

Síntese de $MgAl_2O_4$ por combustão assistida por micro-ondas: influência dos parâmetros de síntese na formação e na estrutura cristalina

(Microwave combustion synthesis of $MgAl_2O_4$: influence of synthesis parameters on the formation and the crystal structure)

R. L. B. A. Medeiros¹, H. P. Macedo¹, A. A. S. Oliveira², V. R. M. Melo³, A. F. M. Carvalho⁴,
M. A. F. Melo^{1,4}, D. M. A. Melo^{1,3}

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais;

²Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo;

³Departamento de Química; ⁴Departamento de Engenharia Química

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN 59078-970

rodolfo@ufrn.br, helo.pimenta@ufrn.br, angelo@ufrn.br,

rodrigomelo2@ufrn.br, alexfontes@ufrn.br, mafm@ufrn.br, daraujomelo@ufrn.br

Resumo

Nos últimos anos a técnica de combustão assistida por micro-ondas vem recebendo uma atenção especial, por ser uma técnica rápida, de baixo custo e de fácil manuseio, que permite obter materiais com boa homogeneidade química. O aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) é um dos mais bem conhecidos materiais cerâmicos devido às suas excelentes propriedades, como alto ponto de fusão, elevada resistência mecânica em altas temperaturas, boa resistência ao choque térmico e resistência a ácidos e bases. O propósito deste trabalho é avaliar a influência da razão combustível/oxidante (Rco), temperatura de calcinação (Tcal) e da potência do micro-ondas (Pmic) na formação e na estrutura cristalina do $MgAl_2O_4$. Para realizar a reação de combustão foram utilizadas três potências (450, 675 e 900 W) e três razões combustível/oxidante (0,8:1, 1:1 e 1,2:1). O material foi calcinado em três temperaturas (700, 800 e 900 °C) e foram realizadas análises de difração de raios X e microscopia eletrônica por varredura. Um planejamento fatorial 2^3 foi utilizado para avaliar a influência da Rco, Tcal e Pmic nos parâmetros como a cristalinidade e o tamanho de cristalito. Os resultados mostram que para os $MgAl_2O_4$ sintetizados com Rco maiores que 1:1 e Pmic menores que 675 W são obtidos tamanhos de cristalito entre 10 e 20 nm quando calcinados a 700 e 800 °C. Com relação ao grau de cristalinidade, somente a Tcal exerce uma influência significativa.

Palavras-chave: $MgAl_2O_4$, combustão, micro-ondas, planejamento fatorial.

Abstract

In recent years, microwave combustion has received special attention because it is a quick, low cost and easy method that produces materials with good chemical homogeneity. Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) is one of the most well-known ceramic materials because of their excellent properties, such as high melting point, high mechanical strength at high temperatures, good resistance to thermal shock, and resistance to acids and bases. The purpose of this study was to evaluate the influence of three parameters on the formation and crystal structure of $MgAl_2O_4$: (1) fuel/oxidizer ratio (Rco), (2) calcination temperature (Tcal), and (3) microwave power (Pmic). To carry out the combustion reaction, three different power levels (450, 675 and 900 W) and three fuel/oxidant ratio (0.8:1, 1:1 and 1.2:1) were used. The materials were calcined at three different temperatures (700, 800 and 900 °C) and characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. A factorial design 2^3 was used to evaluate the influence of the three parameters on the crystallinity and crystallite size of the $MgAl_2O_4$ powders obtained. The results show that for $MgAl_2O_4$ synthesized with Rco larger than 1:1 and Pmic lower than 675 W small crystallite sizes between 10 and 20 nm were obtained when calcined at 700 and 800 °C. Regarding the degree of crystallinity, only the Tcal has significant influence.

Keywords: $MgAl_2O_4$, combustion, microwave, factorial design.

INTRODUÇÃO

O aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) é um dos materiais cerâmicos mais conhecidos devido às suas excelentes propriedades, como alto ponto de fusão (2135 °C), elevada resistência mecânica em altas temperaturas, boa resistência ao choque térmico e resistência a ácidos e bases

[1, 2]. Essas propriedades fazem com que o $MgAl_2O_4$ seja utilizado em diversas aplicações nas áreas de metalurgia, eletroquímica, materiais luminescentes e na indústria química na função de suporte catalítico [3-6]. O $MgAl_2O_4$ possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio (AB_2O_4), onde A representa um cátion metálico bivalente e o sítio B representa um cátion metálico trivalente, que ocupa um

sítio octaédrico [7, 8]. Para melhorar as propriedades do $MgAl_2O_4$ é necessário utilizar técnicas de preparação que permitam aumentar o grau de pureza, controlar o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas e minimizar os efeitos de aglomeração. Em aplicações como suporte catalítico, o $MgAl_2O_4$ deve apresentar alta área específica, pequeno tamanho de partícula e distribuição de tamanho de poros adequada [9, 10]. Assim, a seleção da técnica de preparação pode ser decisiva para o sucesso do $MgAl_2O_4$ em determinada aplicação. O processo mais utilizado na preparação do $MgAl_2O_4$ é por via reações em estado sólido utilizando Al_2O_3 e MgO [11]. Processos químicos como o sol-gel que utilizam os nitratos de Mg e Al como materiais de partida também são bastante utilizados [1, 6].

