

## Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ a partir de soluções aquosas salinas de alumínio e magnésio

### *Synthesis of $MgAl_2O_4$ from aqueous saline solutions of aluminum and magnesium*

Elton Silva Neves<sup>1</sup>  
Bruno Vidal Almeida<sup>2</sup>  
Felipe de Campos Carreri<sup>3</sup>  
Fernando Vernilli<sup>4</sup>

Artigo  
Original

Original  
Paper

#### Palavra-chave:

Espinélio

Reações via fase  
líquida

Tratamento térmico

#### Resumo:

O espinélio de alumina-magnésio ( $MgAl_2O_4$ ), convencionalmente, é preparado pelo processo de reação no estado sólido usando óxido de magnésio ( $MgO$ ) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) como materiais precursores, porém as condições cinéticas exigidas neste processo restringem sua viabilidade econômica. A partir de misturas de soluções salinas aquosas dos íons precursores da fase espinélio é possível obter o composto em temperaturas moderadas sem que haja formação de precursores insolúveis. O presente estudo visa avaliar a formação e a estabilidade química do  $MgAl_2O_4$  via solução aquosa dos nitratos partadores dos íons de alumínio e magnésio em função da temperatura. Com fins de comparação, o espinélio alumínio-magnésio também foi preparado através do método convencional adotando-se uma mistura estequiométrica de os óxidos de alumínio e magnésio.

#### Abstract:

*The aluminum-magnesium spinel ( $MgAl_2O_4$ ), conventionally, is prepared by solid state reaction using magnesium oxide ( $MgO$ ) and aluminum oxide ( $Al_2O_3$ ) as precursor; but the kinetic conditions required for this process restrict its economic feasibility. From mixtures of aqueous saline solutions of the precursor ions is possible to obtain the compound at moderate temperatures without the formation of insoluble precursors.. This study aims to evaluate the formation and chemical stability of  $MgAl_2O_4$  obtained from solution of nitrates of aluminum and magnesium as function of temperature. For purposes of comparison, the aluminum-magnesium spinel also was prepared by the conventional method adopting a stoichiometric mixture of oxides of aluminum and magnesium.*

#### Key words:

*Ferritic-Martensitic*

*Low Carbon Steel*

*Hot Rolled*

<sup>1</sup> Engenheiro de Materiais – CSN

<sup>2</sup> Aluno de doutorado em Engenharia de Materiais – EEL/USP

<sup>3</sup> Aluno de Mestrado em ciências dos Materiais – INPE

<sup>4</sup> Docente do Mestrado Profissional do Centro Universitário de Volta Redonda

## 1. Introdução

O espinélio de alumínio magnésio é um material com diversas aplicações industriais devido às suas propriedades: alto ponto de fusão, baixa expansão térmica, alta resistência a ataques químicos, boa resistência mecânica, baixa constante dielétrica e excelentes propriedades ópticas. [1-3]

O desenvolvimento de materiais cerâmicos e refratários com a adição de  $MgAl_2O_4$  começou por volta do início do século XX [4], porém o seu uso prático não foi possível devido ao alto custo de produção. Tijolos deste material foram primeiramente aplicados nas regiões de queima e transição de fornos rotativos para produção de cimento [5].

Na última década, a substituição dos refratários convencionais de  $Al_2O_3/SiC/C$ , utilizados no revestimento de carros torpedo na indústria siderúrgica, por refratários contendo espinélio de magnésio e alumínio ( $Al_2O_3/SiC/C/MgAl_2O_4$ ), permitiu um aumento significativo da campanha. O maior custo dos refratários com o espinélio é justificado pela menor necessidade de reparos de carros torpedos possibilitando uma maior produtividade dos Altos Fornos [6].

O uso deste material como suporte para catalizadores metálicos é recente e sua aplicação tem dado bons resultados [7-9]. Nesses casos, o espinélio possui propriedades interessantes como caráter químico de baixa acidez, caráter hidrofóbico, alta resistência térmica e boa interação com a fase metálica. Este material também tem sido usado como suporte para catalizadores em processos de desidrogenação [10] e outros tipos de reação [11, 12].

Convencionalmente,  $MgAl_2O_4$  é preparado pelo processo de reação no estado sólido usando óxido de magnésio ( $MgO$ ) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) como materiais precursores. [13, 14], quando misturada com  $MgO$ . Zhang e Li [15]



Para estudar a formação do espinélio, o sal misto obtido através da secagem da solução foi transferido para um cadinho de alumina e levado ao forno elétrico muflado, onde foi tratado termicamente em atmosfera oxidante (ar) em temperaturas de 500 à 1000°C, por 2 horas.

analisaram o efeito do polimorfismo da alumina na síntese e densificação do espinélio, seus estudos relacionaram a reatividade da alumina com a capacidade de formação de espinélio.

