

SÍNTESE DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO NANOMÉTRICO DOPADO COM LiCl PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Gabriele Rios Garcia¹; Douglas Gouvêa²; Lorena Batista Caliman³

Estudante do Curso de Engenharia Civil; e-mail: gabrielergarcia@outlook.com ¹

Professor da Universidade de São Paulo; e-mail: dgouvea@usp.br²

Professora da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail: lorenacaliman@umc.br³

Área do Conhecimento: Engenharias; Engenharia de Materiais

Palavras-chave: Aluminato de Magnésio, nanomaterial, transparência, resistência mecânica.

INTRODUÇÃO

O espinélio, também conhecido como aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$), é bastante explorado no campo tecnológico devido às suas propriedades particulares como resistência mecânica, estabilidade química, resistência a corrosão, dureza, tolerância a radiação, baixa expansão térmica, resistência ao choque térmico, além das excelentes propriedades ópticas e leveza (Gilde *et al.*, 2005; Camargo *et al.*, 2016; Krell, Bales, 2010). Os nanomateriais, isto é, materiais com grãos de até 100 nm, apresentam propriedades diferenciadas do mesmo material com distribuição granulométrica mais grosseira, porém são termodinamicamente instáveis, visto que apresentam grande área de superfície específica e conseqüentemente alta energia associada a essa área. O $MgAl_2O_4$ nanométrico denso apresenta elevada dureza, inércia química e transparência, características essas que permitem sua utilização desde fornos refratários à janelas transparentes de tanques blindados (Skaf, 2012). Para aplicações em ambientes extremos, por exemplo, a altas temperaturas e onde a resistência mecânica do material é posta à prova, a estabilidade do nanomaterial é crucial para que não aconteça o aumento do tamanho de partícula e a deterioração das propriedades inerentes à escala nanométrica. Uma das alternativas mais viáveis para estabilizar nanomateriais é a utilização de aditivos que podem, dentre outras possibilidades, segregar na superfície das partículas diminuindo a energia associada à essa área e estabilizando o material (Castro e Gouvêa, 2016). Sendo assim, esse trabalho propõe a síntese do aluminato de magnésio nanométrico dopado com cloreto de lítio (LiCl) por uma rota mista de reação em estado sólido e co-precipitação. Espera-se ainda que o lítio utilizado como dopante, sirva como um agente facilitador da sinterização e ajude a promover a obtenção de uma peça densa e transparente de aluminato por meio de sinterização convencional (1650°C) ou por técnicas avançadas de sinterização.

OBJETIVOS

O objetivo deste projeto é a obtenção e caracterização de pós de $MgAl_2O_4$ nanométrico dopado com lítio por meio da rota mista de síntese pelo método estado sólido e pelo método da co-precipitação para aplicações tecnológicas.

METODOLOGIA

As rotas de preparação do aluminato de magnésio foram a síntese por co-precipitação e a síntese por estado sólido, ambas se destacam por apresentar vantagens na facilidade do controle dos parâmetros utilizados no processo de obtenção dos pós com partículas

finas, homogeneidade química e elevada área superficial. Outra vantagem que se destaca é o uso de reagentes de baixo custo. As características do pó resultante pelo método da precipitação permitem a obtenção de cerâmicas mais densas utilizando temperaturas mais baixas do que seriam utilizadas por outros métodos (Yamagata, 2014). No procedimento, foram co-precipitados simultaneamente o hidróxido de alumínio, o hidróxido de magnésio na proporção de 2:1 como acontece no aluminato e o hidróxido de lítio nas concentrações 0, 1, 3, 5 e 10%mol para diferentes amostras. À uma suspensão de $MgCO_3$, foram gotejadas solução de nitrato de alumínio e cloreto de lítio. O pH foi mantido em 10 utilizando o hidróxido de amônio para garantir um meio básico ideal para que ocorresse a precipitação dos hidróxidos de interesse e para que apresentasse uma mistura homogênea a nível molecular. O precipitado foi centrifugado e separado do sobrenadante e após ter secado em estufa, foi calcinado em diferentes temperaturas ($600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$ e $900^\circ C$) para determinação da temperatura de formação de óxido misto de alumínio (Al), magnésio (Mg) e lítio (Li) que é o aluminato de magnésio dopado com lítio.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os pós resultantes das queimas passaram por ensaios de caracterização para análise das fases cristalográficas obtidas, sua composições químicas e o tamanho dos grãos. Os pós foram analisados por difração de raios-X no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT). Como mostra a Figura 1, podemos observar que a formação do $MgAl_2O_4$ já começa à baixas temperaturas ($600^\circ C$) e que não há picos referentes à nenhuma outra fase cristalina além do aluminato de magnésio ou espinélio (ICCD* Ficha 211152). Fica claro que, com o aumento da temperatura, os pós ficam mais cristalinos, pois os picos aumentam de intensidade e ficam mais estreitos. Ainda com os resultados de difração de raios X, pôde-se calcular o tamanho de cristalito (Tabela 1) feitos por refinamento de Rietveld no *software Materials Studio* de cada uma das amostras, verifica-se que todos os pós obtidos apresentam grãos nanométricos conforme esperado. Destacam-se os tamanhos de cristalito dos pós calcinados a $600^\circ C$ com 1 e 3%mol de LiCl que apresentam tamanho de cristalito de 1,6 nm e o pó com 10%mol de LiCl queimado a $900^\circ C$, que apresenta o maior tamanho de cristalito obtido, 13,4 nm, que ainda sim é um pó bastante fino.

