

Síntese e sinterização do aluminato de magnésio após lixiviação seletiva

Rayanne Araujo Andrade¹, Gilberto Jose Pereira²

^{1,2} Departamento de engenharia de materiais, Centro universitário FEI
rayanneaa@hotmail.com e gilbertop@fei.edu.br

Resumo: O presente trabalho consiste em avaliar a influência dos cátions de cálcio como aditivo de sinterização. Os pós contendo diferentes concentrações de óxido de cálcio foram sintetizados via co-precipitação e calcinados a 800°C, 1350°C e 1500°C, as duas últimas temperaturas tem por objetivo simular o processo de sinterização. A caracterização do material foi obtida por área de superfície específica e difração de raios-x, que revelou a formação de uma segunda fase de alumina.

1. Introdução

O aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) vem sendo estudado constantemente por possuir um interesse comercial devido suas propriedades ópticas e mecânicas. Para atingir tais propriedades o uso da nanociência é indispensável, já que a utilização de nanopartículas apresenta um elevado potencial na melhora das propriedades físicas, mecânicas e ópticas, após o processamento e a sinterização [1].

Observou-se que a adição de dopantes diminui o tamanho de grão [2]. Isso ocorre, pois, o aditivo se estabelece no contorno do grão, impedindo seu crescimento. Assim, dá-se uma taxa de densificação mais pronunciada durante a sinterização, fazendo com que o aluminato de magnésio, obtenha um melhor desempenho.

Um outro ponto relevante é que os aditivos também se alojam na superfície das partículas proporcionando estabilidade termodinâmica, reduzindo a energia de superfície e, como resultado, materiais de partida com tamanho nanométrico, o que viabiliza a obtenção de cerâmicas nanoestruturadas.

2. Metodologia

O Aluminato de magnésio foi sintetizado via co-precipitação, utilizando nitrato de alumínio hidratado e nitrato de magnésio hidratado como precursores. As amostras foram dopadas com 0,2%, 0,5%, 1% e 2% mol de CaO. Contudo, para este trabalho serão apresentadas apenas as amostras puras e dopadas com 1% mol CaO. Após passar por um processo de secagem a 80°C por 48 horas foram desagregadas com a utilização de uma almofariz e pistilo, e classificadas por uma peneira com abertura de 100 mesh. Em seguida, as amostras foram calcinadas em 800°C por 5 horas. Também, as amostras foram tratadas termicamente a 1350°C sem patamar; a 1350°C e 1500°C com patamar por 1 hora e taxa de 10°C/min até 1200°C e uma segunda rampa de 5°C/min até a temperatura final.

Estes pós foram caracterizados por área de superfície específica (BET) em um equipamento Micromeritics GeminiVII e por difração de raios X (DRX) em um equipamento Shimadzu XRD7000. Os dados foram refinados no *software* MAUD (Materials Analysis Using

Difraction) para melhor identificação das fases presentes. A determinação do tamanho de cristalito foi obtida a partir da equação de Scherrer.

3. Resultados e discussão

As amostras calcinadas a 800°C foram submetidas ao ensaio de difração de raios-x. Observamos na figura 1 que tanto a mostra pura quanto a dopada com 1% Ca^{+} , não houve a formação de segunda fase, apenas a formação do aluminato de magnésio. (Figura 1).

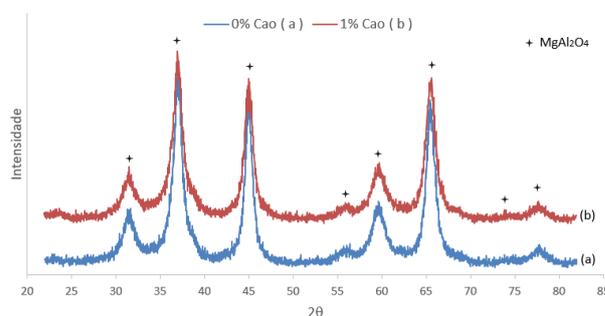


Figura 1 – $MgAl_2O_4$ puro e com 1% óxido de cálcio, calcinado a 800°C.

Para verificar a ocorrência de formação de segunda fase em temperaturas de sinterização. A amostra 1% CaO calcinada a 800°C, -intermediária em relação a porcentagem de CaO, e nesta temperatura de calcinação já existe evidentemente a formação do aluminato de magnésio, segundo trabalhos [3] - foi selecionada e sinterizada a 1350°C. Em seguida, analisou-a no DRX. Após o refinamento no MAUD constatou a presença de segunda fase de alumina e magnésio (Figura 2).

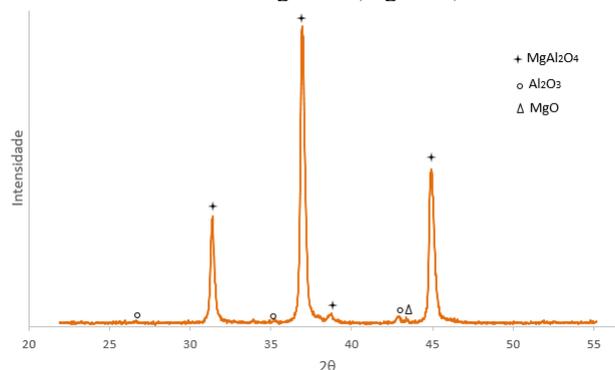


Figura 2 – $MgAl_2O_4$ com 1% óxido de cálcio, calcinado a 1350°C (sem patamar). Nota-se a formação de segunda fase de alumina e magnésio.