A sua produção a partir de uma solução de nitratos de alumínio e magnésio utilizando carbonato de amônio como precipitante foi estudada por Li et al. [16]. Foram formados os precursores,  $[NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O]$  e  $[Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O]$ , sendo estes decompostos à temperaturas de 400°C à 1300°C para formar o espinélio.

O objetivo deste trabalho foi estudar a formação e a estabilidade química do  $MgAl_2O_4$  a partir de soluções mistas de nitratos de alumínio e magnésio em função da temperatura, de modo que não haja a necessidade de formação de precursores insolúveis, mas que possa ser produzido diretamente da solução. Com fins de comparação, o espinélio alumínio-magnésio também foi preparado através do método convencional adotando-se uma mistura estequiométrica de os óxidos de alumínio e magnésio.

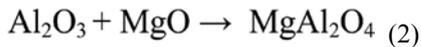
## 2. Materiais e Métodos

Foram preparadas soluções aquosas saturadas de nitrato de alumínio nonahidratado P.A.,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  e nitrato de magnésio hexahidratado P.A.,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Posteriormente as soluções foram misturadas obedecendo a razão estequiométrica de 2 mols de Al para 1 mol de Mg, de acordo com a reação mostrada na *Equação 1*. A solução resultante foi seca em estufa à 100°C. Com a finalidade de determinar as temperaturas de decomposição da mistura foi realizada análise térmica simultânea (TG/DTA), numa taxa de 10°C/min, até 1000°C, em equipamento Setaram Labsys TGA-DTA 1600, sem atmosfera controlada.

O forno foi aquecido numa razão de 10°C/min até alcançar a temperatura final desejada.

Com fins de comparação, o espinélio alumínio-magnésio também foi preparado através do método convencional de reação no estado sólido entre os óxidos de alumínio e magnésio.

Estes foram obtidos através da decomposição de seus nitratos em forno muflado, numa temperatura de 400°C. Os óxidos resultantes foram misturados na razão estequiométrica, de acordo com a reação mostrada na *Equação 2*, sendo em seguida prensados uniaxialmente à 4 ton. As pastilhas obtidas foram tratadas termicamente em forno muflado em temperaturas de 900 e 1000°C, por 2 horas.



Os pós obtidos em cada tratamento térmico foram cominuídos à tamanho de partículas passante em peneira ABNT 270 e as fases formadas foram determinadas por difratômetro Empyriam da Panalytical utilizando radiação Cu-K $\alpha$ 1 à voltagem de 40kV e corrente 30mA. As amostras foram varridas de 5° à 75° 2 $\theta$  numa taxa de 0,05°/s.

A estabilidade química do espinélio produzido também foi estudada. O material obtido em diferentes temperaturas foi mantido em presença de água deionizada por 2 semanas. Após o término deste período, o material foi separado da água por filtração e seco em estufa à 80°C. As análises difratométricas foram realizadas da maneira descrita anteriormante.

### 3. Resultados e Discussão

A *Figura 1* mostra o gráfico de análise térmica gravimétrica simultânea. É possível observar picos endotérmicos entre 100 e 250°C, resultantes da desidratação molecular dos nitratos. À cerca de 400°C ocorre um pico endotérmico relacionado à decomposição dos nitratos. A porcentagem de massa perdida corresponde à massa de óxidos de nitrogênio e oxigênio liberados. A partir deste ponto, não é observada perda de massa. A única transformação restante é a cristalização do material, que ocorre ao decorrer de uma grande faixa de temperatura, como pode ser observado nos difratogramas da *Figura 2*. Assim não observa-se picos na linha de fluxo de calor, apenas mudanças sutis na inclinação da curva.

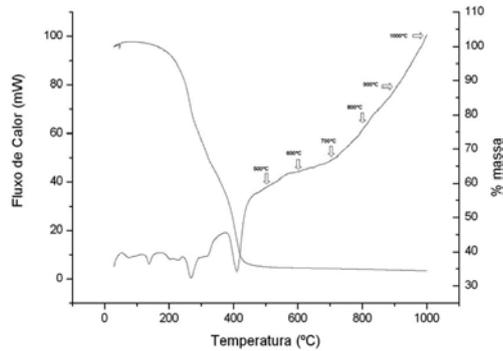


Figura 1. Análise térmica simultânea dos materiais precursores do espinélio. As análises foram realizadas desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C.

São apresentados na *Figura 2* os difratogramas de raios X do material resultante dos tratamentos térmicos do nitrato misto de alumínio e magnésio numa faixa de temperatura de 500° C até 1000° C.