Figura 1. Difratomogramas da amostra de aluminato de magnésio dopado com Li em diferentes temperaturas de queima ($600 - 900^\circ C$)

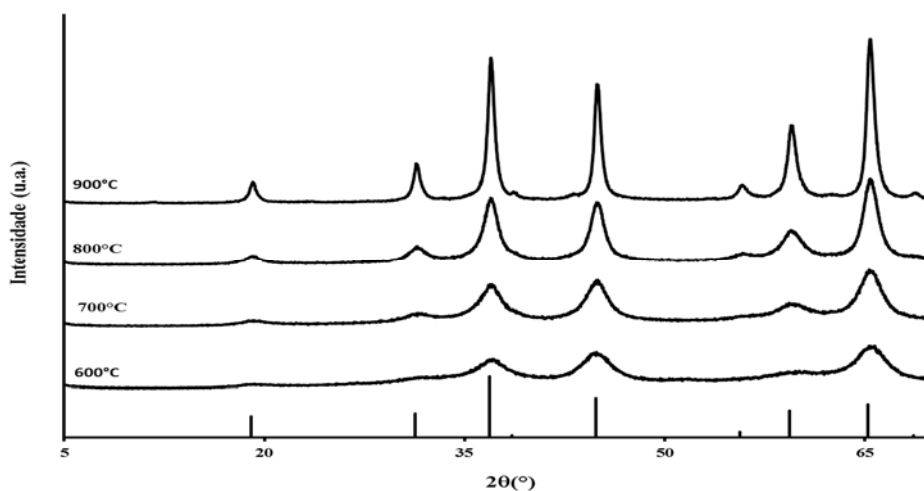
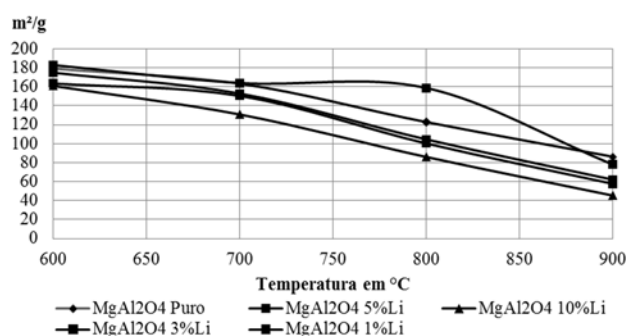


Tabela 1. Tamanho de Cristalito.