Como não houve um patamar de sinterização e as quantidades de cada fase estavam estequiométricas, justificou-se, temporariamente, que poderia ter ocorrido a má formação do $MgAl_2O_4$. Desta forma selecionou-se

a amostra pura, e com 1% de CaO, calcinadas a 800°C para serem sinterizadas em 1350°C e 1500°C com patamar e taxa de aquecimento anteriormente mencionado.

As amostras foram caracterizadas no DRX, e refinadas no MAUD como mostra as Figuras 3 e 4.

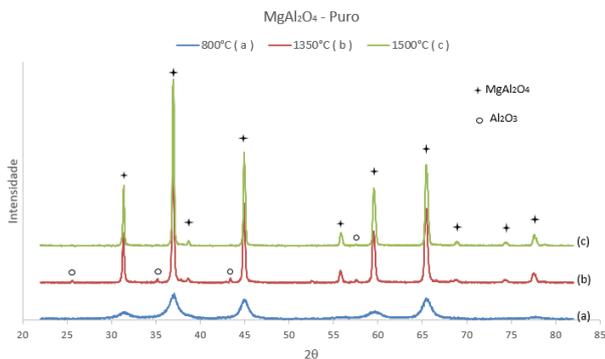


Figura 3 – Difratogramas do $MgAl_2O_4$ puro, calcinado a 800°C, 1350°C e 1500°C. Observa-se a formação de segunda fase de alumina, nas amostras de 1350°C e 1500°C.

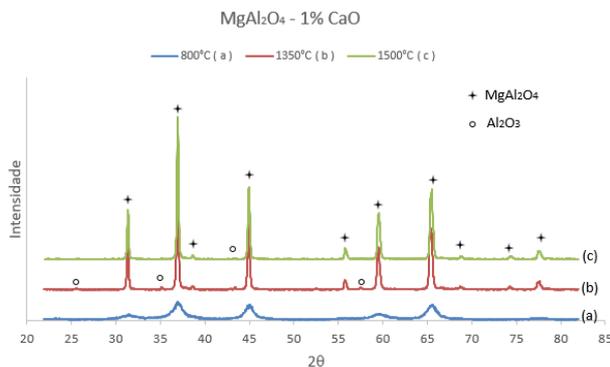


Figura 4 – Difratogramas do $MgAl_2O_4$ dopados com 1% mol de óxido de cálcio, calcinado a 800°C, 1350°C e 1500°C. Observa-se a formação de segunda fase de alumina, nas amostras de 1350°C e 1500°C.

O software MAUD forneceu as porcentagens em peso do excesso de alumina que varia entre 0,60% e 2,99% das amostras analisadas. Vale ressaltar que não houve a formação da segunda fase do CaO.

Os resultados obtidos de área específica, permitiram o cálculo do tamanho de partícula, utilizando-se a equação 1. A densidade teórica, foi fornecida pelo programa MAUD.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad (1)$$

O tamanho de cristalito obtém-se pelo cálculo de Scherrer, equação 2. Admitiu-se 0,94 para a constante K, que depende da geometria da partícula. β representa a largura total da meia-altura da intensidade máxima, λ é o comprimento da radiação Cu-K α , e θ o ângulo de difração [3,4].

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

Estes resultados podem ser relacionados e se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização dos pós

Amostra	S (m ² /g)	D _{BET} (nm)	D _{hkl} (nm)
0%CaO800°C	108,56	15,146	7,29
0%CaO1350°C	2,93	568,95	43,79
0%CaO1500°C	0,24	6831,76	52,69
1%CaO800°C	105,91	15,70	7,13
1%CaO1350°C	1,41	1184,61	42,24
1%CaO1500°C	0,33	5130,32	48,49

Os resultados apresentados na tabela 1, mostram a relação entre o tamanho de partícula e cristalito após o processo de sinterização. É natural o crescimento das partículas e do cristalito em altas temperaturas. Mas é interessante notar que o desenvolvimento do cristalito foi baixo, o mesmo ocorre na referência [4], além da redução do seu tamanho para as amostras aditivadas. Observa-se que a taxa de crescimento da partícula é mais pronunciada nas amostras dopadas. No entanto ainda há dúvidas se não há a influência da segunda fase, no que está sendo medido. Então, nas próximas etapas, amostras serão sintetizadas com menor quantidade de alumínio, para evitar a formação da segunda fase, permitindo uma melhor avaliação dos efeitos do aditivo durante a sinterização.

4. Conclusões

O Aluminato de magnésio foi sintetizado com sucesso, visto que não houve a formação de segunda fase nas amostras calcinadas a 800°C. Na sinterização simulada com a calcinação dos pós soltos a 1350°C e 1500°C, houve formação de segunda fase de alumina.

A adição do dopante no aluminato de magnésio se comportou de forma eficiente na diminuição do tamanho de cristalito, mostrando que ele se estabeleceu nas superfícies e interfaces (contorno de grão), provavelmente diminuindo as energias de superfície.

5. Referências

- [1] I. Ganesh. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications International Materials reviews, 58 (2), 63-112, 2013.
- [2] T. Kim et. al., Effect of on the sintering of $MgAl_2O_4$, Journal of Alloys and Compounds, 587 (2014) 594-599
- [3] P. A. M. Vitor et al. Preparação e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução. Ceramic, 62 (2016) 230-236
- [4] Machado, Vitor Pedro Augusto. Síntese de pós nanoestruturados de espinélio $MgAl_2O_4$, por combustão em solução, sua caracterização microestrutural, sinterização e avaliação de ação antioxidante para carbono. 2016. 94f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

Agradecimentos

À instituição Centro Universitário FEI por todo suporte técnico.

À FAPESP pelo financiamento do projeto da iniciação científica 2018/06206-3.

¹ Rayanne Araujo Andrade de IC da FAPESP. Projeto com vigência de 06/18 a 05/19.