Nos últimos anos, a técnica de combustão assistida por micro-ondas vem recebendo atenção especial, por ser uma técnica rápida e de fácil manuseio, além de permitir que o material esteja praticamente pronto após a reação [12-15]. A técnica utiliza micro-ondas para dar ignição à combustão de uma solução formada por nitratos (oxidante) e ureia (combustível) e, no final, tem-se um produto na forma de pó. Diversos trabalhos mostram que a rota por micro-ondas permite formar cristais com tamanho entre 20 e 50 nm, enquanto o método de combustão convencional produz tamanhos de cristalitos na ordem de 100 a 250 nm [12, 16, 17]. Entretanto, poucos trabalhos avaliaram de forma mais ampla os parâmetros da síntese, principalmente a razão combustível/oxidante (Rco) e a potência do micro-ondas (Pmic). Assim, o propósito deste trabalho é avaliar a influência da razão combustível/oxidante (Rco), temperatura de calcinação (Tcal) e potência do micro-ondas (Pmic) na formação e na estrutura cristalina do $MgAl_2O_4$.

EXPERIMENTAL

O $MgAl_2O_4$ foi preparado em um forno micro-ondas doméstico adaptado para realizar a síntese. O fluxograma mostrado na Fig. 1 apresenta uma visão geral das etapas envolvidas na síntese. Os cálculos das quantidades dos nitratos de Al e Mg e de ureia (todos da Vetec) foram realizados baseando-se nos conhecimentos da área da química dos propelentes e explosivos adotando o $MgAl_2O_4$ como fórmula geral [18]. Inicialmente, foi feita a dissolução dos nitratos de Al e Mg em 10 mL de água destilada, sob agitação constante e temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada a ureia até verificar a sua completa solubilização. Após a obtenção de uma solução transparente, o béquer com o material foi colocado no forno micro-ondas. Foram utilizadas três potências (450, 675 e 900 W) e três razões combustível/oxidante (0,8:1, 1:1 e 1,2:1). Com aproximadamente 5 min ocorreu a reação de combustão e obteve-se o $MgAl_2O_4$ na forma de pó. O material foi calcinado em três temperaturas (700, 800 e 900 °C). A formação da estrutura cristalina foi investigada por difração de raios X (DRX) e a morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para as análises de difração de raios X, utilizou-

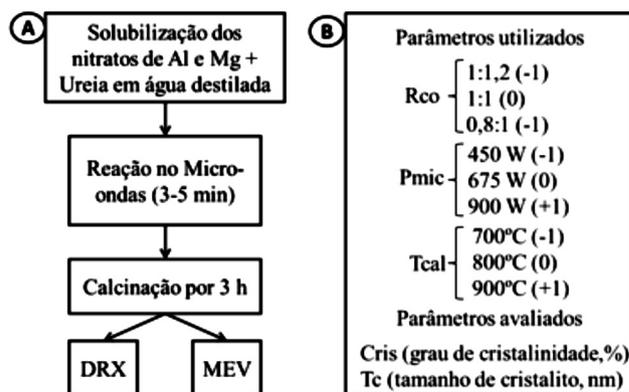


Figura 1: a) Visão geral do procedimento utilizado na síntese do $MgAl_2O_4$ e b) parâmetros utilizados na síntese, Rco (razão combustível/oxidante), Pmic (potência do micro-ondas) e Tcal (temperatura de calcinação), e parâmetros avaliados, Cris (grau de cristalinidade) e Tc (tamanho de cristalito).

[Figure 1: a) Overview of the procedure used in the synthesis of $MgAl_2O_4$, and b) parameters used in the synthesis, Rco (fuel/oxidant ratio), Pmic (microwave power) and Tcal (calcination temperature); and evaluated parameters, Cris (degree of crystallinity) and Tc (crystallite size).]

se um difratômetro de raios X da Shimadzu, XRD - 7000, equipado com um tubo de cobre ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) operando a $2^\circ/\text{min}$ com passo de $0,02^\circ$. O microscópio eletrônico utilizado foi da Shimadzu, SSX-550, equipado com filamento de tungstênio. Um planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais foi utilizado para avaliar a influência dos parâmetros da síntese no tamanho de cristalito e na cristalinidade do $MgAl_2O_4$. Os experimentos conduzidos nos pontos centrais (C) foram realizados para avaliar a reprodutibilidade da síntese. O tamanho de cristalito e a cristalinidade foram calculados através da equação de Scherrer [19] e pelo XRD-7000 Shimadzu Software.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 mostra os difratogramas de raios X dos pós obtidos em cada experimento. Pode-se observar que com exceção do experimento 3 (450 W, 1,2:1 e 700 °C), a fase cristalina do $MgAl_2O_4$ (JCPDS 01-075-1798), cuja posição do pico principal é em aproximadamente $36,85^\circ$, foi identificada em todos os experimentos. O experimento 4 (900 W, 1,2:1 e 700 °C) foi o que obteve a fase $MgAl_2O_4$ em menor quantidade, onde apenas um pico na posição 2θ de $44,03^\circ$ foi identificado. Produtos intermediários, como os óxidos de magnésio e alumínio, foram identificados nos experimentos 3, 4, 5 e 6, sendo o Al_2O_3 identificado apenas no experimento 4. A razão para justificar esse fato pode ser associada às diferentes configurações de Pmic, Rco e Tcal. No experimento 3, a baixa potência utilizada, juntamente com a menor temperatura de calcinação, não pode ter sido suficiente para formar a fase $MgAl_2O_4$, formando então o MgO cristalino e um Al_2O_3 amorfo. No experimento 4, a alta potência associada com uma solução rica em combustível

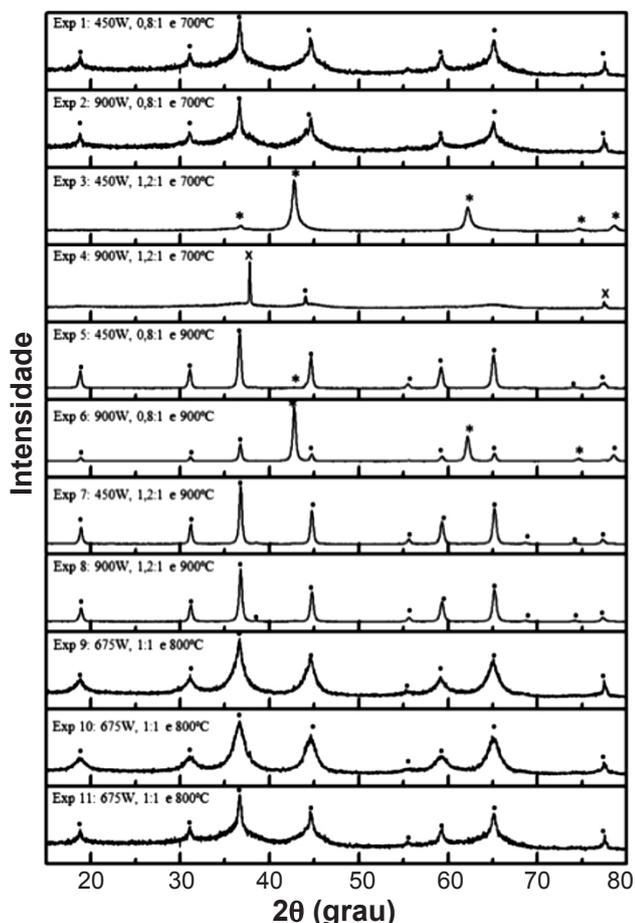


Figura 2: Difratoogramas de raios X dos óxidos obtidos em cada experimento, utilizando radiação Cu-K α : [●] MgAl₂O₄, [*] MgO e [x] Al₂O₃.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of the oxides obtained in each experiment, using Cu-K α radiation: [●] MgAl₂O₄, [*] MgO, and [x] Al₂O₃.]

(Rco 1,2:1) promoveu a formação do MgAl₂O₄ e, também, do Al₂O₃ cristalino. Nos experimentos 4 e 5, a formação do MgO pode ser associada a uma mistura pobre em combustível (Rco 0,8:1) ou à potência baixa (450 W), uma vez que ambas foram calcinadas a 900 °C e apresentaram formação do MgAl₂O₄. No experimento 5 (450 W, 0,8:1 e 900 °C) foi identificada uma pequena quantidade de MgO. Os experimentos que apresentaram o MgAl₂O₄ com estrutura cristalina mais bem definida foram os 5, 6 (900 W, 0,8:1 e 900 °C) e 8 (900 W, 1:1 e 900 °C), onde foram observados perfis com picos bem definidos e intensos. À vista disso, é possível a partir dos resultados identificar que existem determinadas configurações que promovem a formação da estrutura do MgAl₂O₄.

A partir dos difratogramas foram calculados o grau de cristalinidade (Cris) e o tamanho de cristalito (Tc) dos óxidos formados. Diversos trabalhos, principalmente os desenvolvidos na área de catálise, focam em métodos que proporcionam tamanhos de cristalitos cada vez menores, uma vez que estruturas em escala nanométrica podem ser o diferencial em aplicações dessa natureza [1, 20, 21]. A Tabela I mostra os resultados para cada experimento. Para analisar melhor a influência dos parâmetros da síntese nessas duas características, ambos os dados de grau de cristalinidade (Cris) e tamanho de cristalito (Tc) foram analisados segundo o ponto de vista estatístico.

A Tabela II mostra os resultados de cálculos dos efeitos para a resposta cristalinidade (Cris). Para um nível de confiança de 95% adotado, o valor p igual ou menor do que 0,05 indica que a variável influencia na resposta estudada, ou seja, a variável é estatisticamente significativa [22-24]. Assim, pode-se observar que apenas a Tcal foi considerada como uma variável que afeta consideravelmente o grau de cristalinidade dos MgAl₂O₄ formados. Essa análise é consistente no sentido de que a Tcal promove condições

Tabela I - Matriz do planejamento fatorial 2³, indicando as variáveis de entrada (parâmetros da síntese) e respostas (parâmetros avaliados). (C): ponto central.

[Table I - Matrix of the 2³ factorial design showing the input variables (parameters of synthesis) and responses (measured parameters). (C): central point.]

| Experimento | Parâmetros da síntese | | | Parâmetros avaliados | |
|-------------|-----------------------|------------|-----------|----------------------|---------|
| | Pmic (W) | Rco | Tcal (°C) | Cris (%) | Tc (nm) |
| 1 | 450 (-1) | 0,8:1 (-1) | 700 (-1) | 32,35 | 28,31 |
| 2 | 900 (+1) | 0,8:1 (-1) | 700 (-1) | 30,82 | 29,82 |
| 3 | 450 (-1) | 1,2:1 (+1) | 700 (-1) | 38,90 | 13,34 |
| 4 | 900 (+1) | 1,2:1 (+1) | 700 (-1) | 33,12 | 60,83 |
| 5 | 450 (-1) | 0,8:1 (-1) | 900 (+1) | 70,65 | 27,96 |
| 6 | 900 (+1) | 0,8:1 (-1) | 900 (+1) | 66,60 | 23,82 |
| 7 | 450 (-1) | 1,2:1 (+1) | 900 (+1) | 69,65 | 25,05 |
| 8 | 900 (+1) | 1,2:1 (+1) | 900 (+1) | 66,17 | 25,89 |
| 9 (C) | 675 (0) | 1:1 (0) | 800 (0) | 27,75 | 13,39 |
| 10 (C) | 675 (0) | 1:1 (0) | 800 (0) | 24,12 | 12,07 |
| 11 (C) | 675 (0) | 1:1 (0) | 800 (0) | 26,29 | 11,38 |

Tabela II - Resultados de cálculo dos efeitos considerando o limite de confiança de 95% para o parâmetro grau de cristalinidade (Cris).

[Table II - Estimate effects with a 95% confidence limit for the parameter of crystallinity (Cris).]

| | Efeito | Desvio padrão | t(2)* | p** | Limite inferior | Limite superior |
|----------|---------|---------------|---------|----------|-----------------|-----------------|
| Média | 44,22 | 0,551 | 80,3 | 0,000155 | 41,8 | 46,59 |
| Pmic (1) | -3,71 | 1,29 | -2,87 | 0,103 | -9,27 | 1,85 |
| Rco (2) | 1,86 | 1,29 | 1,44 | 0,287 | -3,70 | 7,42 |
| Tcal (3) | 34,5 | 1,29 | 26,7 | 0,00140 | 28,9 | 40,0 |
| 1 com 2 | -0,919 | 1,29 | -0,711 | 0,551 | -6,48 | 4,64 |
| 1 com 3 | -0,0572 | 1,29 | -0,0442 | 0,969 | -5,62 | 5,50 |
| 2 com 3 | -2,57 | 1,29 | -1,99 | 0,185 | -8,13 | 2,99 |
| 1*2*3 | 1,21 | 1,29 | 0,93 | 0,449 | -4,35 | 6,77 |

* - Efeito/desvio padrão; ** - Para $p < 0,05$, a variável é estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%.

Tabela III - Resultados de cálculo dos efeitos considerando o limite de confiança de 95% para o parâmetro tamanho de cristalino (Tc).

[Table III - Estimate effects with a 95% confidence limit for the crystallite size parameter (Tc).]

| | Efeito | Desvio padrão | t(2)* | p** | Limite inferior | Limite superior |
|----------|--------|---------------|-------|----------|-----------------|-----------------|
| Média | 24,7 | 0,318 | 80,3 | 0,000155 | 23,4 | 26,0 |
| Pmic (1) | 11,4 | 0,722 | 15,8 | 0,00398 | 8,32 | 14,5 |
| Rco (2) | 3,80 | 0,722 | 5,27 | 0,0343 | 0,693 | 6,91 |
| Tcal (3) | -7,40 | 0,722 | -10,2 | 0,00940 | -10,5 | -4,29 |
| 1 com 2 | 12,7 | 0,722 | 17,7 | 0,0032 | 9,63 | 15,8 |
| 1 com 3 | -13,1 | 0,722 | -18,1 | 0,00304 | -16,2 | -9,97 |
| 2 com 3 | -4,22 | 0,722 | -5,84 | 0,0281 | -7,33 | -1,11 |
| 1*2*3 | -10,3 | 0,722 | -14,2 | 0,00493 | -13,4 | -7,14 |

* - Efeito/desvio padrão; ** - Para $p < 0,05$, a variável é estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%.

Tabela IV - Análise de variância (ANOVA) no modelo matemático para o parâmetro tamanho de cristalito (Tc).

[Table IV - Analysis of variance (ANOVA) on the mathematical model for the crystallite size parameter (Tc).]

| | Soma quadrática | Graus de liberdade | Quadrado médio | Fcal | p |
|-----------------|-----------------|--------------------|----------------|-------|----------|
| Pmic (1) | 261,1 | 1 | 261,1 | 250,3 | 0,00398 |
| Rco (2) | 28,9 | 1 | 28,9 | 27,7 | 0,03428 |
| Tcal (3) | 109,4 | 1 | 109,4 | 104,9 | 0,00940 |
| 1 com 2 | 324,6 | 1 | 324,6 | 311,2 | 0,0032 |
| 1 com 3 | 341,9 | 1 | 341,9 | 327,8 | 0,00304 |
| 2 com 3 | 35,6 | 1 | 35,6 | 34,1 | 0,02806 |
| 1*2*3 | 210,1 | 1 | 210,1 | 201,4 | 0,00493 |
| Falta de ajuste | 637,799 | 1 | 637,8 | 611,4 | 0,001631 |
| Erro puro | 2,086 | 2 | 1,04 | | |
| Total | 1951,467 | 10 | | | |

cinéticas adequadas para que os átomos se organizem de forma mais ordenada. As outras variáveis como Pmic e Rco não influenciam de modo significativo no grau de cristalinidade (Cris). Portanto, a análise estatística dessa resposta foi encerrada nos cálculos dos efeitos, uma vez

que somente uma variável foi considerada estatisticamente significativa.

Por outro lado, todas as variáveis foram consideradas estatisticamente significativas para o parâmetro tamanho de cristalito (Tc), conforme mostra a Tabela III, onde o

valor p calculado é menor que 0,05. Os parâmetros R_{co} e P_{mic} promovem o aumento do tamanho de cristalito à medida que essas variáveis são ajustadas em função das três temperaturas de calcinação. Assim, é interessante notar que a R_{co} e P_{mic} são parâmetros que afetam diretamente no tamanho final do cristalito, onde, de maneira geral, deve-se evitar que se utilize alta potência e misturas ricas em combustível para ter tamanho pequeno de cristalito, conforme evidenciado pelo efeito positivo da interação $P_{mic} \times R_{co}$ mostrado na Tabela III. A T_{cal} também exerceu um papel importante para redução do tamanho de cristalito: quando a T_{cal} é aumentada, ocorre um aumento da cristalinidade do $MgAl_2O_4$ e novos cristais surgem com tamanho pequeno de cristalito. No entanto, os outros cristais existentes após a reação de combustão crescem com o tempo de calcinação [20]. Neste caso, o aumento da T_{cal} só contribui quando a solução é pobre em combustível (R_{co} 0,8:1), onde nesta condição produz um óxido menos cristalino quando comparado com o uso da solução rica em combustível (R_{co} 1,2:1). O modelo matemático que representa o experimento, está apresentado na Equação A:

$$T_c = 5,7 \times P_{mic} + 1,9 \times R_{co} - 3,7 T_{cal} + 6,35 \times P_{mic} \times R_{co} - 6,55 \times P_{mic} \times T_{cal} - 2,11 \times R_{co} \times T_{cal} \times P_{mic} \times R_{co} \times T_{cal} - 5,15 \times P_{mic} \times R_{co} \times T_{cal} \quad (A)$$

A Tabela IV apresenta a análise de variância (ANOVA) para cada coeficiente do modelo. A ANOVA é o teste que valida o modelo matemático baseando-se nos valores de p e comparando o F_{cal} (F calculado) com o F_{tab} (F tabelado) [22]. Neste caso, os valores de p menores que 0,05 para o nível de confiança de 95% e o F_{cal} maior que o F_{tab} (8,887) mostram que o modelo é estatisticamente significativo, e, portanto, representa o experimento.

As superfícies de resposta mostradas nas Figs. 3a, 3b e 3c foram construídas nas três temperaturas de calcinação, 700, 800 e 900 °C, respectivamente, visando avaliar a influência de P_{mic} e R_{co} no tamanho de cristalito em

cada temperatura. Nas T_{cal} de 700 e 800 °C, Figs. 3a e 3b, a combinação de uma mistura rica em combustível (R_{co} acima de 1:1) com uma potência baixa (abaixo de 675 W) produz $MgAl_2O_4$ com tamanhos de cristalito que variam entre 10 e 20 nm. Entretanto, na T_{cal} de 900 °C o comportamento é o contrário, ou seja, tamanhos de cristalitos menores de $MgAl_2O_4$ são obtidos quando a solução é pobre em combustível (R_{co} abaixo de 1:1) e a P_{mic} é acima de 675 W. Isso ocorre devido à combustão incompleta formando um $MgAl_2O_4$ menos cristalino, quando comparado ao $MgAl_2O_4$ formado a partir de uma R_{co} igual a 1,2:1. Assim, os novos cristais formados na calcinação a 900 °C não têm condições cinéticas suficientes para crescer consideravelmente, resultando em um $MgAl_2O_4$ com menor T_c , quando comparado a outros $MgAl_2O_4$ calcinados nesta temperatura. Dessa forma, quando o interesse é produzir $MgAl_2O_4$ com um alto grau de cristalinidade e com pequenos tamanhos de cristalitos, deve-se usar R_{co} menor que 1:1, potência acima de 675 W e calcinar na T_{cal} de 900 °C. Em contrapartida, quando o interesse é produzir um $MgAl_2O_4$ com uma estrutura menos cristalina, pode-se indicar que a utilização de R_{co} acima de 1:1, potência abaixo de 675 W e calcinação na T_{cal} de 700 °C produzirá $MgAl_2O_4$ com pequenos tamanhos de cristalitos.

A influência das condições de síntese do $MgAl_2O_4$ na morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica por varredura (MEV), que é mostrada na Fig. 4. De maneira geral, a morfologia dos óxidos formados é na forma de placas arranjadas umas sobre as outras, com exceção dos experimentos 3 e 6, cuja morfologia é típica do MgO . A formação de poros no interior das placas também foi observada nos experimentos 1, 2, 7 e 8. Os outros experimentos como os 4, 5, 9, 10 e 11 mostram placas mais finas e menos porosas. Contudo, não é possível afirmar o quanto os parâmetros de síntese influenciam na formação da porosidade nas placas, principalmente, com relação a R_{co} e P_{mic} .

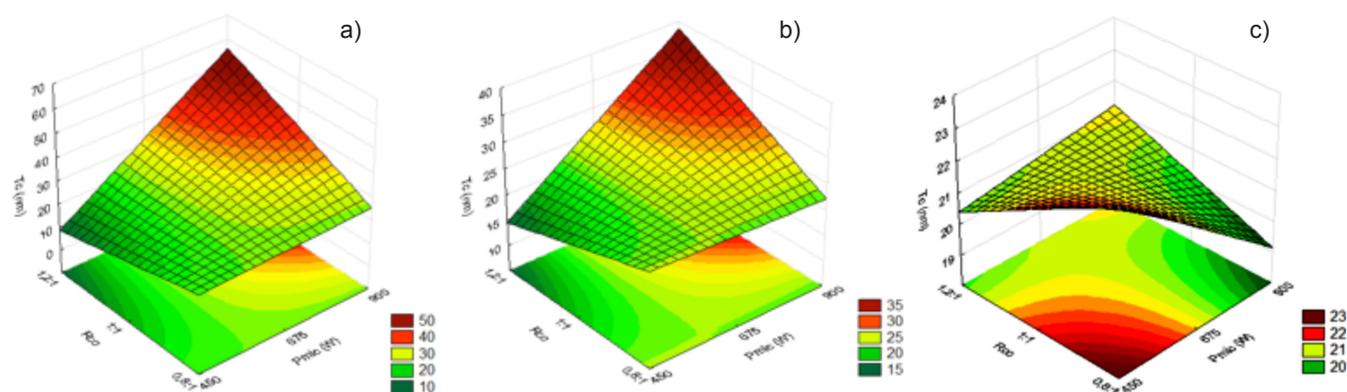


Figura 3: Superfícies de resposta mostrando a influência de R_{co} e P_{mic} no tamanho de cristalito (T_c) no $MgAl_2O_4$ calcinados a: (a) 700 °C, (b) 800 °C e (c) 900 °C.

[Figure 3: Response surfaces showing the influence of R_{co} and P_{mic} on the $MgAl_2O_4$ crystallite size (T_c) calcined at: (a) 700 °C, (b) 800 °C and (c) 900 °C.]

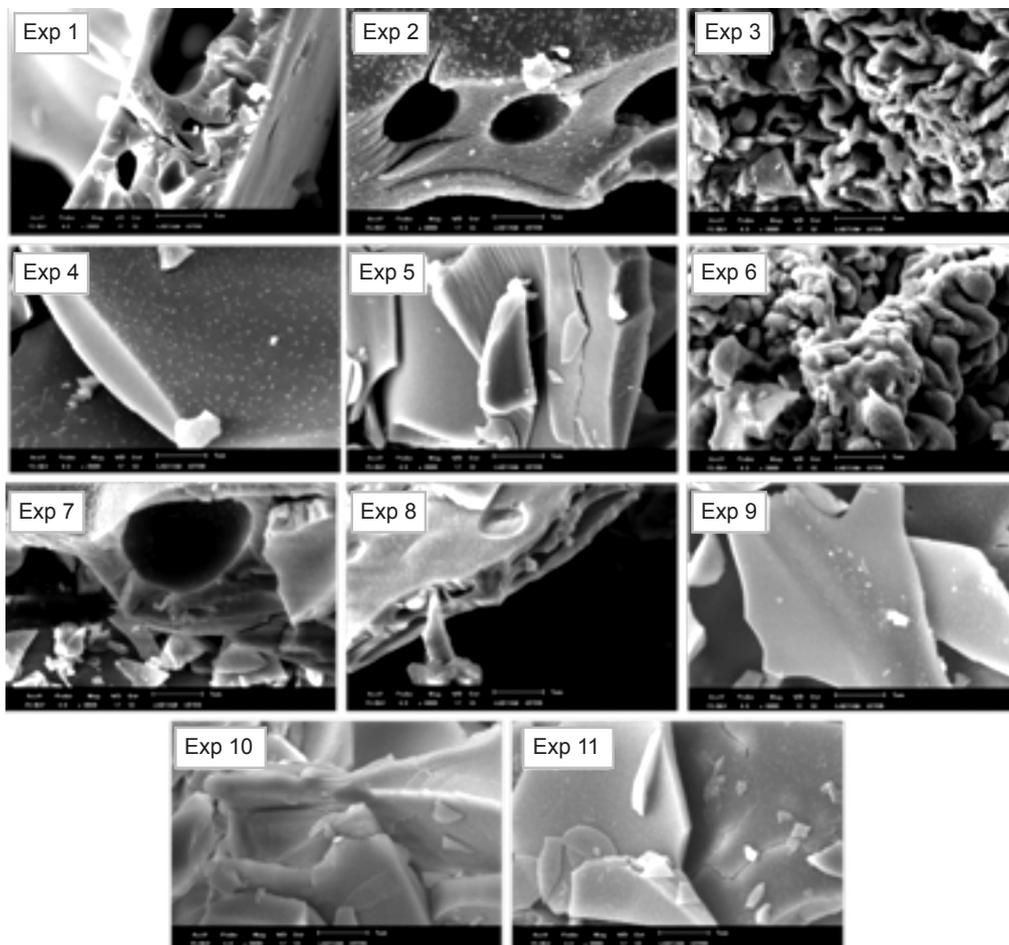


Figura 4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos óxidos obtidos em cada experimento.
 [Figure 4: SEM micrographs of the oxides obtained in each experiment.]

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que os parâmetros da síntese de combustão, como a razão combustível/oxidante (R_{co}) e a potência do micro-ondas (P_{mic}), afetam diretamente a formação e estrutura do $MgAl_2O_4$. Esses parâmetros associados a diferentes temperaturas de calcinação (T_{cal}) podem implicar na formação de produtos intermediários como o MgO e Al_2O_3 , e, também, no tamanho de cristalito. Tamanhos de cristalitos entre 10 e 20 nm podem ser obtidos calcinando os pós a 700 e 800 °C e ajustando os parâmetros da síntese por combustão para R_{co} maior que 1:1 e P_{mic} menor que 675 W. Para formar $MgAl_2O_4$ com maior grau de cristalinidade e menor tamanho de cristalito, as condições para realizar a reação de combustão deve ser R_{co} menor que 1:1 e P_{mic} maior que 675 W, com tratamento térmico a 900 °C. Quanto ao grau de cristalinidade, somente a T_{cal} exerce uma influência significativa. A análise de microscopia eletrônica de varredura revela uma morfologia formada por placas e a presença de MgO nos experimentos 3 e 6.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia

Ambiental (LABTAM, UFRN), onde todos os ensaios foram realizados e à CAPES e ao PPGCEM pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Sanjabi, A. Obeydavi, J. Alloys Compd. **645** (2015) 535-540.
- [2] C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi, R. Lazău, P. Barvinschi, G. Mărginean, J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 2-3 (2007) 707-710.
- [3] N. Hadian, M Rezaei, Fuel **113** (2013) 571-579.
- [4] M.J. Iqbal, B. Ismail, C. Rentenberger, H. Ipser, Mater. Res. Bull. **46**, 12 (2011) 2271-2277.
- [5] D. Mei, V-A. Glezakou, V. Lebarbier, L. Kovarik, H. Wan, K.O. Albrecht, M. Gerber, R. Rousseau, R.A. Dagle, J. Catal. **316** (2014) 11-23.
- [6] J. Xiaolin, Z. Haijun, Y. Yongjie, L. Zhanjie, Mater. Sci. Eng.: A, **379**, 1-2 (2004) 112-118.
- [7] R. Dutta, N. Mandal, J. Phys. Chem. Sol. **73**, 9 (2012) 1099-1105.
- [8] A.H. Reshak, S.A. Khan, Z.A. Alahmed, Optical Mater. **37** (2014) 322-326.
- [9] A. Horváth, L. Gucci, A. Kocsonya, G. Sáfrán, V. La

- Parola, L.F. Liotta, G. Pantaleo, A.M. Venezia, Appl. Catal. A: General **468** (2013) 250-259.
- [10] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, Appl. Catal. A: General **273**, 1-2 (2004) 75-82.
- [11] A.A-Majeed, L.R. Ping, T.W. Dung, Mater. Res. Bull. **36** (2001) 1417-1430.
- [12] I. Ganesh, R. Johnson, G.V.N. Rao, Y.R. Mahajan, S.S. Madavendra, B.M. Reddy, Ceram. Int. **31**, 1 (2005) 67-74.
- [13] I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Saha, Y.R. Mahajan, J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 2 (2004) 201-207.
- [14] I. Gómez, M. Hernández, J. Aguilar, M. Hinojosa, Ceram. Int. **30**, 6 (2004) 893-900.
- [15] R. Rosa, P. Veronesi, C. Leonelli, Chem. Eng. Process.: Process Intensification **71** (2013) 2-18.
- [16] K. Laishram, R. Mann, N. Malhan, Ceram. Int. **38**, 2 (2012) 1703-1706.
- [17] J. Bai, J. Liu, C. Li, G. Li, Q. Du, Adv. Powder Technol. **22**, 1 (2011) 72-76.
- [18] S.R. Jain, K.C. Adiga, Combustion Flame, **40** (1981) 71-79.
- [19] L. Alexander, H.P. Klug, J. Appl. Phys. **21**, 2 (1950) 137.
- [20] R. Septawendar, S. Sutardi, A. Rachman, J. Ceramic Process. Res. **15**, 6 (2014) 530 - 534.
- [21] A.L. Heck, S.R. Taffarel, R. Hoffmann, U.L. Portugal Jr, Cerâmica **51** (2005) 117-120.
- [22] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, *Statistics for Experiments: Design, Innovation and Discovery*, 2^a Ed., Wiley - Interscience, New Jersey (2005).
- [23] M.I. Rodrigues, A.F. Iemma, *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos - Uma Estratégia Sequencial de Planejamentos*, Editora Casa do Pão, S. Paulo (2005).
- [24] B.B. Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, *Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, 4^a Ed, Editora Bookman, Porot Alegre (2010). (Rec. 31/08/2015, Rev. 26/11/2015, Ac. 05/01/2016)