	0%	1%	3%	5%	10%
600°C	2,3	1,6	1,6	1,7	2,5
700°C	2,8	2,1	2,4	2,6	2,9
800°C	3,5	3,8	8,2	8,7	4,8
900°C	8,5	6,4	8,4	9,6	13,4

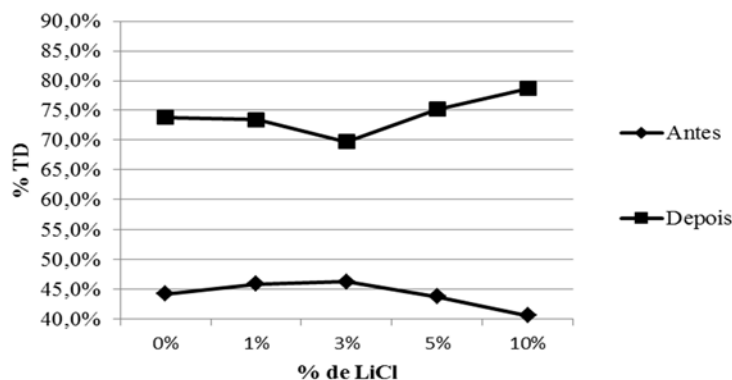
Para a análise de superfície específica pelo método BET, todas as amostras de $MgAl_2O_4$ passaram por um processo de tratamento a vácuo no equipamento VacPrep 061 por aproximadamente 24 horas a 250 °C, onde o teor restante de H_2O foi removido e o material obtido teve sua superfície específica determinada a partir da adsorção de gás nitrogênio por meio do equipamento Gemini 2375. Como podemos observar os resultados da Figura 2, o $MgAl_2O_4$ obtido apresentou uma área específica entre 160 e 180 m^2/g . A diminuição da área de superfície com o aumento da temperatura é devido ao crescimento de grão estimulado pelo aquecimento.

Figura 2. Análise de Superfície Específica



Para o cálculo da densidade pelo princípio de Arquimedes foi prensadas pastilhas do pó queimado a 600°C de cada amostra. Foram medidos, com o auxílio de um paquímetro, os diâmetros e alturas das pastilhas e suas massas seca, submersa e impregnada antes e depois da sinterização em forno mufla (EDG F 1650°C) durante 5 horas com rampa de aquecimento igual a 10°C/min. Os resultados que mais se destacam, como visto na Figura 3, são as amostras de 3%, que parece ser uma concentração limiar para uma mudança de comportamento de densidade antes e depois da sinterização; e a amostra de 10% de LiCl, que antes da sinterização apresentava a menor densidade e após a sinterização apresentou o maior resultado de 78,7%, o que comprova que o lítio usado como dopante serviu como um agente facilitador no processo de sinterização do material.

Figura 3. Densidade das amostras antes de depois da sinterização pelo princípio de Arquimedes



CONCLUSÕES

O aluminato de magnésio nanométrico dopado com cloreto de lítio foi obtido através da rota mista de síntese pelo método estado sólido e pelo método da co-precipitação na faixa de temperaturas 600°C - 900°C. Em todas as temperaturas de calcinação testadas, observou-se pelos difratogramas do material a presença de uma única fase, aluminato de magnésio. O material obtido encontrava-se puro e quanto mais alta a temperatura de calcinação, mais cristalino o material obtido. O tamanho de cristalito de todas as amostras caracterizadas para todas as temperaturas é nanométrico na faixa de 1,6-13,4 nm e destaca-se sua área de superfície específica entre 160 e 180 m²/g. Pelas medidas de densidade, podemos observar que o aditivo utilizado serviu como agente facilitador no processo de sinterização do material. O material sintetizado apresenta-se nanométrico, com estabilidade química e facilidade de densificação, propriedades importantes para aplicações tecnológicas e futuras aplicações na construção civil, como por exemplo construção de aquários, piscinas de vidros e telhados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMARGO, M.T.T.; JACQUES, Q.; CALIMAN, L.B.; MIAGAVA, J.; HOTZA, D.; CASTRO, R.H.R.; GOUVÊA, D. Synthesis of Ca-doped spinel by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Materials Letters*, 171, pg. 232–235, 2016.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Ciência e processamento de aluminato de magnésio nanocristalino com alta estabilidade para aplicações em ambientes extremos: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) 2013.

GILDE, G.; PATEL, P.; PATTERSON, P. Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, v.88, p. 2747-2751, 2005.

KRELL, A. AND BALES, A. Grain size dependent hardness of transparent magnesium aluminate spinel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, p.1-7, 2010.

SKAF. B. T. Sinterização e comportamento dinâmico do aluminato de magnésio aditivado com LiF e CaO. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. 2012. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

YAMAGATA, C. Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e Aplicação no sistema ZrO₂-MgO-Y₂O₃. Tese de doutorado em ciência (Tecnologia Nuclear e Materiais). Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares. 2004. São Paulo.