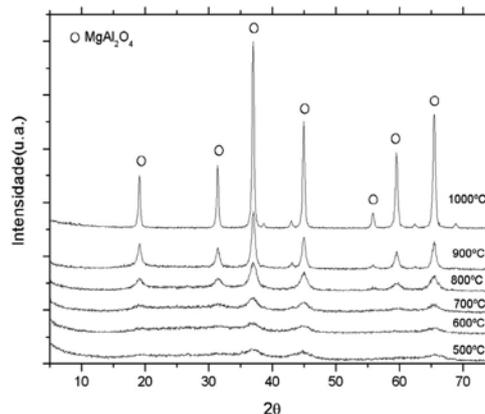


Figura 2. Difratogramas de raios X do material resultante dos tratamentos térmicos do nitrato misto de alumínio e magnésio. As análises foram realizadas em amostras tratadas a 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C.

É possível verificar que o material obtido já apresenta a orientação da fase espinélio mesmo nas menores temperaturas, embora com uma cristalinidade muito baixa. À temperatura de 1000 °C os picos do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostram-se bem definidos, sendo que as partículas se arranjam de forma a gerar um material cristalino.

O grau de cristalinidade nas amostras é apresentado na *Figura 3*. O cálculo foi feito com ajuda do software de análise PANalytical X'Pert HighScore Plus, através da comparação com um padrão 100% cristalino. Este gráfico nos mostra que as amostras apresentam cristalinidade superior a 50% apenas quando tratadas em temperaturas superiores a 900°C.

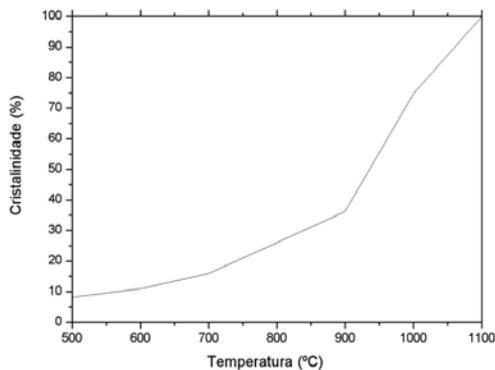


Figura 3. Grau de cristalinidade das amostras em função da temperatura, calculado no software de análise PANalytical X'Pert HighScore Plus, através da comparação com um padrão 100% cristalino.

Quando a solução de nitratos inicial é seca, acontece a cristalização dos nitratos. A substância obtida pode ser considerada um sal duplo de alumínio e magnésio, contendo estes íons metálicos homogeneamente difundidos pelo cristal. Ao ocorrer a decomposição dos íons nitrato, estes liberam óxidos de nitrogênio e oxigênio na forma gasosa, e ainda deixam átomos de oxigênio no cristal. Assim, logo após a decomposição, há um rearranjo dos átomos afim de criar uma estrutura mais estável. As possibilidades são a formação dos óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnésio ( $\text{MgO}$ ) ou o espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Porém, este último é o material observado pois sua formação é termodinamicamente mais favorável do que os outros óxidos.

O método convencional de obtenção de espinélio por reação no estado sólido mostrou-se incapaz de gerar espinélio puro em temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ , como pode ser observado na Figura 4. A  $900^\circ\text{C}$ , a reação não se processou e apenas o  $\text{MgO}$  pôde ser detectado pois a alumina não apresentou cristalinidade significativa. Apenas em temperaturas maiores foi possível detectar o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalino, além do espinélio em pequenas quantidades.

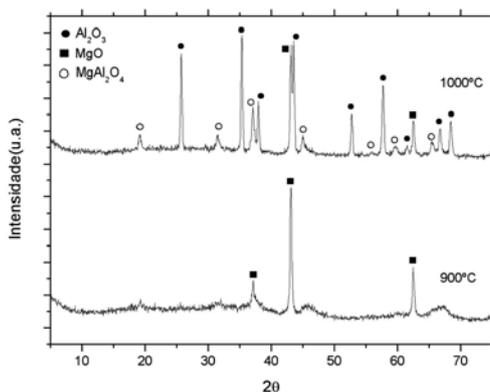


Figura 4. Difratogramas de raios X das amostras tratadas a  $900^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ .

A Figura 5 mostra os difratogramas das amostras de espinélio após o estudo de hidratação.

Após duas semanas na presença de água deionizada, houve a formação da fase  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  na maioria das amostras. Esta fase não foi observada apenas no material tratado a  $1000^\circ\text{C}$ . O baixo grau de cristalinidade das demais amostras, observado na Figura 3, leva a crer que estas possuem uma maior área superficial, tornando-as suscetíveis a reagir com a água.

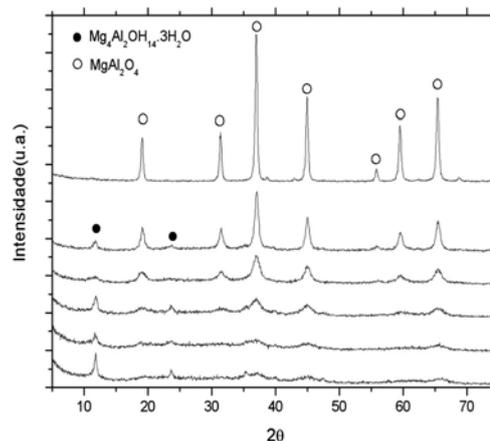


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras de espinélio após o estudo de hidratação.

