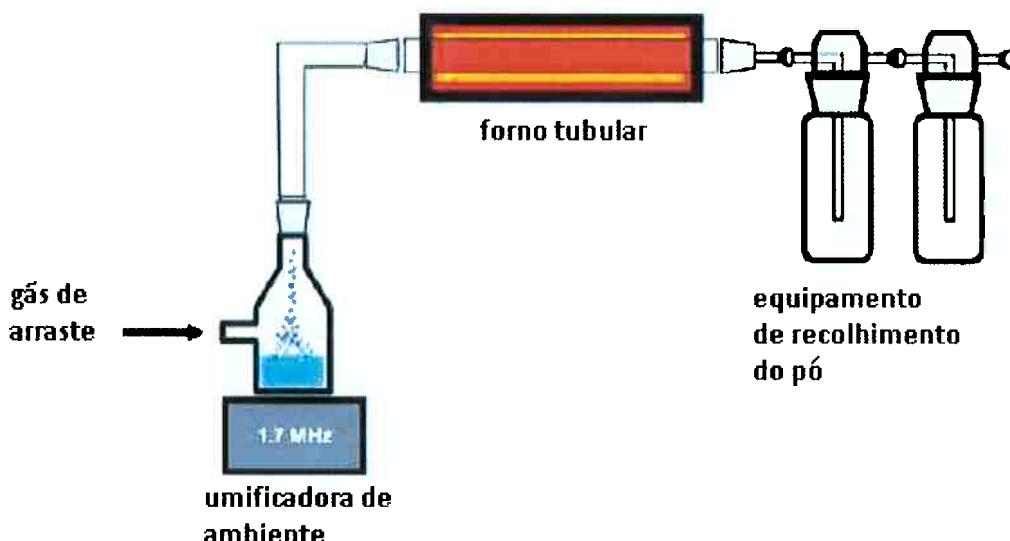


Figura 6: Esquema de um processo de nebulização

FORMAÇÃO DO AEROSSOL

A formação do aerossol pode ser feita por diferentes técnicas: eletrospray, malhas vibrantes ou ultrassons.

O electrospray é uma técnica que envolve campo elétricos para formar aerossol. O campo está aplicado entre um capilar de metal e um outro eletródo permitindo curvar o menisco do líquido dentro do capilar formando o cone de Taylor. Esse menisco produz um jato de solução no ápex dele que se decompõe em gotas. Essa técnica permite obter um aerossol composto de gota extremamente finas, sub-micrônicas. Na figura 7 é apresentado um esquema do funcionamento do eletrospray.

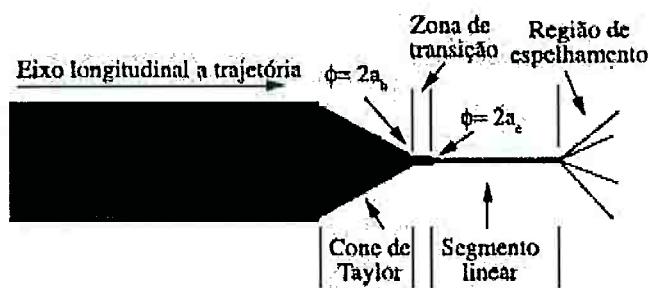


Figura 7: Esquema do electrospray

As malhas vibrantes são redes que vibram deixando passar por cada furo uma gota de um tamanho proporcional ao seu tamanho. Esse método permite de obter uma distribuição de tamanho bastante estreita. A figura 8 apresenta um esquema dessas malhas vibrantes

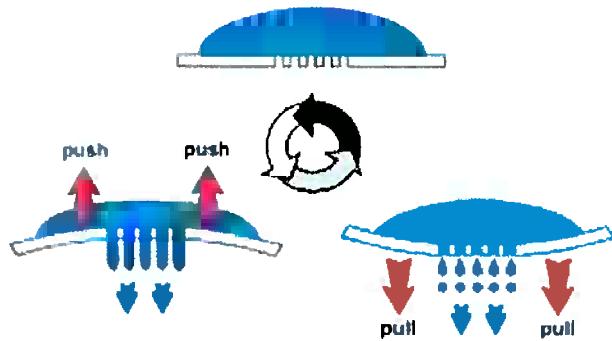


Figura 8: Esquema das malhas vibrantes

O princípio da nebulização por ultrassons é de produzir um aerossol por vibração de um piezelétrico. Ele cria ondas capilares na solução cuja intensidade ou frequência são bastante altas, permitindo que as partes de cima das oscilações se separam formando gotas. Como o comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência, maior a frequência, menor as partículas criadas. O Lang criou um modelo permitindo avaliar o diâmetro das gotas com a frequência e outros parâmetros da solução [11].

$$D = 0,34 \sqrt[3]{\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2}} \quad (2)$$

γ sendo a tensão superficial na solução, ρ a densidade da solução e f a frequência.

Esse tipo de equipamento é interessante, pois permite formar gotas de um tamanho razoavelmente pequeno com um custo energético baixo. Além disso existe equipamentos de nebulização por ultrassons muito baratos.

MECANISMO DE SÍNTESE

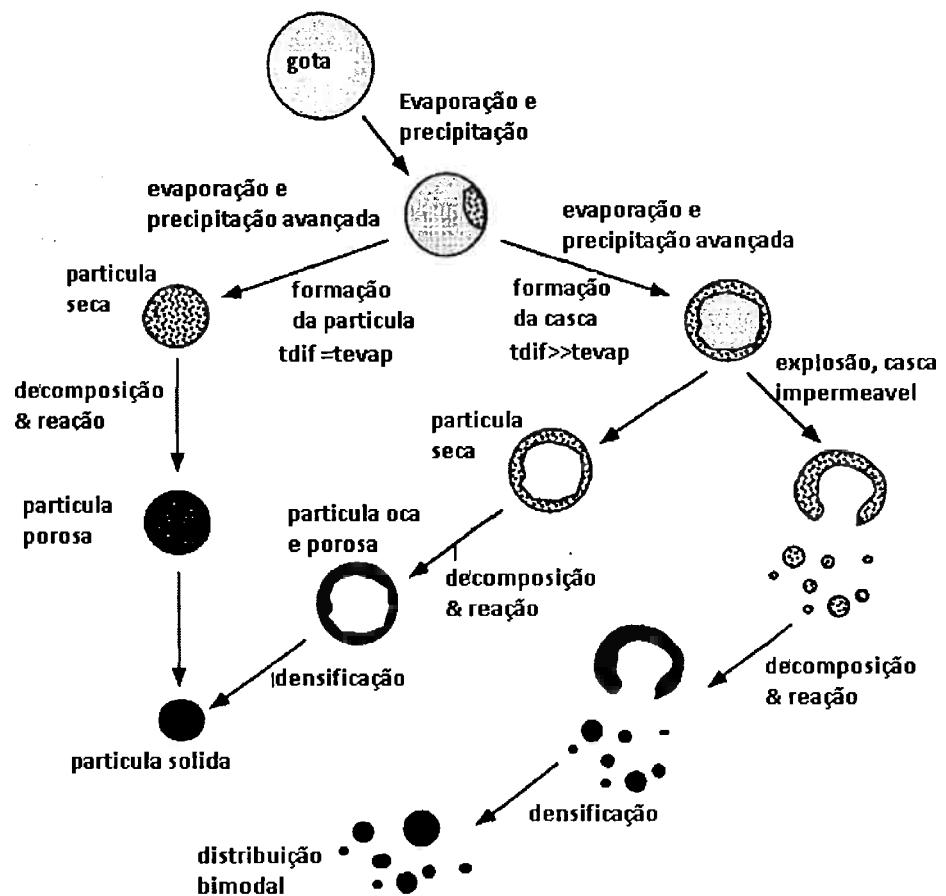


Figura 9: Esquema dos mecanismos envolvidos na síntese par nebulização [2]

O mecanismo de síntese por nebulização, apresentado na figura 9, envolve a geração de gotas, seguida da evaporação do solvente, difusão do soluto na gota, precipitação, decomposição e densificação [2]. De fato, as gotas são criadas pelo equipamento de nebulização e levado até um forno pelo gás de arraste. Esse gás possui relevância em relação aos produtos finais, uma vez que quando desejada a formação de metais, deve-se utilizar um gás inerte será utilizado com condições redutoras. No forno, o solvente irá secar. Dependendo dos parâmetros do sistema, os solutos vão poder se difundir dentro da gota, formando uma partícula no final. Se não houver tempo suficiente para a difusão, a concentração de íons na superfície vai ultrapassar a limite de solubilidade do composto é o produto vai precipitar na periferia da gota, formando uma casca. Nesse caso, existem duas opções; caso a casca não seja permeável aos gases, irá explodir devido à pressão interna, ou caso seja permeável, então irá formar uma partícula oca.

Os parâmetros que controlam a formação da casca superficial são numerosos. Alta solubilidade dos compostos na solução, grande tempo de evaporação, gotas pequenas, concentração da solução baixa e grande tempo de permanência são condições que permitem limitar a formação dela.

Após a secagem ou ao mesmo tempo, acontece as etapas de decomposição e reação. Os compostos orgânicos presentes na solução vão se decompor em gás e os produtos vão reagir entre si formando o produto desejado. Esses dois mecanismos vão criar poros na partícula. Por causa desses poros, pode acontecer densificação por sinterização se as condições do forno foram adequadas.

LIMITAÇÃO DO SISTEMA

Esse processo de síntese funciona muito bem para um composto único, ou seja, a solução contém apenas uma espécie química precipitando. No caso de síntese com vários componentes, a escolha dos precursores de síntese torna-se um assunto crucial. Na figura 10, pode se ver uma comparação entre os comportamentos da síntese com um composto e a síntese com vários compostos. De fato, no sistema com vários componentes, pode aparecer uma ordem de precipitação dependendo da solubilidade e do poder da difusão dos compostos. Portanto, depois da secagem total irá sobrar uma mistura de fases dos compostos precipitados. Depois da reação, devido à não homogeneidade, é provável que os precipitados não reagem juntos formando um sistema multifásico. Todavia, se a energia dada ao sistema for muito grande, é possível que por meio da difusão e reação, as fases se homogeneizam [2].

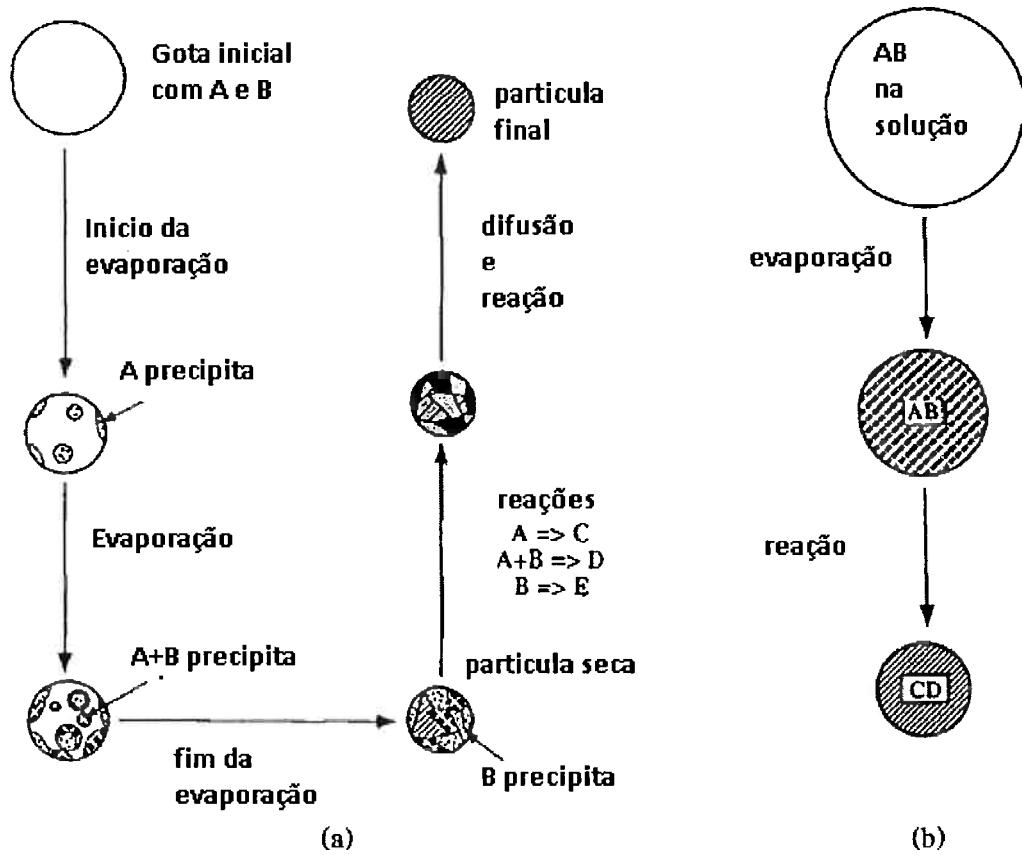


Figura 10: comportamento do sistema com dois compostos, a esquerda, e um só, a direita. [2]

A síntese de espinélio $MgAl_2O_4$ já foi realizada por essa técnica [13]. Consegiu-se obter produto esférico esperado mas houveram problemas de contaminação com MgO . E muito provável que essa contaminação seja devida à diferença na cinética de precipitação dos compostos.

A síntese por nebulização permite formar partículas com geometria esférica, o que pode ser de um grande interesse para sinterização, pois a compactação é facilitada. Além disso, o processo é contínuo, bastante simples e possui poucos parâmetros. Porém, como neste sistema existem dois componentes, talvez seja necessário encontrar um precursor que permita juntar o alumínio e magnésio nas proporções estequiométricas do espinélio.

2.2.2 Sinterização

A sinterização desse material é difícil por causa da expansão de volume de 8% observada na reação entre os óxidos Al_2O_3 e MgO para formação do espinélio. Para aplicação em refratário, tem um primeiro tratamento térmico de síntese do espinélio numa temperatura em cima de 1500°C. Depois o espinélio é triturado e sofre um novo tratamento térmico de sinterização acima de 1900°C [1]. Esses dois tratamentos aumentam bastante o custo de produção do espinélio, reduzindo a sua utilização no mercado. No caso das cerâmicas transparentes, o processo é ainda mais difícil. De fato, ele foi descoberto só em 1961, e ainda é um assunto muito discutido na literatura por causa da péssima qualidade do espinélio produzido. O espinélio apresentava muita dispersão de luz provavelmente por causa dos gradientes de densidade, das diferentes superfícies dentro do material, como por exemplo, os contornos de grãos [1]. Para reduzir esses problemas são, por enquanto, utilizados dois métodos:

- Uma sinterização sob pressão HP “hot pressing”, e depois HIP, “hot isostatic pressing”.
- Uma sinterização nas condições normais para depois realizar HIP até atingir a transparência.

Os dois métodos, tem problema de impurezas que danificam a transparência particularmente os sulfetos e cloretos que provêm das soluções de preparação dos óxidos de alumínio e magnésio. Além disso, a sinterização depende também da morfologia dos pós utilizados. Portanto, para realizar um espinélio transparente a etapa de síntese do espinélio é crítica [1].

III Objetivos

O objetivo desse trabalho foi de sintetizar e caracterizar pós de espinélio com grãos nanométricos pelos métodos de precipitação e nebulização.

3.1 Objetivos específicos da precipitação

Na síntese por precipitação, acertar a composição dos íons no precursor é um grande desafio. Para conseguir isso, o pH de precipitação deve ser escolhido

adequadamente, mas também o processo deve permitir que esse pH seja controlado e mantido. Portanto esse é um primeiro objetivo do processo de precipitação.

Para reduzir o tamanho de grãos na síntese é possível tentar controlar o tamanho dos precursores formados. A variação do pH e a agitação são parâmetros que têm efeito sobre o tamanho do precursor, uma vez que é possível que com uma grande agitação e um pH ajustado desde o início da reação, a energia fornecida para o sistema seja suficiente para formar vários pontos de nucleação e portanto pouco crescimento de grãos. Um outro parâmetro é a adição progressiva dos cátions, pois se tiver poucos cátions em solução, haverá ainda menos chances que ocorra crescimento de partículas. Na calcinação dos precursores, o parâmetro importante é a temperatura, pois se for muito alta, os grãos irão crescer, e se ela for muito baixa os óxidos não irão totalmente reagir ou o espinélio poderá apresentar uma grande desordem.

Portanto, para o causo da precipitação, é necessário encontrar um processo de síntese e uma temperatura de calcinação que permitem sintetizar um pó que cumpra os requisitos do projeto. Claramente, para cumprir essa tarefa, a caracterização do material formado será imprescindível.

3.2 Objetivos específicos da nebulização

O sistema de nebulização disponível no laboratório encontra-se em sua primeira fase de teste. Portanto, o objetivo foi estudar a influência dos parâmetros básicos para poder entender os efeitos sobre o pó e sintetizar um pó que tenha as características adequadas. Os parâmetros estudados foram:

- A concentração da solução nebulizada.
- O Fluxo de aerossol. Sendo esse parâmetro pertencente ao sistema de nebulização. O aumento do fluxo permite criar mais gotas, provavelmente aumentando a frequência e, portanto, reduzindo o tamanho das gotas. Varia de 1 a 9.
- A temperatura do forno, a qual, junto com o tempo de residência, influenciam a cristalização do espinélio, o tamanho dos grãos formados e os tempos característicos de difusão e evaporação.

IV. Materiais e Métodos

4.1 Materiais e equipamentos utilizados

4.1.1 Materiais

A síntese foi realizada com reagentes na forma de carbonato e nitrato, pois espinélio feitos com cloretos e sulfetos não são transparente depois de sinterização devido à contaminações desses anions. A base utilizada foi o hidróxido de amónio. Portanto os produtos utilizados foram os seguintes:

- Nitrato de magnésio, P.A., Mg (NO₃)₂, 6H₂O
- Carbonato de magnésio, P.A., MgCO₃.
- Nitrato de alumínio hidratado, P.A., Al (NO₃)₃, 9H₂O
- Ácido nítrico, P.A., HNO₃
- Hidróxido de amónio, P.A., NH₃OH

4.1.2 Equipamentos utilizados

O equipamento de nebulização é um umificador de ambiente comercial BRITANIA de 5L. Foi utilizado também um forno tubular com apenas uma zona de temperatura.

4.2 Processos

4.2.1 Síntese por precipitação.

Duas sínteses diferentes foram testadas de acordo com os seguintes métodos:

- Método 1: Uma solução de Al³⁺ de concentração 1,5M foi feita dissolvendo o nitrato de alumínio em água acidificada com ácido nítrico. Uma solução de Mg²⁺ de concentração 1,5M foi feita dissolvendo o carbonato de magnésio em ácido nítrico. As duas soluções foram misturadas em alta agitação. A base, hidróxido de amônia, pura foi colocada na mistura de uma vez com quantidade tal que o pH chegasse até 9,5. O gel foi misturado 15 minutos e depois colocado para secar.

- Método 2: Uma solução de Al³⁺ e Mg²⁺ de concentração [Al³⁺] = 0,75M e [Mg²⁺] = 0,37M foi feita dissolvendo o nitrato de alumínio e o nitrato de magnésio em água acidificada com ácido nítrico. Uma solução de amônia 3,5M foi preparada, resultando num pH igual a 11,5, a qual foi colocada num Becker. Sob agitação a

solução de íons de alumínio e magnésio foi adicionada gota a gota na solução de amônia. Depois a primeira gota, o pH caiu até 11, e diminui regularmente até 10. Depois desse ponto, o pH foi estabilizado a 10 com adições de amônia. Depois da adição total da solução de íons, a mistura foi deixado agitando 41 horas. O gel obtido foi filtrado e lavado com água basificada com amônia. O resíduo foi colocado para secar.

A figura 11 apresenta esquemas dos dois métodos.

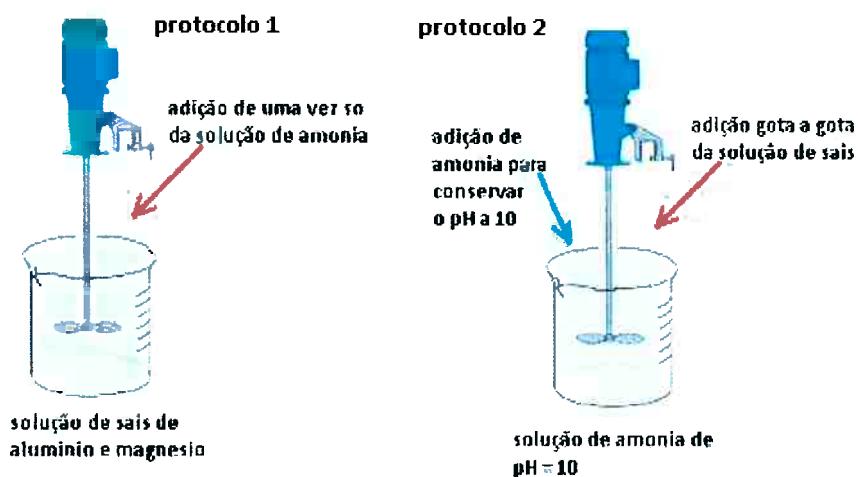


Figura 11 : esquema dos métodos de síntese por precipitação

4.2.2 Síntese par nebulização

Duas soluções bases de nitratos de alumínio e de magnésio, respectivamente, foram feitas e a concentração delas medidas por ICP. Uma de Al^{3+} de concentração $[\text{Al}^{3+}] = 1,12\text{M}$, e uma outra de Mg^{2+} , de concentração $[\text{Mg}^{2+}] = 0,55\text{M}$. Essas soluções foram utilizadas para preparar todas as outras soluções utilizadas para a síntese por nebulização. O procedimento do processo de síntese por nebulização é o seguinte:

A solução desejada é preparada por diluição das soluções bases. Após essa etapa é colocada dentro do equipamento de nebulização. Esse equipamento é ligado a um forno tubular com um bico que introduz as gotas formadas diretamente dentro do forno já aquecido à temperatura desejada. No final do forno foi adaptado um tubo de vidro reto que permite recuperar o pó. A recuperação é possível uma vez que o pó sobe com o ar quente e fica na parte superior do tubo. No final do tubo foi colocado um filtro de papel que permite a absorção dos vapores ácidos produzidos. Um esquema do equipamento é apresentado figura 12.

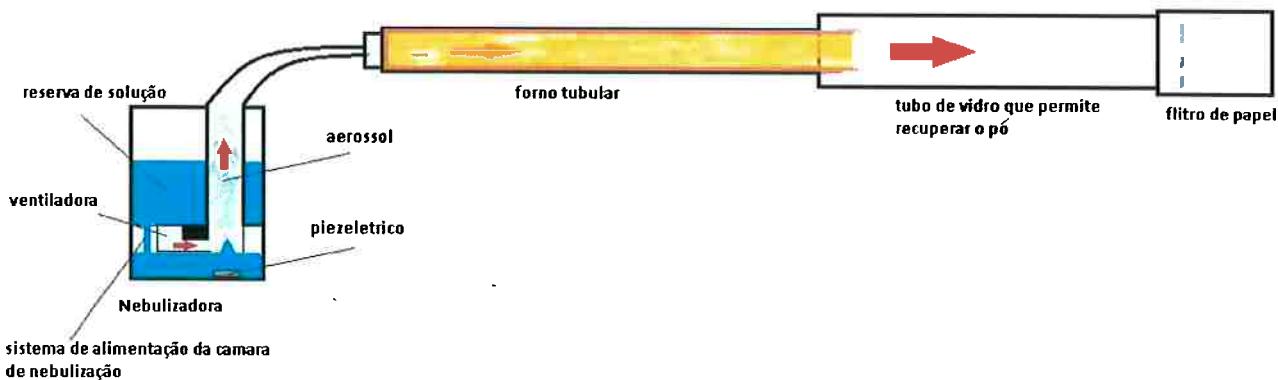


Figura 12: Esquema do equipamento completo de síntese por nebulização

Para o estudo dos parâmetros, vários pós foram sintetizados pelo processo de nebulização. Cada parâmetro identificado na parte dos objetivos foi variado conservando os outros fixos nas condições padrões: $T = 1200^{\circ}\text{C}$, Fluxo = 5 e $[\text{Al}^{3+}] = 0.05\text{M}$. A variação dos parâmetros foi a seguinte:

- As concentrações em Al^{3+} foram 0.01M, 0.05M, 0.1M e 0.5M.
- Os valores do fluxo testados foram 5 e 9.
- As temperaturas testadas foram 1000°C , 1100°C , 1200°C .

4.3 Métodos de análise utilizados.

4.3.1 Absorção de infra Vermelho.

4.3.1.1 DRIFT

O DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared-Fourier Transform) é um método de análise de superfície por absorção de infravermelho. Um esquema do dispositivo foi feito na figura 13.

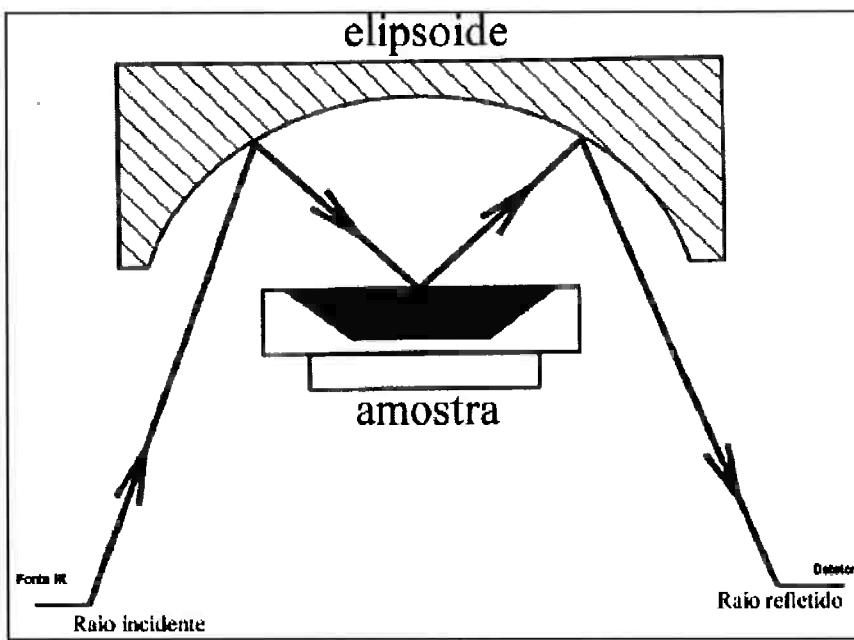


Figura 13 : esquema do funcionamento da máquina de DRIFT

Esse método permite visualizar emissões características das moléculas absorvidas na superfície do pó analisado. Pois essas moléculas recebem a radiação infravermelha e absorvem radiações que vão se traduzir por vibrações das ligações químicas do composto. A absorção de energia por causa das vibrações acontece apenas quando a energia recebida é igual a uma diferença entre os níveis de energia vibracional de uma ligação. Portanto é possível analisar qual ligação interagiu e determinar quais os comprimentos de ondas tiveram sua intensidade diminuída.

Os resultados desse método são apresentados na forma de uma espetro que mostra a absorção em função do número de onda.

4.3.1.2 Transmissão

As análises de absorção de infravermelho por transmissão foram realizadas sobre uma amostra sólida utilizando uma pastilha de KBr. O produto é misturado com KBr e prensado para formar a pastilha. O KBr permite formar uma matriz adequada a manipulação do material e oferece um meio de diluição para que os raios de infravermelho possam atravessar a amostra. O KBr está utilizado porque ele é

transparente ao infravermelho. O espectro de transmissão obtido permite observar as vibrações associadas à rede cristalina do material mais intensamente.

4.3.2 Difração de Raio-X

A difração de raio X permite reconhecer uma rede cristalina, devido à identificação dos parâmetros de malha. O princípio desse método é o seguinte: a amostra é irradiada com raios X sendo o comprimento de onda semelhante às distâncias interreticulares de um cristal. A onda eletromagnética vai sofrer difração nos planos cristalinos quando:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3)$$

onde n é uma constante inteira, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o meio ângulo entre a fonte de raio X e o detector. Utilizando esta lei, sabendo-se o comprimento de onda e o ângulo, pode-se calcular a distância interplanar. Além disso, a intensidade da onda difratada permite calcular os fatores de estrutura da rede, ou seja, determinar os parâmetros da rede cristalina, mas também estimar os tamanhos dos grãos, se estes forem suficientemente pequenos, ou estimar as tensões na rede.

4.3.3 Difração laser para avaliação da granulometria

A medição do tamanho das partículas foi feita por granulometria laser. A partícula é colocada em suspensão num meio líquido. Um laser atravessa o meio e vai se difratar sobre as partículas. O ângulo de difração é medido e seu valor permite calcular tamanho de partícula. Os ângulos pequenos correspondem a partículas grandes enquanto os grandes a partículas pequenas. Geralmente, partículas de tamanho entre 0,02 e 2000 μm podem ser medidas. Esse método é uma técnica não destrutiva interessante para caracterizar o tamanho da partículas ou o tamanho do aglomerado formado num determinado meio.

4.3.4 Composição química por fluorescência de raios X.

Essa análise permite detectar os elementos presentes numa amostra e também as suas quantidades. Um raio X com frequência variável é dirigido sobre a amostra. Essa irradiação tem uma energia suficiente para excitar e extraír os elétrons que ficam nos níveis de energia mais baixos. Depois da irradiação os elétrons vão sofrer

transições para preencher o nível de baixa energia deixado vazio. Essas transições emitem fotons que são recebidos pelos detetores. A energia do foton é característica do átomo emissor e, portanto, é possível identificar os átomos presentes na amostra. Esse método é semi-quantitativo pois a intensidade da luz recebida pelos átomos durante a fluorescência pode ser ligado à quantidade desse átomo. Contudo, quando se utiliza padrões, a técnica permite análises quantitativas.

4.3.5 Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica que permite medir a porosidade, a densidade aparente e do esqueleto, a distribuição dos poros, uma estimativa do tamanho medio e a superfície específica de uma amostra. O princípio da técnica é medir o volume de intrusão de mercúrio dentro da amostra em função da pressão. Cada pressão corresponde a um tamanho de poros estimado com a fórmula seguinte:

$$D = \frac{-4\gamma \cos(\theta)}{P} \quad (4)$$

onde D é o diâmetro de um poro cilíndrico, γ é a tensão superficial, θ é o angulo de contato e P é a pressão [14].

As densidades são determinadas com o peso da amostra, o volume de calibração do penetrômetro e do volume de intrusão. A superfície específica é determinada com a integração da curva de volume dos poros em função da pressão.

V. Resultados e discussão

5.1 Pó feitos por precipitação.

Nessa seção são apresentados os resultados das análises sobre os pós sintetizados por precipitação pelos métodos 1 e 2. No caso do método 2, o efeito da temperatura sobre o produto será analisado.

5.1.1 Composição química por fluorescência.

A pureza dos pós sintetizados foi analisada e os resultados são apresentados na tabela 2.

Pode-se observar que nos dois casos, os pós são bastante puros. A única fonte de impureza é de Ca no pó feito pelo método 1. Essa impureza origina-se no carbonato de magnésio o qual apresenta cálcio na sua composição.

Nos dois casos, as composições são ligeiramente fora da estequiometria. No caso do método 2, a falta de alumínio pode provir da lavagem do gel. Pois, o pH podia ter sido básico demais, dissolvendo uma parte do alumínio precipitado. Essas diferenças também podem ser devidas aos dévios da técnica utilizada uma vez que as medidas foram feitas sem padrão.

Tabela 2: Análise química realizada por FRX dos pós preparados por precipitação

Espécie	% Molar do óxido, pó do método 1	% Molar do óxido, pó do método 2
Na ₂ O	0.1	0.2
MgO	47.3	50.1
Al ₂ O ₃	50.9	48.1
Si ₂ O ₃	0.4	0.3
CaO	1.1	0.1

5.1.2 Analise das fases por difração de raio X.

A figura 14 apresenta os difratogramas de um pó sintetizado pelo método 1, calcinado a 800°C e de dois pós do método 2, um calcinado a 800°C e o outro a 1000°C. Os índices de Miller dos planos da estrutura de espinélio foram encontrados na bibliografia [13]. Nos pós, a fase principal é o espinélio, embora o pó sintetizado pelo método 1 contenha também óxido de magnésio. Segundo os resultados da composição química, o pó feito pelo método 1 apresentavam um excesso de alumina. Portanto é surpreendente de observar resíduos de MgO. Nesse caso, se houve MgO residual provavelmente também haja resíduos de alumina. O problema é que é muito difícil verificar a presencia de alumina porque os picos da alumina e do espinélio são extramente próximos. Comparando os pós do método 2, pode-se observar a influência da temperatura sobre a cristalinidade do produto. No caso do

pó calcinado a 1000°C, os picos são muito mais finos e intensos. Isso é provavelmente ligado ao aumento do tamanho dos grãos.

Comparando os pós produzidos pelos métodos 1 e 2, ambos calcinados a 800°C, pode ser observado que a reação de formação total do espinélio acontece a temperatura menor para o método 2 no qual não há formação de MgO.

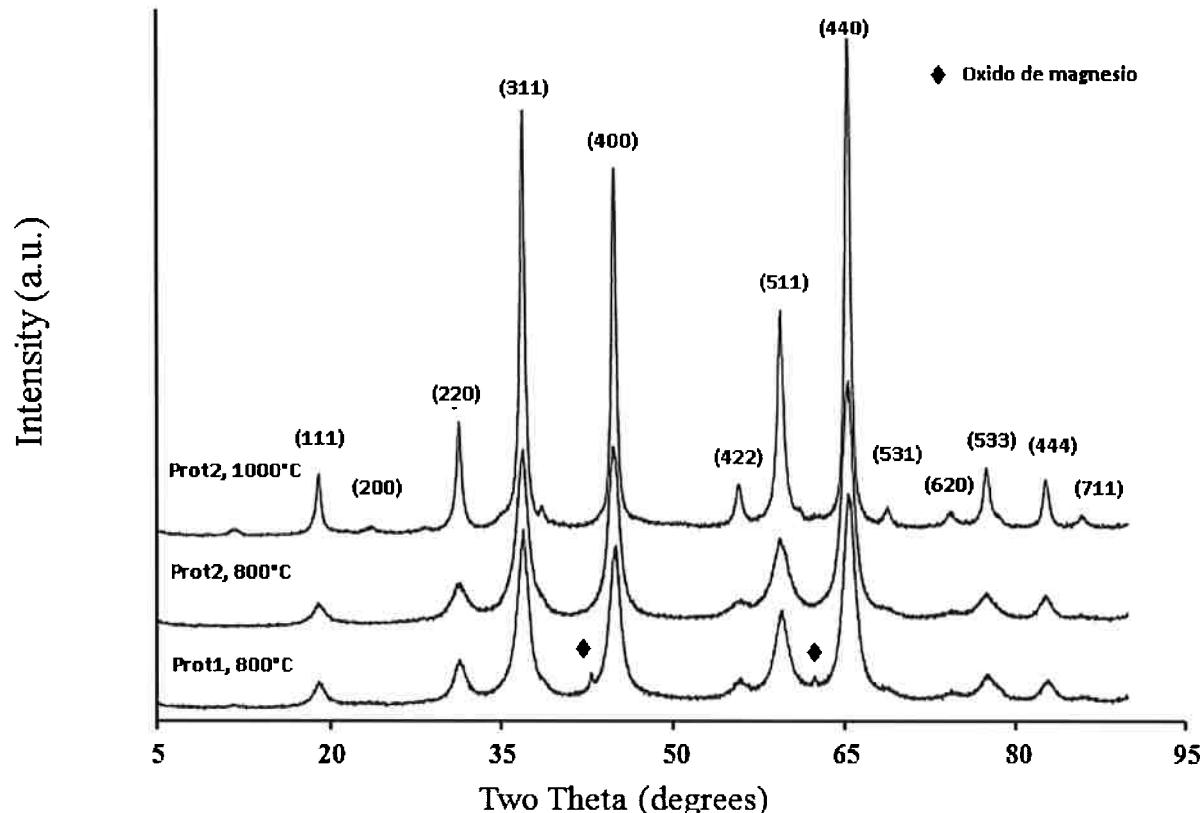


Figura 14: Difratograma dos pos sintetizados por precipitação

5.1.3 Espectros de absorção de Infra Vermelho.

5.1.3.1 DRIFT

Os espectros de pós sintetizados por precipitação são comparados na figura 15. Pode-se ver que eles apresentam basicamente os mesmos picos. O primeiro pico alargado entre 3700cm^{-1} e 3200cm^{-1} corresponde ao alongamento das ligações O-H da água absorvida na superfície do material. Quando observa-se esses picos, frequentemente é presente também um pico perto de 1650cm^{-1} , que corresponde à energia de flexão da molécula de água absorvida na superfície (bending). Na região

entre 1550 e 1300 cm^{-1} , pode se observar as maiores diferenças entre os espectros. Os pós do método 1 e 2, calcinados a 800°C têm dois picos: um em 1500 cm^{-1} e o outro em 1400 cm^{-1} . O pó calcinado a 1000°C possui dois picos muito próximos a 1360 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} . O pico de 1400 cm^{-1} é provavelmente o mesmo para todos e é a absorção dos nitratos [18]. O pico de 1360 cm^{-1} pode ser devido a estiramento de carbonato absorvido na superfície, pois ela foi observada em 1390 cm^{-1} em amostras de alumina pura [15][16]. Mas esse pico sendo muito perto de 1400 cm^{-1} ele poderia também ser devido à vibração deslocada do nitrato por causa de propriedades de superfície diferentes no pó calcinado a 1000°C. Os picos apresentados pelos pós na região de 1000 cm^{-1} , são provavelmente devidos a vibração de Al-O-H [17]. Por fim, o espectro do pó calcinado a 1000°C, apresenta um picos fracos na região de 2900 cm^{-1} , é provável que seja os picos do etanol de lavagem do equipamento de infravermelho um vez que essa região é característica das vibrações C-H.

Essa análise permite concluir que o método de precipitação não muda as espécies absorvidas na superfície. Porém a temperatura de calcinação tem uma influência grande nas vibrações observadas, e, portanto, na natureza das ligações superficiais. Isso pode ser devido a compostos absorvidos diferentes ou arranjo cristalino do espinélio diferente na superfície em função da temperatura.

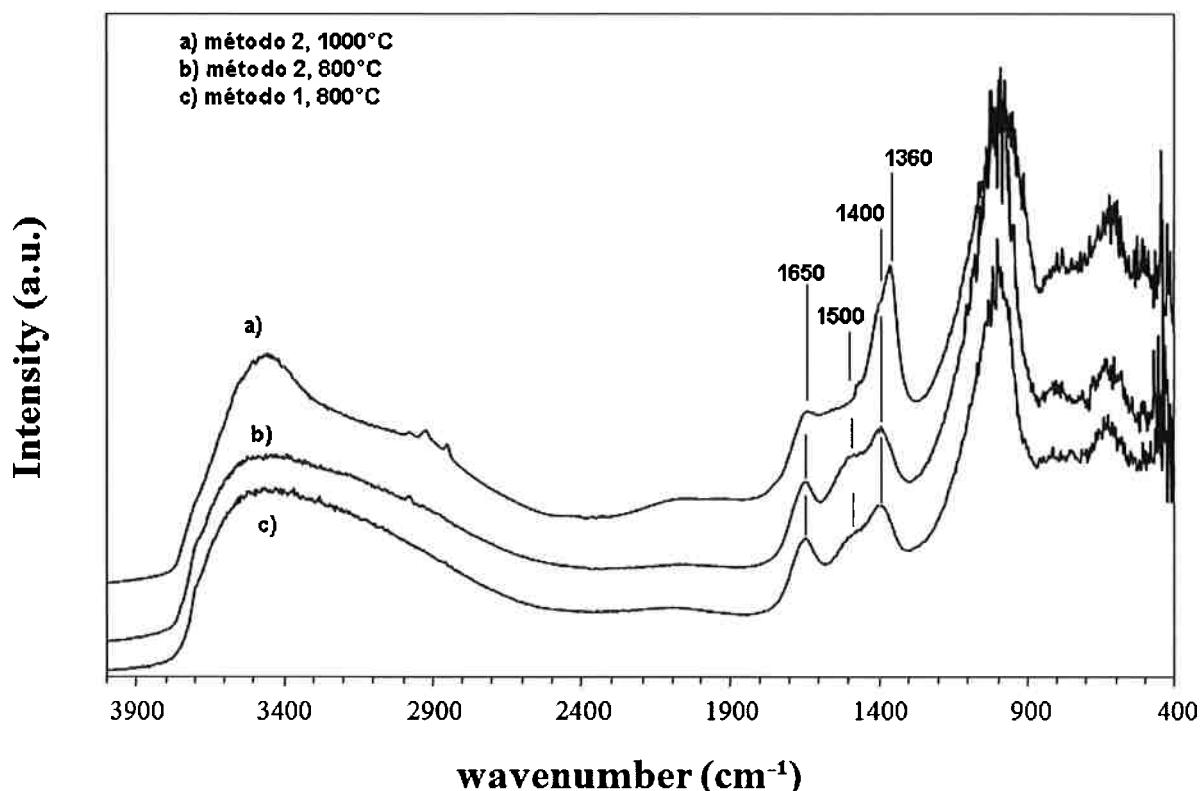


Figura 15 : Espectros DRIFT dos pos sintetizados por precipitação

5.1.3.2 IR de Transmissão.

Os espectros de transmissão permitem observar com maior ênfase as vibrações no volume do material sintetizado. Os espectros dos pós sintetizados por precipitação são apresentados na figura 16. Novamente, o pico alargado entre 3700-3200cm⁻¹ e em 1645cm⁻¹ são as vibrações da água. Os dois picos em 700cm⁻¹ e 530cm⁻¹ são as absorções das ligações Al-O no sítio octaédrico AlO₆ [8]. Na região perto de 1400 cm⁻¹ existem diferenças entre os espectros. Destaca-se tres picos diferentes : 1420, 1390 e 1360 cm⁻¹. Os pós calcinados a 800°C apresentam dois desses picos : 1420cm⁻¹ e 1390cm⁻¹ enquanto o pó calcinado a 1000°C apresenta os tres. A identificação desses picos é difícil. As duas hipóteses mais provavel são nitratos ou carbonatos.

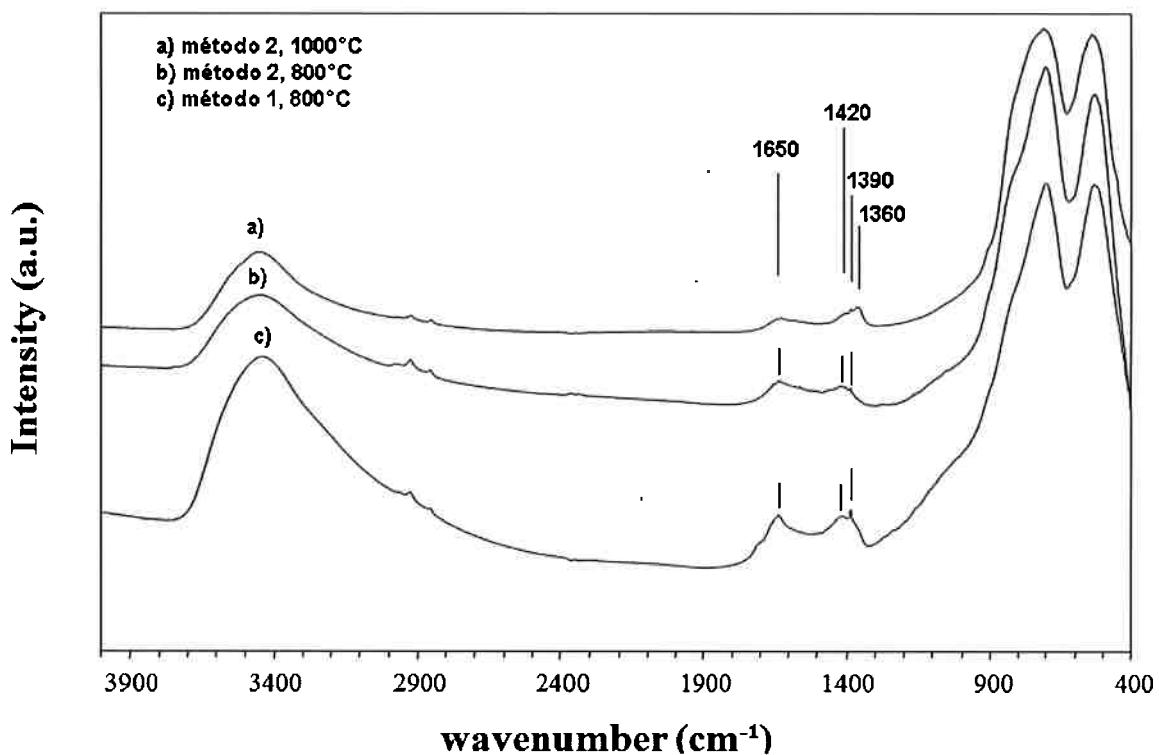


Figura 16: Espectros de transmissao de infravermelho dos pós sintetizados por precipitação

5.1.4 Observação no Microscópio eletrónico de Varredura (MEV)

Os pós foram observados no MEV, sendo do a preparação dos pós constituiu em moagem com pistilo e almofariz antes de colocá-los numa fita de carbono e metalizá-los com ouro.

Os três pós possuem um aspecto muito parecido, portanto nem todos serão apresentados aqui. Eles formam aglomerados de vários formas e tamanhos, como pode-se ver na figura 17. Esses aglomerados têm o mesmo aspecto e distribuição de tamanho em todos os pós e são constituídos de várias partículas pequenas. Essas partículas podem ser observadas na figura 18, pois ela mostra a superfície de um dos aglomerados. As partículas têm um diâmetro variando entre 50 – 80 nm. A figura 19, apresenta a superfície de um dos aglomerado do pó calcinado a 1000°C, as partículas constituintes dos algomerados são do mesmo tamanho que nas outras amostras. Portanto, essas partículas provavelmente não são os cristais uma vez que os resultados dos raios X sugerem que os cristais eram menores nessa amostra, ou seja, são aglomerados dos cristais.

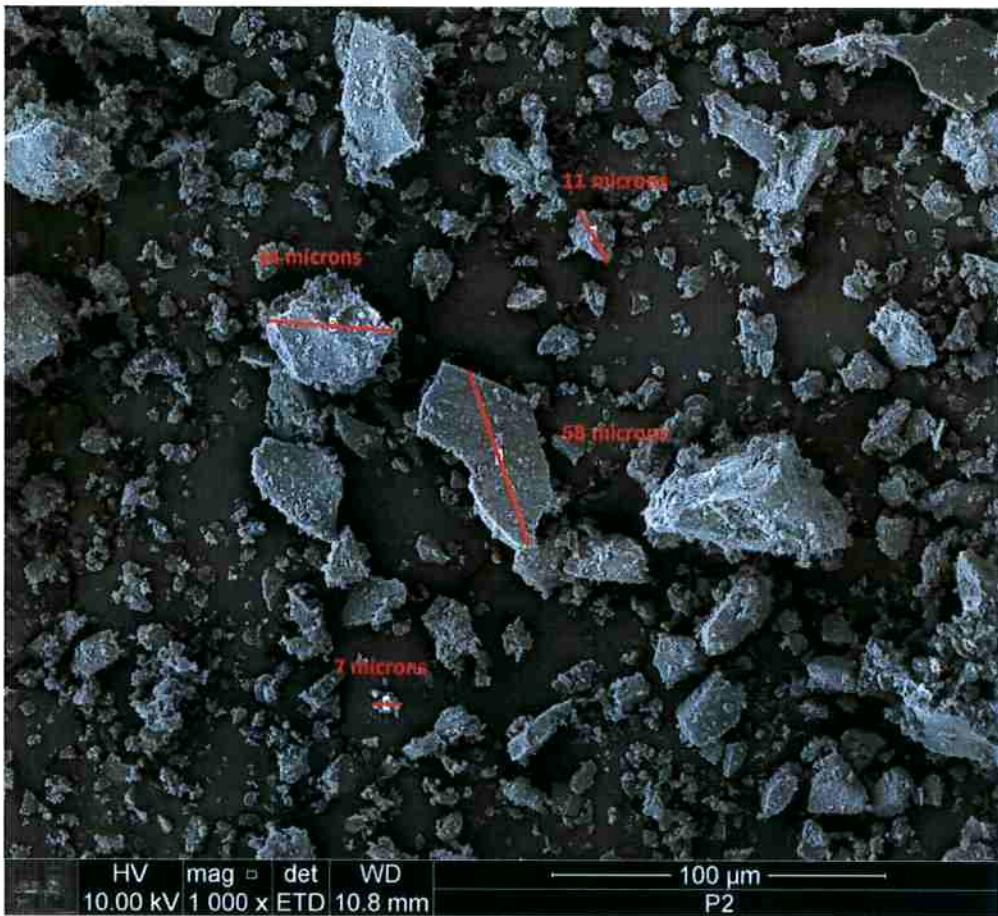


Figura 17 : Imagem mev Es do pos sintetizado por precipitação, método 2, 800°C.

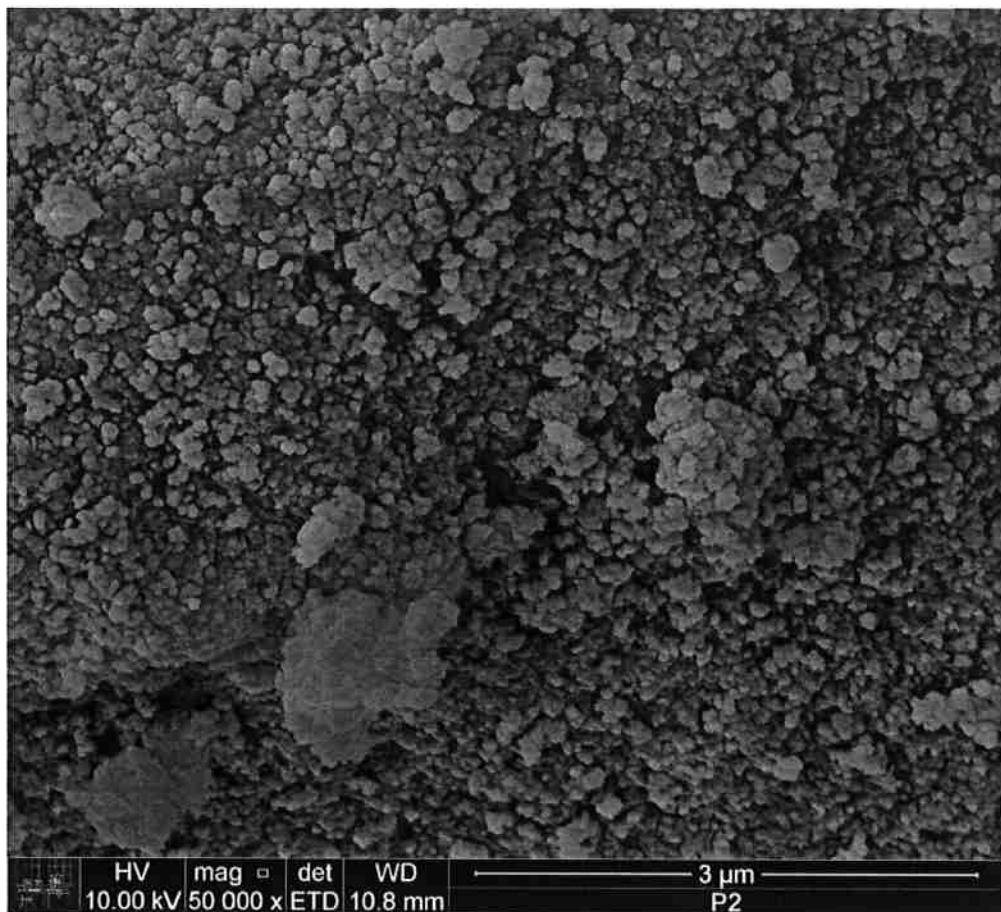


Figura 18 : Imagem MEV, eletrons secundarios, da superficie de um aglomerado no pó sintetizado pelo método 2, 800°C

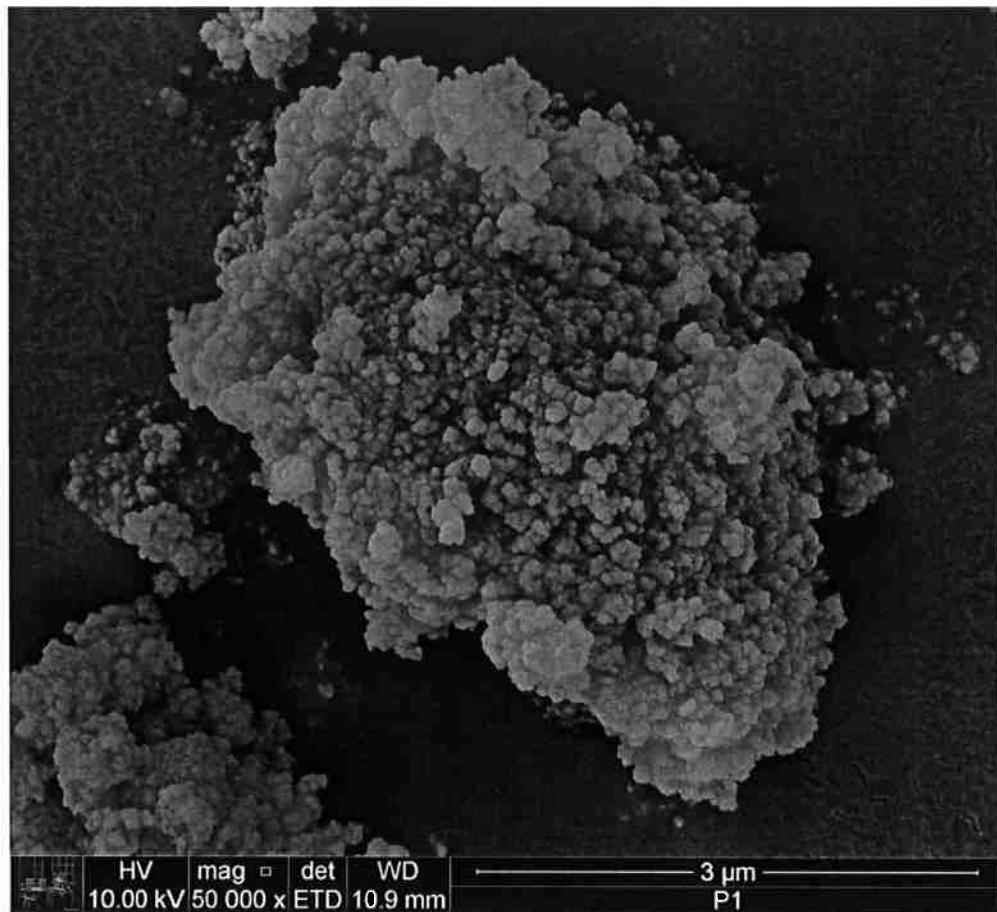


Figura 19 : IMAGEM MEV, ES, de um aglomerado do pó sintetizado pelo método 2, 1000°C

5.1.5 Porosidade de pastilhas do material.

Foi medida a porosidade de uma pastilha de pó sintetizado por precipitação, pelo método 2, conformada por prensagem a 2 toneladas/cm². As curvas da figura 20 apresentam o diâmetro dos poros com o volume cumulativo normalizado pela massa.

O compactado apresenta duas famílias de poro. A primeira é uma família, de distribuição larga, de poros grossos de diâmetros contidos entre 4 μm e 0,4 μm que representa 37% do volume total de poro. A segunda, mais estreita, tem diâmetro entre 14 e 4 nm e representa 63% do volume total de poro. A primeira família de poro é provavelmente a dos poros entre os aglomerados do pó. Isso explicaria o perfil alargado da distribuição e o tamanho grande. A segunda família pode ser os poros entre as partículas formadas. Os tamanhos dos poros parecem ser pequenos para a porosidade entre partículas comparando com as imagens MEV anteriormente apresentadas. Duas coisas podem explicar essa observação: primeiramente, o pó foi compactado, portanto talvez as partículas quebraram deixando só os cristais soltos,

em segundo lugar, o tamanho do poro é dado por o diâmetro de um cilindro de mesmo volume do que o poro sendo que essa dimensão pode ser difícil de estimar numa imagem.

Além dessa curva, o equipamento de porosidade de mercúrio permite determinar a densidade real do material. No caso desse pó, a densidade calculada foi de 5,34 g/cm³. Está é mais elevada do que a densidade real do material. Portanto, tem uma componente do volume de intrusão que não tem a ver com o material. Foi calculado que 10% do volume dos poros não é devido à amostra, o que representa na curva da figura 20 0,06 mL/g. Isso não tem uma influência sobre a identificação das famílias de poro, mas tem uma influência sobre a porosidade calculada pelo equipamento. Pois, ela era de 76%, mas na verdade, utilizando a densidade da bibliografia, cai até 65%.

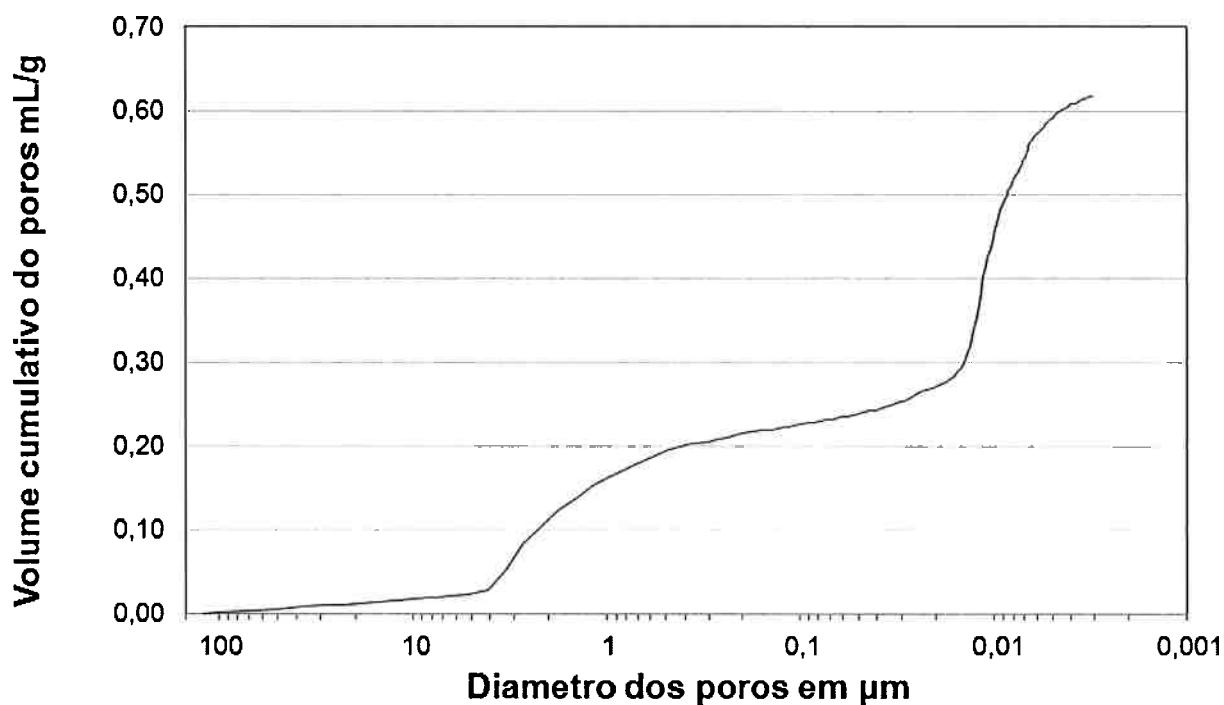


Figura 20 : Curva do volume específico de intrusão de mercurio em função do diametro do poros para o pó do método 2, 800°C.

5.2 Pó por nebulização

Nessa parte serão apresentados os resultados de caraterização dos pós sintetizados por nebulização. Primeiramente será apresentada a caraterização completa do

produto que foi feito nas condições seguintes: $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $[\text{Al}^{3+}] = 0,1\text{M}$ e fluxo = 9. Posteriormente, serão discutidos os efeitos dos parâmetros do sistema sobre o produto. Os parâmetros estudados foram a temperatura do forno, o “fluxo” de gota do equipamento de nebulização e a composição da solução.

5.2.1 Caracterização do pó padrão

5.2.1.1 Fluorescência de raio X.

A composição química do pó sintetizado por nebulização foi analisado no pó padrão para avaliar as fontes de impurezas do sistema. Os resultados são apresentados na tabela 3. O pó apresenta alta pureza. Pode-se observar que as quantidades de alumínio e magnésio não estão exatamente estequiométricas. Porém o controle da composição nesse processo é fácil, pois depende da concentração da solução base. Está foi certificada por análise química via ICP. Portanto a falta de magnésio não é devida à solução mas a uma etapa do processo. Essa análise química por fluorescência de raio X foi feita sem padrão portanto, a falta de magnésio pode ser devida aos desvios da análise.

Tabela 3: Análise química realizada por FRX do pó preparado por nebulização com as condições:
 $T=1100^{\circ}\text{C}$, fluxo = 9, $[\text{Al}^{3+}] = 0,1\text{M}$.

Especie	% Molar do óxido
Na ₂ O	0.2
MgO	47.7
Al ₂ O ₃	51.32
Si ₂ O ₃	0.2
CaO	0,1

5.2.1.2 Difração de Raio X.

O difratograma do pó sintetizado por precipitação é apresentado na figura 21, no qual se observa que não existem outras fases além do espinélio.

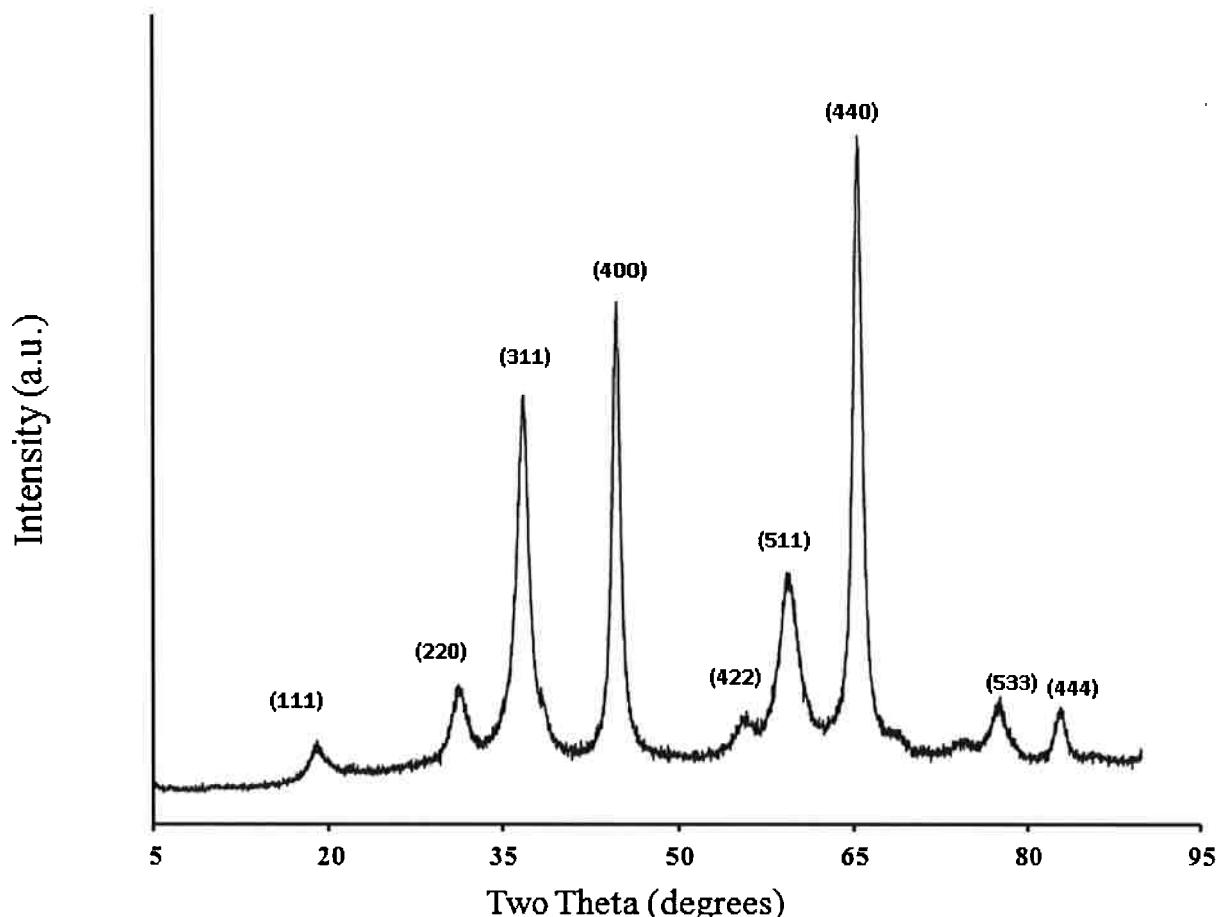


Figura 21: Diafratograma do pó sintetizado por nebulização com as condições : T=1100°C, fluxo = 9, $[Al^{3+}] = 0,1M$.

5.2.1.3 Espectros de absorção de Infravermelho.

DRIFT

O gráfico de absorção de infravermelho do pó nebulizado é apresentado na figura 22, junto com os do pó por precipitação, feito pelo método 2, calcinados a 800°C e 1000°C. Pode-se observar que fora da zona entre 1500 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} existem os mesmos picos que foram identificadas na parte 5.1.3.1. Porém dentro dessa zona, os picos são diferentes. O pó sintetizado por nebulização apresenta duas vibrações : 1415 e 1360 cm^{-1} . O pico em 1415 cm^{-1} é muito provavelmente devido à absorção dos nitratos. De fato, ele é presente apenas na amostra de nebulização e essa amostra apresenta um excesso de nitratos, ver 5.2.3.2. O pico em 1360 cm^{-1} é

bastante forte, do mesmo jeito que no pó preparado por precipitação e calcinado a 1000 cm^{-1} .

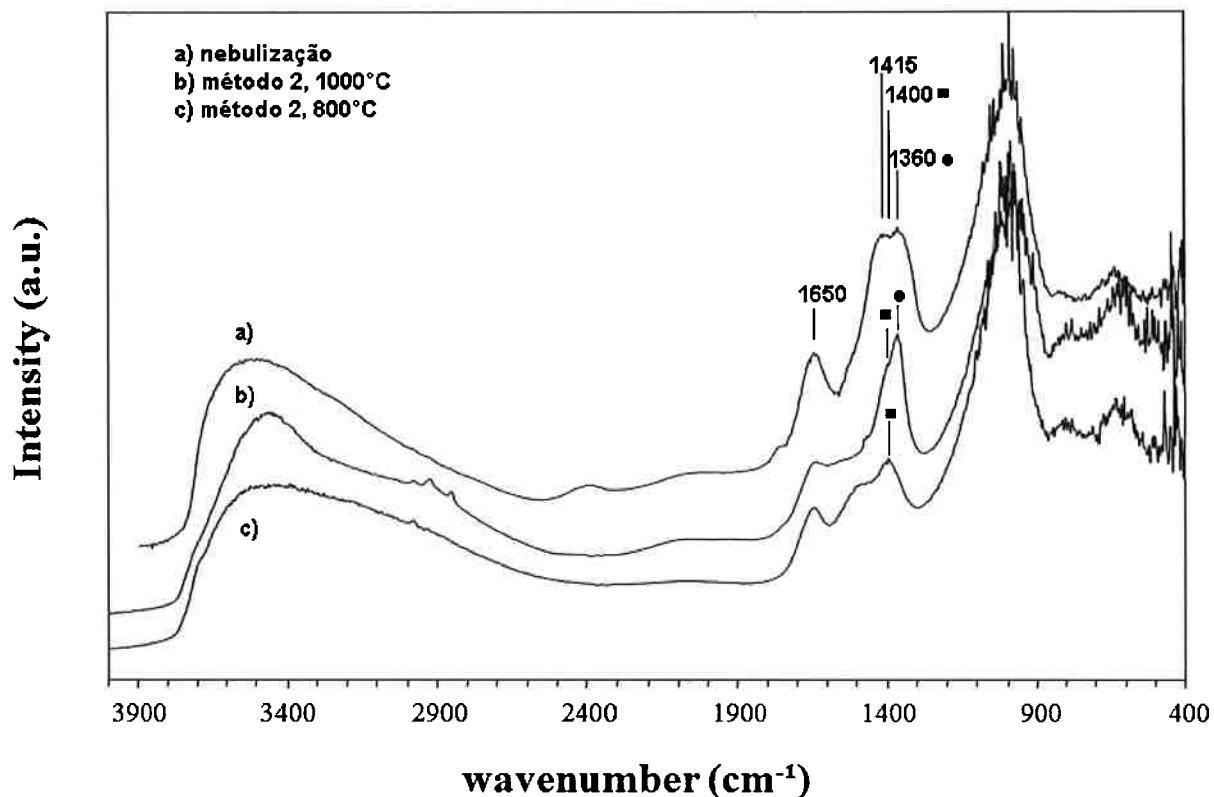


Figura 22 : Espectro DRIFT de absorção de infravermelho do pó sintetizado por nebulização e precipitação.

TRANSMISSAO

Os espectros de transmissão do pó nebulizado e do pó por precipitação, feito pelo método 2, 800°C, são apresentados na figura 23. Observa-se que os picos são novamente os mesmos, menos o pico em 1390 cm^{-1} que aparece muito intenso no caso do pó nebulizado. Esse pico é provavelmente devido aos nitratos que provem da condensação do ácido nítrico na superfície do pó depois do forno ou de ficaram presos na partículas durante a traveria do forno. Para tentar tirar os nitratos, o pó foi lavado numa solução de água de amónia de pH 10. O espectro de transmissão ficou

o mesmo, ou seja, a lavagem não foi suficiente para tirar o nitrato.

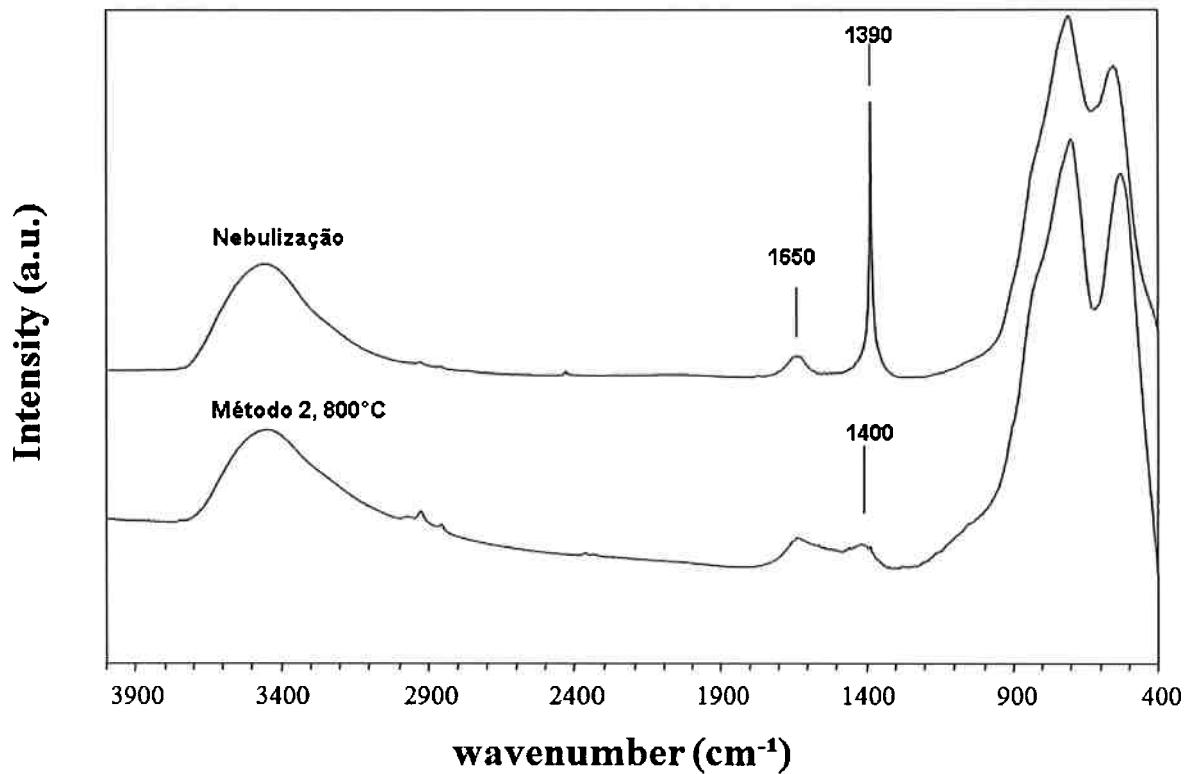


Figura 23 : espectro de transmissão de infravermelho dos pos feitos por nebulização e precipitação

5.2.1.4 Observação MEV

O pó sintetizado por nebulização apresenta aglomerados particulares, pois eles são totalmente esféricos, figura 24. O tamanho deles, estimado por análise de imagem, varia entre 0,4 μm e 2,3 μm .

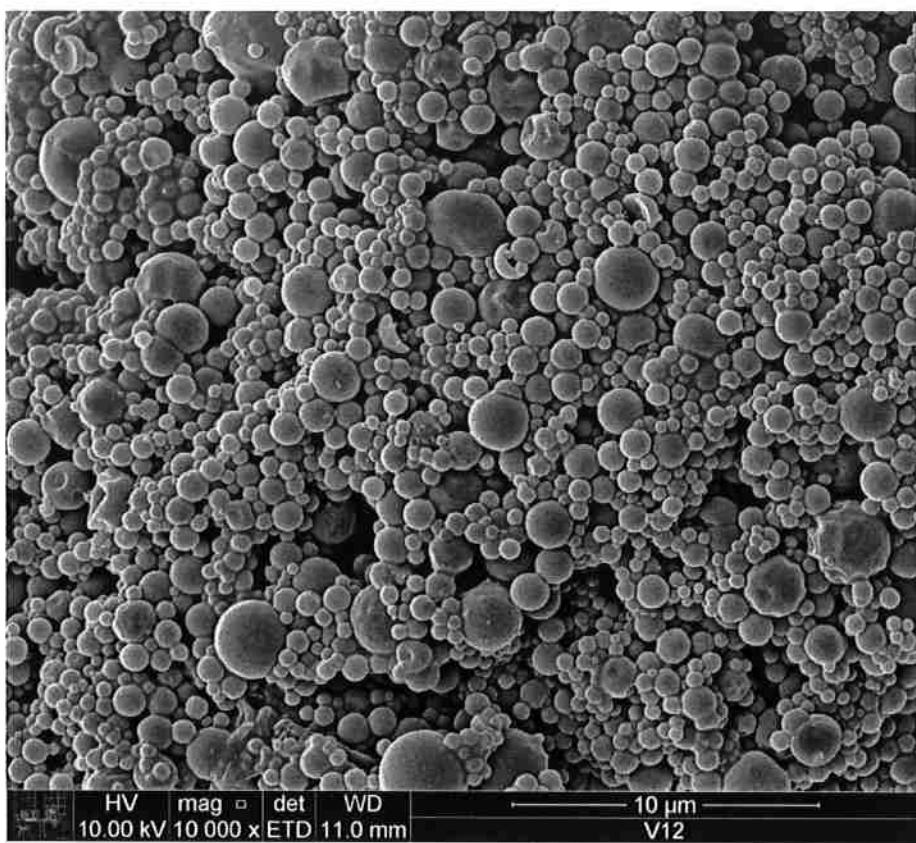


Figura 24 : Imagem MEV, ES, dos algomeroados formado pelo processo de nebulização

Várias coisas podem ser observadas nos aglomerados. Primeiramente, alguns deles, frequentemente os maiores, apresentam trincas na superfície ou quebrados. Esses defeitos aparecem nas partículas ocas e podem ser observados na figura 25. De fato, como revela a bibliografia, quando a casca solidificada não é permeável ao gás, está trinca, ou explode para permitir a saída dos gases durante a secagem ou a degradação dos orgânicos. Esses defeitos são mais visíveis nas partículas maiores porque têm uma superfície, normalizada com o volume, menor do que as partículas pequenas. Portanto, no caso das partículas pequenas, é provável que o gás conseguisse sair sem danificar a partícula. Portanto com essas imagens, a hipótese que as partículas grandes sejam ocas é muito provável, mas é difícil saber para as partículas de tamanho menores, porque elas não apresentam defeitos superficiais. O esmagamento acontece bastante quando a temperatura do forno é muita elevada.

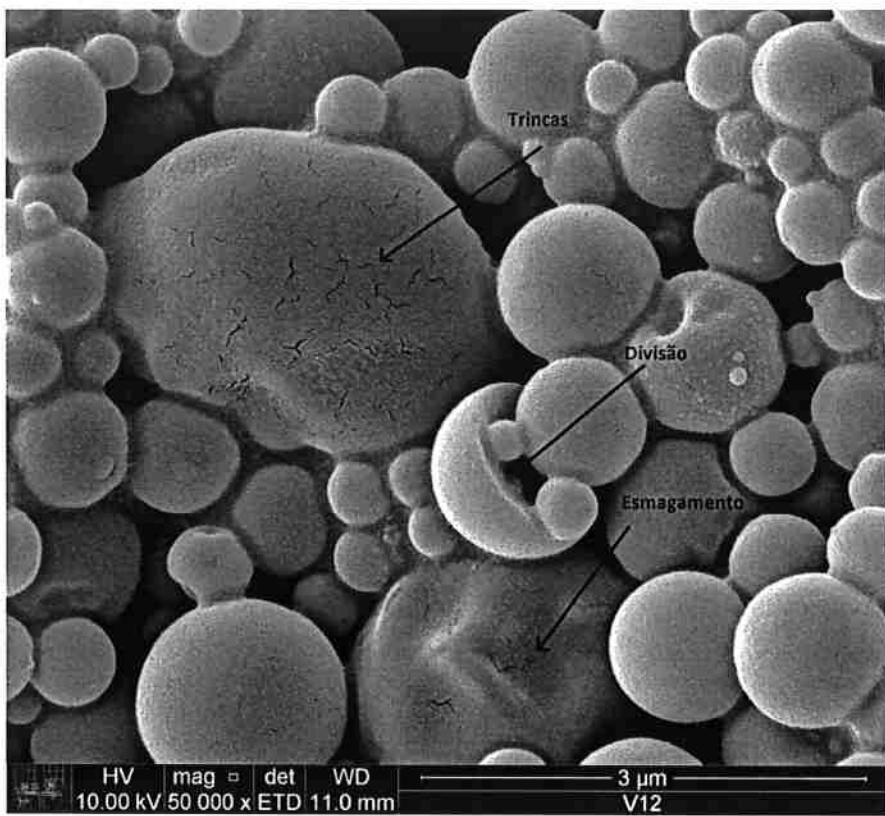


Figura 25 : Imagem MEV, ES, do pó sintetizado por nebulização.

Posteriormente, pode-se observar na figura 26, um tipo de pescoço ao redor das partículas. Uma análise química com EDS mostrou que a composição do pescoço é a mesma a das partículas. Esse pescoço pode ser devido a sinterização. Contudo, nesse caso é pouco provável pois se observa também uma estrutura de partícula muito fina que formam os aglomerados. Se houvesse sinterização, ocorreria primeiro entre essas partículas finas, e não é o caso. A hipótese mais provável envolve o ácido nítrico presente na solução base. Depois do forno, o ácido se condensa na superfície das partículas e ataca a superfície criando uma solução de nitrato de magnésio com um pouco de alumínio que molha as partículas de espinélio. Depois a solução seca deixando uma mistura de nitratos de alumínio e magnésio no redor das partículas, isso justifica a presença de nitratos observado nas análise de infravermelho. A extração das partículas da zona de recolhimento é feita com etanol. Os nitratos, solúveis no etanol foram uma estrutura lamelar na superfície dos aglomerados depois da secagem. Essa estrutura pode ser observada na figura 27. Se a amostra, antes da observação MEV, foi dispersada no etanol e

gotejada na fita, os nitratos vão formar pescoços que podem ser observados na imagem 26.

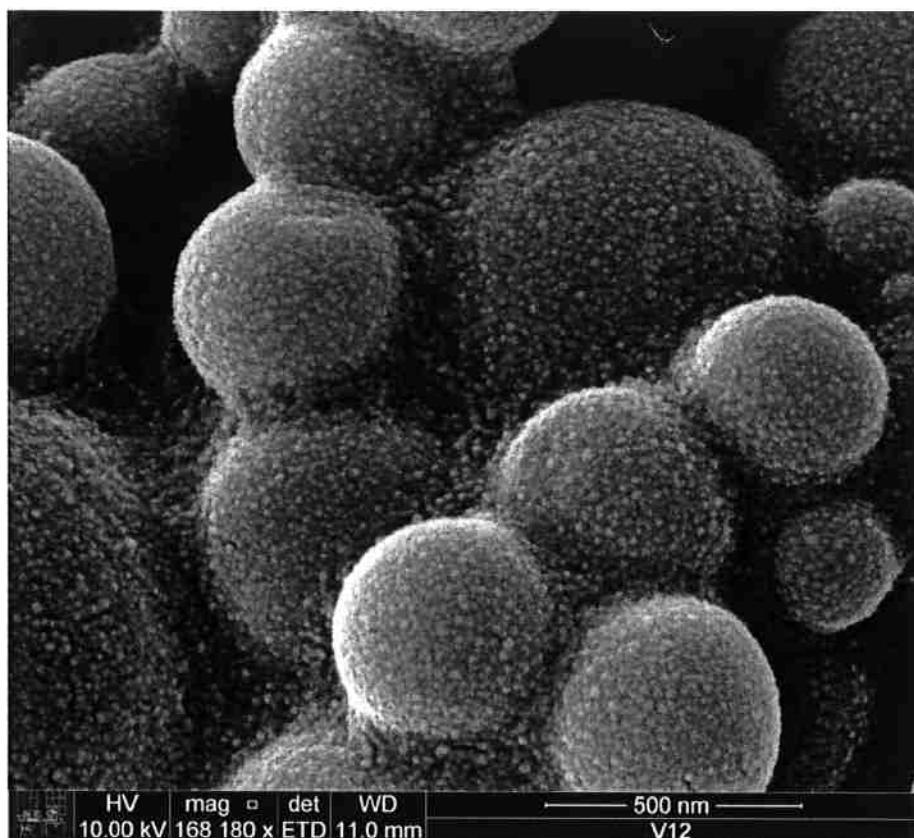


Figura 26: Imagem MEV, ES, do pó sintetizado por nebulização. A mostra foi preparada dispersando o pó no éanol e gotejando a dispersão na fita de carbono

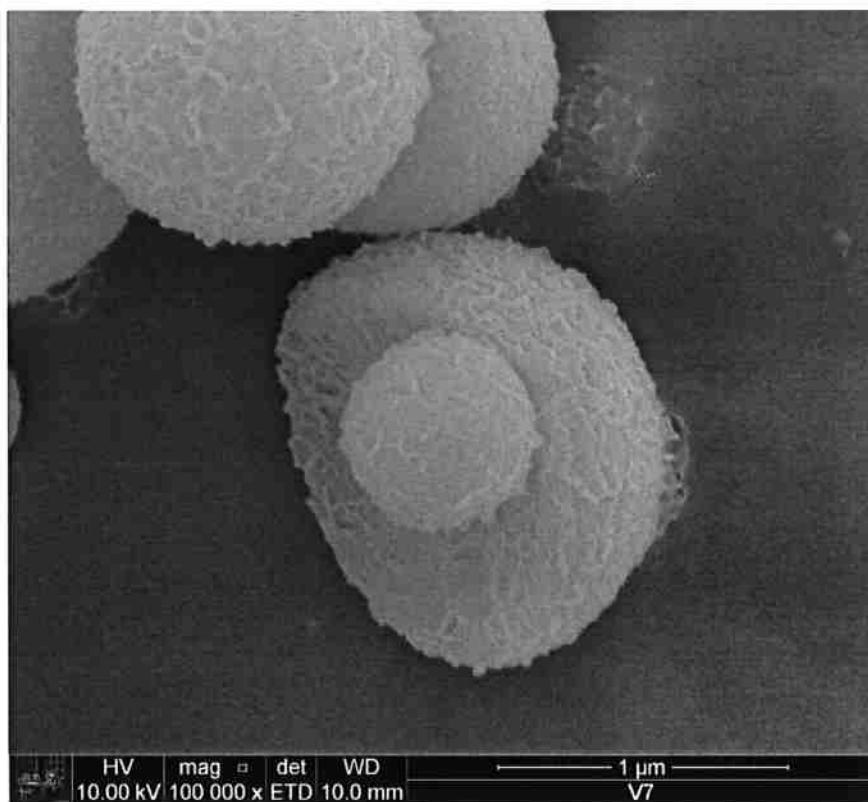


Figura 27: Imagem MEV, ES, do pó sintetizado por nebulização. A mostra foi preparada colocando o pó seco na fita de carbono

Na figura 26, observa-se as partículas pequenas que foram mencionadas no último parágrafo. O tamanho delas fica entre 25-15nm.

5.2.1.5 Porosimetria de mercúrio

Os resultados de porosimetria do pó nebulizado são apresentados na figura 28.

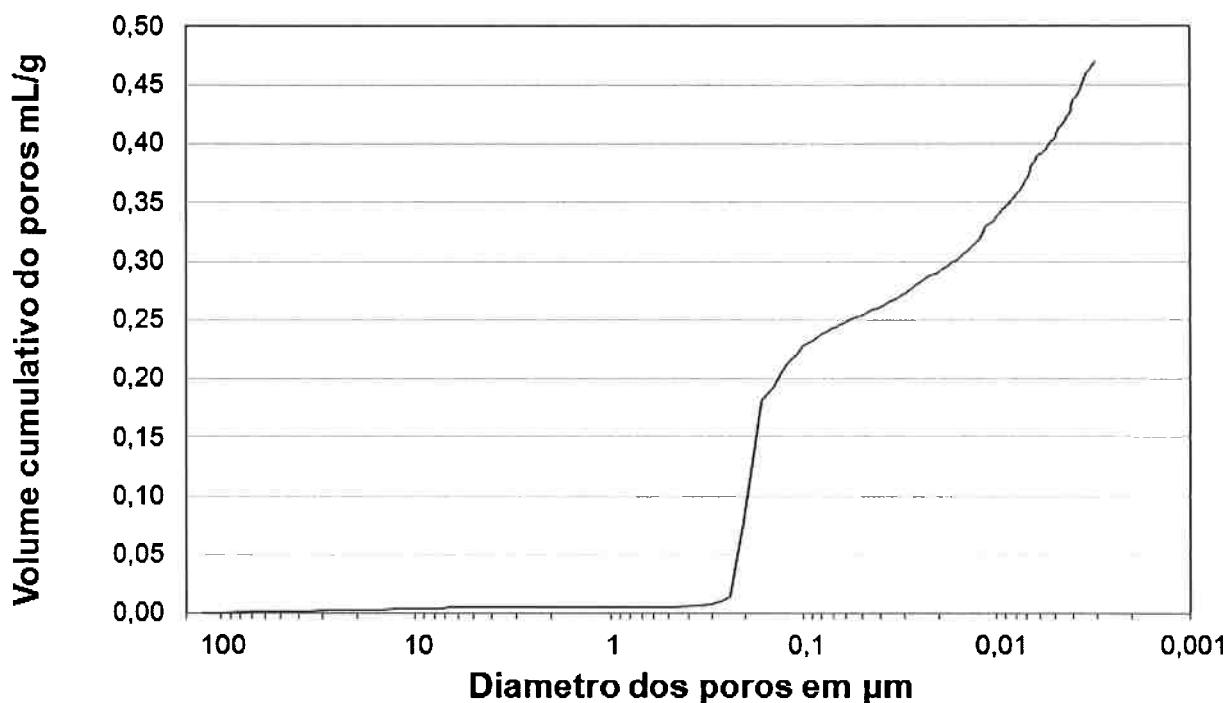


Figura 28 : Curva do volume específico dos poros da amostra em função do diâmetro dos poros para o pó sintetizado por nebulização

Duas famílias de poros são visíveis. A primeira apresenta poros com uma distribuição bastante estreita entre 250 nm e 100 nm. Esta distribuição é devida aos poros entre os aglomerados. O diâmetro dos poros parece bastante pequeno comparativamente ao tamanho dos aglomerados observados nas imagens do MEV. Três fenómenos podem explicar essa diferença: o diâmetro calculado é para poros teoricamente cilíndricos, ou que provavelmente não é o caso no nosso material, os aglomerados suspeitos de ser ocos podem ter quebrado na compactação, e a compactação de material esféricos produz poros bastante pequenos. Depois dessa família, nos diâmetros menores, pode-se observar que a curva aumenta sem atingir um patamar. Essa parte da curva é devido à presença de uma outra distribuição cujo tamanho inferior seria menor do que 3nm. De fato, compressibilidade do penetrômetro foi verificada e envolve volumes menores do que os observados aqui. A compressibilidade de cerâmica, e particularmente do espinélio também não chega até diferença de volume tão grande.

De novo, nesse material, a densidade calculada é alta demais. Pois ela é de 4,1g/mL. A percentagem de volume que não é devido à amostra é de 6%. Com essa correção a porosidade do compactado é de 60%.

5.2.2 Análise do sistema e da influência dos parâmetros.

5.2.2.1 Efeito da temperatura sobre a cristalinidade

A variação da temperatura do forno tem um efeito sobre a cristalinidade do espinélio e, provavelmente, sobre o tamanho dos cristalitos. Na figura 29 pode se observar que os picos dos difratogramas do pó com a temperatura de 1000°C são mais largos e mais intensos. A estimativa do tamanho de cristalito pelo método de Scherrer é complicada porque os picos do espinélio e da alumina são muito próximos. Portanto não é possível isolar um pico apenas do espinélio para realizar o cálculo. Devido a condição de síntese diferentes, os três pós apresentam óxido de magnésio.

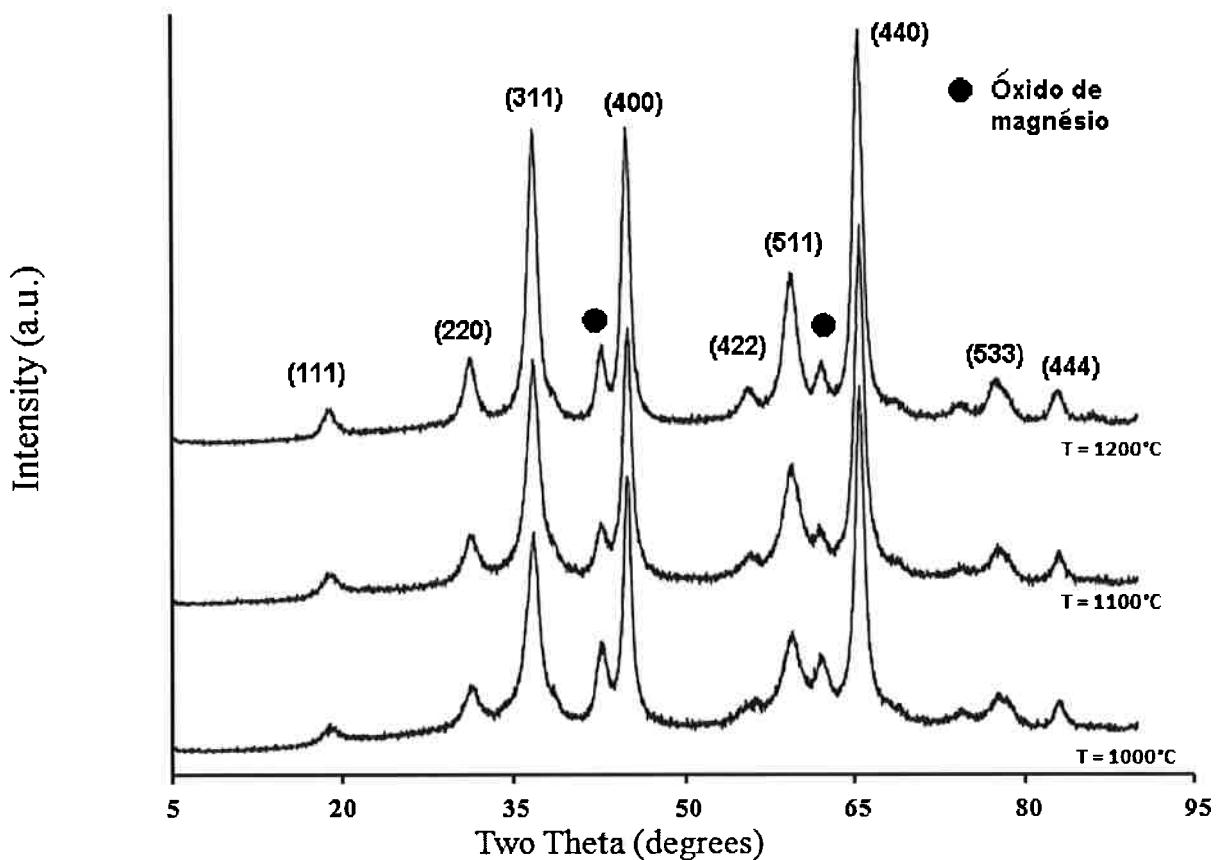


Figura 29 : Difratograma de tres pó sintetizado por nebulização com diferentes temperaturas. Outros parâmetros, fluxo = 5, $[Al^{3+}] = 0,05M$.

5.2.2.2 Efeito do fluxo sobre a presença de MgO

A variação do fluxo foi estudada com pó cujas soluções bases tinham duas concentrações diferentes. Pode-se ver na figura 30 que o aumento do fluxo diminui a presença da fase MgO na matéria os dois casos. A falta de informação sobre o fluxo nesse equipamento dificulta a interpretação dessa observação. Pode ser por causa do tempo de permanecia ou do tamanho das gotas.

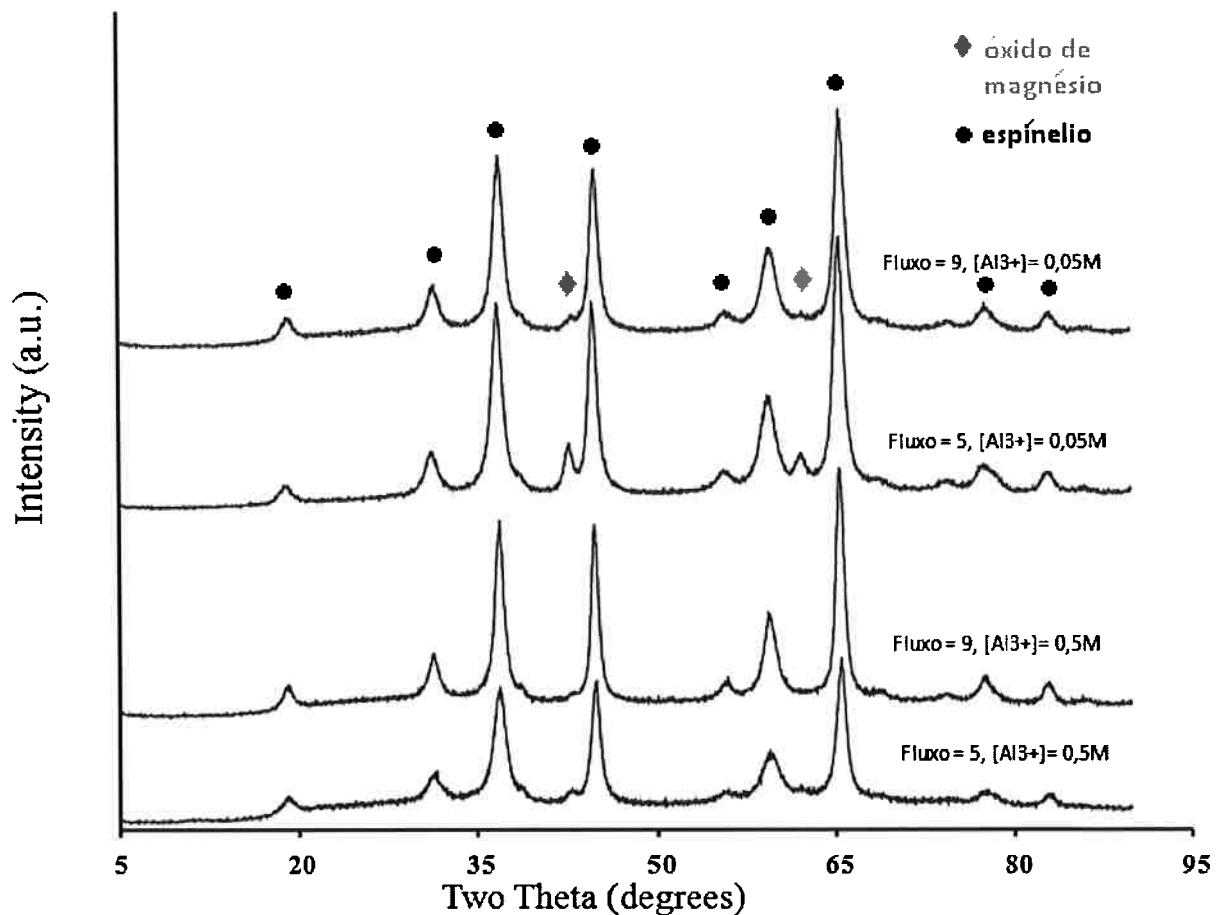


Figura 30 : Diafratograma de 4 pós sintetizados por nebulização com fluxos diferentes, T = 1200°C.

5.2.2.3 Efeito Envelhecimento do sistema de nebulização sobre a distribuição de partículas.

O sistema de ultrassons é sensível ao meio ácido da solução, de fato ele se degrada lentamente. Distribuições de granulometria de pó sintetizados nas mesmas condições mas com envelhecimento diferente do equipamento foram comparadas. Os resultados são apresentados na tabela 4. O primeiro pó foi feito com o equipamento novo, que tinha, ainda, uma fita que protegia o material piezoelétrico e a amostra 2 foi quando a fita não protegia mais ele.

Tabela 4: Distribuição de tamanho dos aglomerados de pó sintetizado por nebulização com nas mesmas condições. Amostra 1, o piezoeletroco é protegido. Amostra 2, o piezoeletroco não é mais protegido.

Nome da Amostra	D (0,1) em μm	D (0,5) em μm	D (0,9) em μm	Largura a meia altura em μm
1	0,64	1,37	3,06	2,4
2	1,07	2,24	4,36	4,36

Pode-se ver que para as mesmas condições, todas as grandezas aumentaram. Isso pode ser devido a mudança nas propriedades no material piezoeletróico, que poderiam ter aumentado o tamanho das gotas. É possível também que o piezoeletróico polimérico se dissolvesse na solução base, diminuindo a condutividade iônica, e portanto favorecendo a formação da casca durante o evaporação da água, formando partículas ocias, maiores.

IV Conclusão

Pós de espinélio foram sintetizados utilizando-se as duas técnicas. Ambos apresentaram uma estrutura nanométrica de espinélio mas os produtos obtidos apresentam propriedades muito diferentes. Na tabela 5 são resumidas as características dos produtos formados e na tabela 6, as características dos processos.

Tabela 5: Comparação das propriedades dos produtos sintetizado por nebulização ou precipitação

	Precipitação	Nebulização
Aglomerados	Aglomerados sem estrutura particular, difícil de compactar	Aglomerados esféricos, compactação mais fácil
Nano-estrutura	Mais grossa	Mais fina
Contaminação	Não	Nitratos, óxido de magnésio
Adição de aditivos	Diffícil: Escolha do pH de precipitação	Diffícil: a homogeneidade do material depende da solubilidade dos aditivos

Tabela 6: Comparação das características dos processos de síntese por precipitação e nebulização.

	Precipitação	Nebulização
Rendimento	Alto 92%	Baixo, 16%
Reagentes químicos utilizados	Bases na precipitação e lavagem	Nenhum
Sofisticação do equipamento	Baixo	Baixo
Custo da síntese	Maior	Menor
Tecnicidade da síntese	Maior	Menor
Tempo de síntese e tratamento	Iguais	Iguais

A comparação dos métodos de síntese por precipitação feita não permite observar muitas diferenças entre os dois produtos do ponto de vista da formação das partículas. A única coisa que diferencia eles é a presença de MgO no caso de método 1, portanto o 2 é preferido.

No caso da síntese por nebulização, pode se concluir que ela apresenta um potencial grande devido à forma dos aglomerados, à nano-estrutura, à facilidade de processamento e à possibilidade de processo contínuo mas necessita um equipamento mais aperfeiçoado para poder controlar todos os parâmetros e sintetizar um produto com um melhor desempenho.

VII Bibliografia

- [1] I. GANESH. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$)spinel: synthesis, processing and applications. **International Materials Reviews**, page 63, 2013.
- [2] A GURAV, T KODAS, T PLUYM, and Y XIONG. Aerosol processing of materials. **Aerosol Science and Technology**, 19(4):411-452, 1993.
- [3] M RAMISETTY, S SASTRI, U KASHALIKAR, LM GOLDMAN, and N NAG. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend. **American Ceramic Society Bulletin**, 2013.
- [4] A ROTHMAN, S KALABUKHOV, N SVERDLOV, M. P. DARIELI, and N FRAGE. The effect of grain size on the mechanical and optical properties of spark plasma sintering-processed magnesium aluminate spinel $MgAl_2O_4$. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, 11:146 -153, 2014.
- [5] A. NAVROSKY and H. O'NEILL. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution. **American Mineralogist**, 68:181_194, 1983.
- [6] L JI-GUANG, I TAKAYASU, L JONG-HEUN, M TOSHIYUKI, and Y YOSHIYUKI. Synthesis of mgal spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant. **Journal of the European Ceramic Society**, page 139, 2001.
- [7] M. SUAREZ, V. ROCHA, A. FERNANDEZ, J.L. MENENDEZ, and R. TORRECILLAS. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$)spinel: synthesis, processing and applications. **Ceramics International**, page 4065, 2014.
- [8] M.F. ZAWRAH, H. HAMAAS, and S. MEKY. Synthesis and characterization of nano $MgAl_2O_4$ spinel by the co-precipitated method. **Ceramics International**, page 969, 2007. 54
- [9] A. WAJLER, H. TOMASZEWSKI, E. DROZDZ-CIESLA, H. EGLARZ, and Z. KASZKUR. Study of magnesium aluminate spinel formation from carbonate precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, page 2495, 2008.
- [10] P. DVRAK and B. FRIEDRICH. Synthesis of spherical nanosized silver powder by ultrasonic spray pyrolysis. **Pulver**, 60, 2006.
- [11] J.H. BANG and K.S. SUSLICK. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. **Advanced Materials**, 22(10):1039-1059, 2010.
- [12] K. OKUYAMA and I.W. LENGGORO. Preparation of nanoparticles via spray route. **Chemical Engineering Science**, 58(3-6):537 - 547, 2003. 17th International Symposium of Chemical Reaction Engineering.
- [13] T. SUZUKI, K. ITATANI, M. AIZAWA, F.S. HOWELL, and A. KISHIOKA. Sinterability of spinel ($MgAl_2O_4$)-zirconia composite powder prepared by double nozzle ultrasonic spray pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, 16(11):1171 - 1178, 1996.

- [14] J. Van Brakel, S. Modrý , and M. Svatá. Mercury porosimetry: state of the art. **Powder Technology**, 29(1):1 - 12, 1981.
- [15] H WIJNJA and CP SCHULTHESS. Atrâftir and drift spectroscopy of carbonate species at the aged γ - Al_2O_3 /water interface. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 55(4):861 - 872, 1999.
- [16] DH LEE and RA. CONDRATE SR. An ftir spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces. **Materials Letters**, 23(4â6):241- 246,1995.
- [17] A BOUMAZA, L FAVORO, J LEDION, G SATTONNAY, J.B. BRUDACH, P. BERTHET, A.M. HUNTZ, P. ROY, and R. TETOT. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An x-ray di_raction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, 182(5):1171 - 1176, 2009.
- [18] M.F.M. Zawrah, A.A. El Keshen. Synthesis and characterisation of nanocrystalline MgAl_2O_4 ceramic powders by use of molten salts, **Bristish Ceramic Transactions**, 2002, Vol.101, No. 2, p71.