#### 4. Conclusão

Este método de decomposição de nitratos de alumínio e magnésio mostrou-se capaz de produzir espinélio mesmo em temperaturas inferiores a  $500^\circ\text{C}$ . O material mostra elevada pureza, mas possui cristalinidade acima de 50% apenas quando tratado em temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ , a qual possui estabilidade quanto a rehidratação. O espinélio foi produzido diretamente a partir das soluções, sendo que estas podem ser usadas para impregnar materiais porosos formando o  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  *in situ*. Este tipo de material pode hidratar se for produzido em temperaturas menores do que  $1000^\circ\text{C}$ , formando a fase  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Isto pode ser prejudicial para algumas aplicações, onde a formação deste composto seja indesejada.

## 5. Referências Bibliográficas

1. BAUDIN, G.; MARTINEZ, R.; PENA, P. High-temperature mechanical behavior of stoichiometric magnesium spinel. **Journal American Ceramics Society**, v. 78, p. 1857-1862, 1995.
2. GANESH, I; BHATTAACHARJEE, S; SAHA, B.P.; JOHNSON, R.; RAJESHWARI, K.; SENGUPTA, R.; RAMANA RAO, M. V.; MAHAJAN, Y. R. An efficient  $MgAl_2O_4$  spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high- $Al_2O_3$  and MgO-C refractories. **Ceramics International**, v. 28, p. 245–253, 2002.
3. HING, P. Fabrication of translucent magnesium aluminate spinel, its compatibility in sodium vapors, **Journal Mater Science**, v. 11, p. 1919-1926, 1976.
4. KARISHEFF, A. D., Refractory Products and Method of Fabrication. **France Patent**, v. 24, n° 3500016, 1905.
5. GONSALVES, G. E. Magnesia-Spinel Brick for Cement Rotary Kilns. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 72, p.49-54, 1993.
6. Justus, S. M. Post mortem study of  $Al_2O_3/SiC/C/MgAl_2O_4$  ceramic lining used in torpedo cars. **Ceramic International**, v. 31, p. 897-904, 2005.
7. ARMENDÁRIZ, H.; GUZMÁN, A.; TOLEDO, M.; LLANOS, M.; VAZQUEZ, A.; AGUILAR-RÍOS, G. Isopentane dehydrogenation on Pt-Sn catalysts supported on AL-Mg-O mixed oxides: effect of Al/Mg atomic ratio. **Applied Catalysis**, v. 211, p. 69, 2001.
8. GANESH, I. Fabrication of magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel foams. **Ceramics International**, v. 37, p. 2237-2245, 2011.
9. VARNIER, O.; HOVNANIAN, N.; LARBOT, A.; BERGEZ, P.; COT, L.; Sol-gel synthesis of magnesium aluminum spinel from a heterometallic alkoxide. **Materials Research Bulletin**, v. 29, p. 479-488, 1994.
10. ZHIHUI, Z.; NAN, L.; Influence of Mechanical Activation of  $Al_2O_3$  on Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel. **Science of Sintering**, v. 36, p. 73-79, 2004.
11. SEHESTED, J.; CARLSSON, A.; JANSSENS, T.; HANSEN, P. Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on  $MgAl_2O_4$  Spinel Supports. **Journal of Catalysis**, v.197, p. 200–209, 2001.
12. F. Basile, G. Fornasari, V. Rosetti, F. Trifiro, A. Vaccari, Effect of the Mg/Al ratio of the hydrotalcite-type precursor on the dispersion and activity of Rh and Ru catalysts for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v. 91–92, p. 293, 2004.
13. BAKKAR, W.; LINDSAY, J. G. Reactive magnesia spinel, preparation and properties. **American Ceramics Society**. v. 46, p.1094-1097, 1967.
14. HUANG, H.; KONG, L. B.; MA, J.  $MgAl_2O_4$  spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process. **Materials Letters**, v. 56 p. 238-243, 2002.
15. ZHANG, Z.; LI, N. Effect of polymorphism of  $Al_2O_3$  on the synthesis of magnesium aluminate spinel. **Ceramics International**, v. 31, p. 583-589, 2005.
16. LI, J. C. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ( $MgAl_2O_4$ ) powder. **Ceramics International**, v. 27, p. 481-489, 2001.

---

### Endereço para Correspondência:

Fernando Vernilli Júnior - [fernando.vermilli@usp.br](mailto:fernando.vermilli@usp.br)  
Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP