

## **INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE AQUECIMENTO EXTERNO NA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO ALUMINATO DE NÍQUEL**

**P. C. Fernandes, patricia.fernandes24@hotmail.com<sup>1</sup>**

**P. T. A. Santos, polyanaquimica@yahoo.com.br<sup>1</sup>**

**A. S. Silva, adriano\_santana@yahoo.com.br<sup>1</sup>**

**R.H.G. A. Kiminami, ruth@power.ufscar.br<sup>2</sup>**

**E. M. Araújo, edcleide@dema.ufcg.edu.br<sup>1</sup>**

**A. C. F. M. Costa, anacristina@dema.ufcg.edu.br<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, 58109-970, Campina Grande-PB, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, CEP 13565-905, São Carlos - SP, Brasil.

**Resumo:** Este trabalho tem como objetivo analisar a influência do aumento da temperatura de aquecimento externo na síntese por reação de combustão com o intuito de avaliar as características estruturais e morfológicas do aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). A síntese foi realizada em um recipiente do tipo cadinho de sílica vítrea e um forno mufla resistivo onde o aquecimento externo variou nas temperaturas de 500, 700 e 900°C. A estequiometria foi estabelecida de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos com base nos reagentes oxidantes (nitratos de níquel e de alumínio) e redutor (uréia). As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raio-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX mostraram que para todas as temperaturas houve a formação da estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso do aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). O aumento da temperatura proporcionou uma elevação na cristalinidade e redução do alargamento dos picos de difração, conseqüentemente, um aumento no tamanho de partículas e redução da área superficial. Através dos espectros de FTIR foi observado a formação de duas bandas de absorção, abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , que são características do espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , como também vibrações do grupo Al-O coordenado tetraedricamente e as vibrações de estiramento do grupo Ni-O de coordenação octaédrica. As micrografias de MEV mostram o efeito do aumento da temperatura na formação dos aglomerados maiores, e densos.

**Palavras-chave:** aluminato de níquel, reação de combustão, difração de raio-X;

### **1. INTRODUÇÃO**

O aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal  $\text{AB}_2\text{O}_4$  que consiste de um arranjo de empacotamento fechado cfc de átomos de oxigênio, com dois sítios cristalograficamente não equivalentes tetraédricos (A) e octaédricos (B), onde A e B representam os íons bivalentes ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ), respectivamente (Arian et al, 2001). Este material é muito conhecido por sua grande estabilidade térmica e por sua inércia química, além do alto ponto de fusão, baixo custo e vida longa (Hansin et al., 2008 e Vijaya et al., 2008) por isso sua importância como material resistente à altas temperaturas (Phani et al, 2001), catalisadores, suportes catalíticos, ópticos, e também, como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos (Toledo et al 200; Fumo et al, 1996), entre outras.

A possibilidade de utilizar este material em diferentes aplicações tecnológicas tem despertado cada vez mais, o interesse de pesquisadores em processar este material por diferentes métodos de síntese química visando a obtenção de produtos nanométricos e/ou nanoestruturados, de forma a aperfeiçoar a propriedades deste material. Assim, na última década vários métodos de síntese tem sido utilizado para obtenção do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , entre os mais comuns podemos destacar: o método convencional de preparação (reação de estado sólido entre óxidos metálicos) que necessita de alta temperatura de calcinação e longos períodos de reação (Fernández Colinas & Otero Areán, 1994), resultando em um espinélio com baixa área superficial. Entretanto, os métodos de co-precipitação (Cesteros et al., 2000), precipitação homogênea (Jeevanandam et al., 2002), sol-gel (Otero Areán et al., 2001) têm sido usados para sintetizar o aluminato com pequeno tamanho de partícula, dentre outros.

O processo de síntese por reação de combustão tem sido empregado com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilitam a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial e um alto grau de pureza. Com relação a outros métodos de síntese, o processo de reação por combustão torna-se vantajoso devido à sua simplicidade, pequeno tempo de duração entre a preparação de reagentes, produto final não necessitar de etapas intermediárias de tratamento térmico subseqüentes, e baixos consumos de energia envolvida durante a síntese. Além do mais, o método não-convencional de reação por combustão sintetiza pós com alta pureza, homogeneidade química, e normalmente gera produtos com estruturas e composição desejadas, devido à elevada homogeneidade favorecida pela

solubilidade dos sais em água ( Kiminami, 2000). É um método fácil, seguro, rápido, de baixo consumo de energia e que possibilita a reprodução de pós cerâmicos em escala semi-piloto (Costa et al., 2008).

Com base neste contexto, o seguinte estudo tem por objetivo avaliar a influência do aumento da temperatura de aquecimento externo, nas características morfológicas e estruturais do aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ).

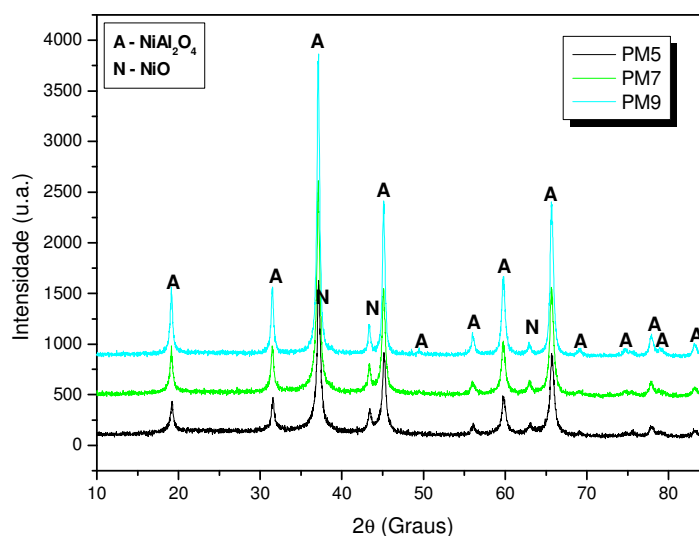
## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O aluminato de níquel foi obtido por meio da síntese por reação de combustão com a mistura dos reagentes oxidantes, nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VETEC), nitrato de alumínio  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ALDRICH) e o redutor uréia  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (SYNTH), todos de pureza 98%. Para a obtenção dos pós uma solução redox de nitratos metálicos e uréia foi preparada de acordo com a composição estequiométrica estabelecida baseada nos conceitos da teoria dos propelentes e explosivos (Waldron, 1955), usando em cadinho de sílica vítrea como recipiente, e um forno mufla resistivo em três diferentes temperaturas, 500, 700 e 900°C como fonte de aquecimento externo para que ocorra a auto-ignição (combustão).

Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X em um difratômetro da Shimadzu (modelo 6000, radiação CuK) que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. Os dados obtidos da difração foram utilizados para a identificação das fases, cálculo do tamanho de cristalito e parâmetro de rede da célula unitária. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X ( $d_{311}$ ) através do alargamento instrumental da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão), utilizando-se a equação de Scherrer (Kungle, 1962). Os espectros de FTIR dos pós foram coletados usando pastilhas com 1% de KBr em um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX- Pekin Elmer, entre 2000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4 e 16  $\text{cm}^{-1}$  varreduras. A análise morfológica dos pós foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou-se o modelo XL30 FEG, marca Philips, para avaliação morfológica dos aglomerados e das partículas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) submetidos ao aquecimento externo nas temperaturas de 500, 700 e 900°C.

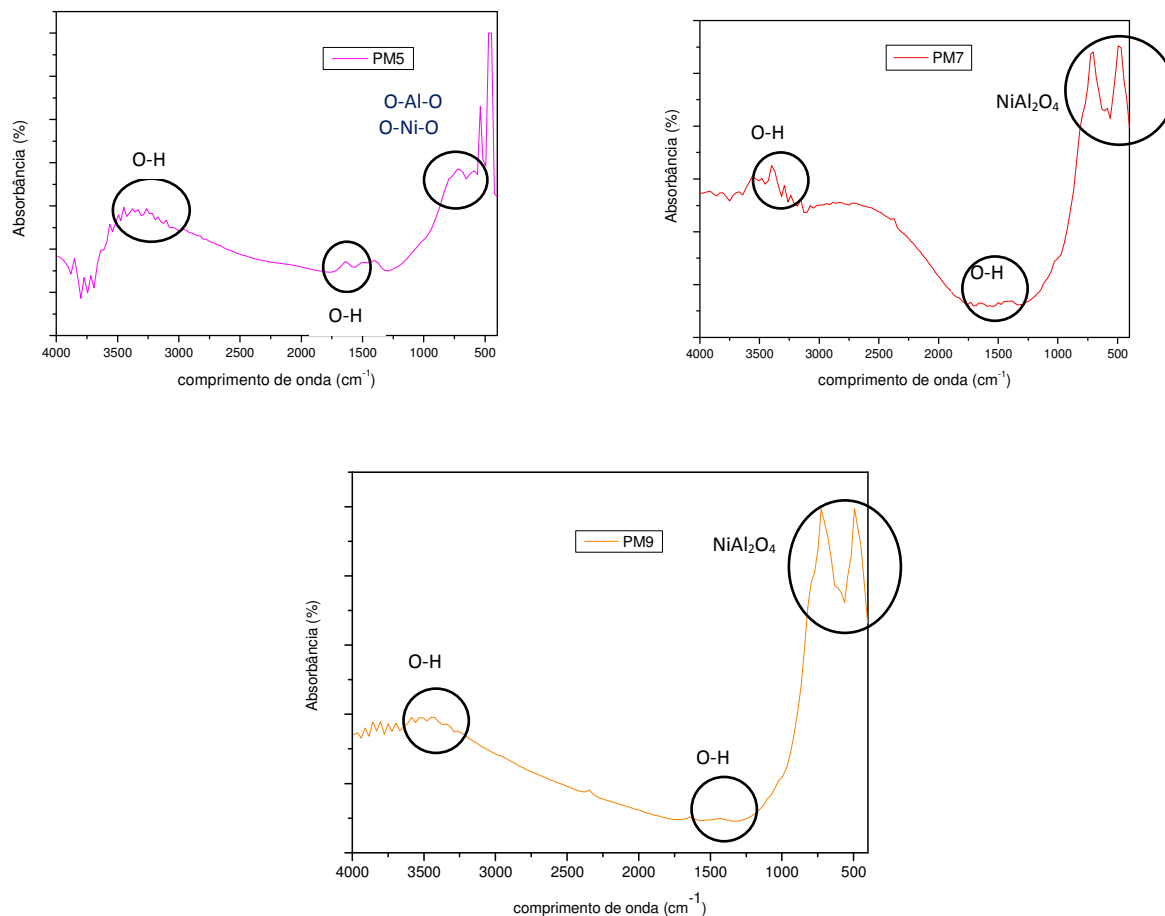


**Figura 1. Difratogramas de raios-X dos pós de aluminato de níquel sintetizados a 500, 700 e 900°C por reação de combustão.**

Observou-se que para todas as condições de temperatura avaliadas no aquecimento externo usando o forno mufla levou a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio inverso  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (ficha 73-0239), e presença de segunda fase  $\text{NiO}$  (ficha 73-1519). Para todos os difratogramas as linhas do espectro de difração mostram uma considerável largura e que o aumento da temperatura tendeu a diminuir esta largura. Através dos dados de difração de raio-X foi calculado para o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , o tamanho de cristalito referente ao plano de difração de maior intensidade ( $d_{311}$ ), que foi 19, 20 e 23 nm para as amostras PM5, PM7 e PM9, respectivamente. Os resultados mostraram um leve crescimento no tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de aquecimento externo, e assim uma elevação na cristalinidade dos pós.

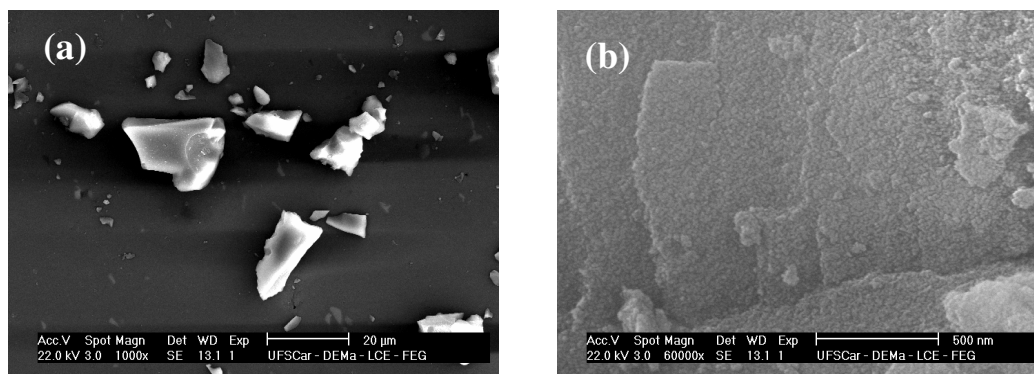
A Figura 2 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho dos pós, na faixa de 4000- 400  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com os espectros podemos observar duas bandas de absorção abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  que são características do espinélio inverso  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Visualizamos uma banda de absorção  $\nu_1$  localizada na faixa de 722  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída às vibrações de estiramento do grupo Al-O coordenado tetraedricamente, e uma banda  $\nu_2$  localizada na faixa de 523  $\text{cm}^{-1}$  que

corresponde às vibrações de estiramento do grupo Ni–O de coordenação octaédrica (Waldron,1955). Também foi observada uma banda correspondente às vibrações de estiramento do grupo O–H devido à água fisicamente adsorvida e a água de hidroxilas superficiais próximo a  $3420\text{ cm}^{-1}$ , e uma banda de vibração de deformação do grupo OH próximo a  $1630\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com (Freitas et al.2006), quando estudaram a síntese do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por reação de combustão, estas bandas podem ser atribuídas à hidratação da amostra antes e/ou durante a análise pela umidade atmosférica e pelo KBr usado na compactação da amostra. Há também a contribuição do grupo  $\text{-NH}_2$  para uma banda próxima a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , a qual está sobreposta pela banda de vibração de estiramento do grupo O-H (Phan, 2006).



**Figura 2 – Espectro na região do Infravermelho para os pós sintetizados por reação de combustão nas temperaturas de aquecimento  $500^{\circ}\text{C}$  (PM5),  $700^{\circ}\text{C}$  (PM7) e  $900^{\circ}\text{C}$  (PM9).**

Nas Figuras 3, 4 e 5 se encontram as micrografias do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  sintetizado nas três condições de temperaturas de aquecimento externo.



**Figura3 - Morfologia dos pós de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  com aquecimento externo na temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , (a) escala  $20\mu\text{m}$  e (b) escala  $500\text{nm}$ .**

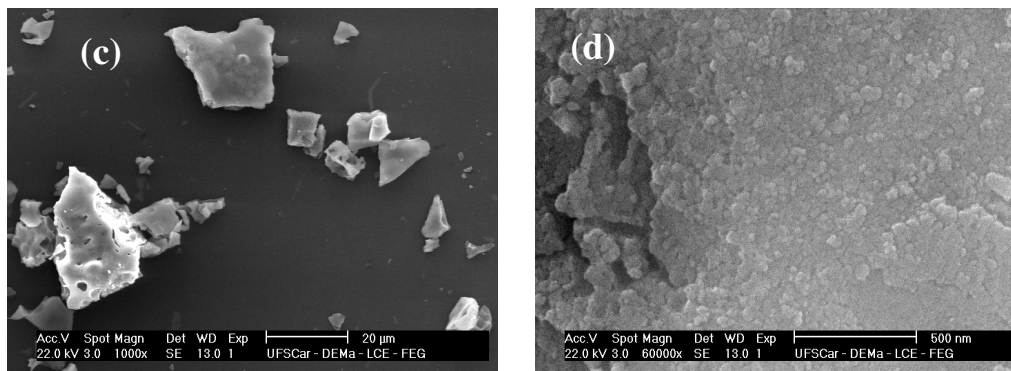


Figura 4 - Morfologia dos pós de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  com aquecimento externo na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , (a) escala  $20\mu\text{m}$  e (b) escala  $500\text{nm}$ .

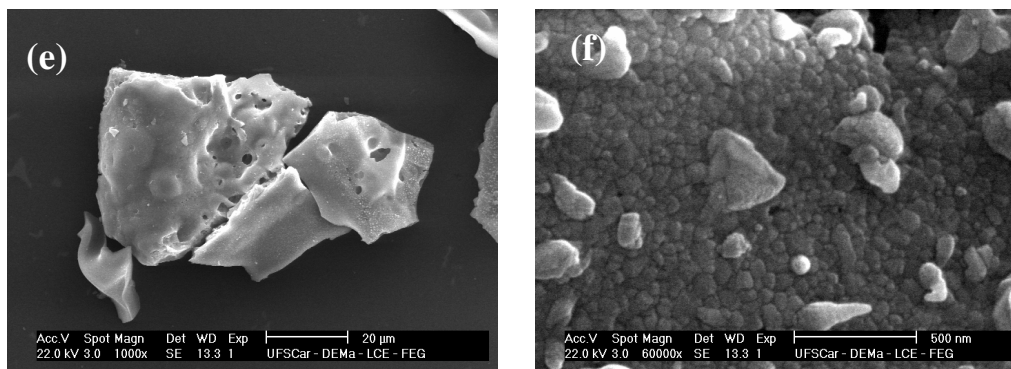


Figura 5-Morfologia dos pós de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  com aquecimento externo na temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , (a) escala  $20\mu\text{m}$  e (b) escala  $500\text{nm}$ .

Pode-se observar na Figura 3a a formação de aglomerados de forma irregular com larga distribuição no tamanho. Na Figura 3b, observa-se que estes aglomerados são formados por partículas finas sem porosidade interpartícula. Para as amostras obtidas a  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ , as características dos aglomerados observadas são as mesmas das amostras sintetizadas a  $500^\circ\text{C}$ , porém, observa-se nas Figura 4 e 5, que o aumento da temperatura de aquecimento externo causou um aumento no tamanho dos aglomerados e das partículas, assim como, observou-se que os aglomerados apresentam tamanho e distribuição mais uniformes, quando comparamos com os aglomerados observados para as amostras sintetizadas a  $500^\circ\text{C}$ .

#### 4. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados pode-se concluir que: os resultados dos difratogramas de raios-X mostram que a composição resultou em pós nanométricos com fase majoritária de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e traços secundários de  $\text{NiO}$ , com tamanho de cristalito apresentando um aumento no seu valor, a medida que ocorre o aumento da temperatura. Os espectros vibracionais de infravermelho apresentaram as bandas características do espinélio, comprovando sua formação nos pós obtidos. Os pós obtidos apresentaram morfologia de aglomerados rígidos e irregulares, com partículas nanométricas e uma porosidade interpartícula e estes aglomerados torna-se mais uniformes e maiores a medida que se aumentou a temperatura do aquecimento externo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao PROCAD/NF-CAPES, a RENAMI-CNPq e ao CNPq pelo apoio financeiro

#### 6. REFERÊNCIAS

- Arean, C. O.; M. P. Mentrui; A. J. L. Lopez; J. B. Parra. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180 (2001) 253 – 258.
- Cesteros, Y.; Salagre, P.; Medina, F.; Sueiras, J. E. Preparation and characterization of several high-area  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinels. Study of their reducibility. *Chemistry of materials*, v.12,2, p.331-335,2000.
- Costa, A. C. F. M.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A. Combustion synthesis processing of nanoceramics. *Handbook of nanoceramics and their based nanodevices*, ed. American Scientific Publishers, 2008.

Fernandez Colinas, J. M., Otero Areán, C. Kinetics of soli-state spinel formation: effect of cation coordination preference. Journal of solid State Chemistry, v.109, 1, p. 43-46,1994.

Freitas, N. L.; Fagury-Neto, E.; Lira, H. L.; Gama, L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Combustion Synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders. Materials Science Forum, v. 530-531, p. 631-636, 2006.

Fumo, D. A.; Morelli, M.R.; Segadães, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. Materials Research Bulletin, v.31, p. 1243-1255, 1996.

Hansin, P.; Koonsaeng, N.; Laobuthee, A. Nickel-aluminium complex: a simple and effective precursor for nickel aluminate (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinel. Maejo international Journal of Science and Technology, v. 2 (01), p. 140-149,2008.

Jeevanandam, P.;Koltypin, Y.U.;Gedanken, A. Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method. Materials Science and Engineering, v.B90,p.125-132, 2002.

Kungle, H.; Alexander, L. In "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.

Otero areán, C.; Mentrut, M. P.; López, SA. J.; Parra, J. B. High surface área nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 180, p. 253-258, 2001

Phan, N. T. S.; Jones, C. W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 253, p. 123-131, 2006

Phani, A. R.; Passacantando, M.; Santucci, S. Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol-gel technique. Materials Chemistry and Physics, v. 68, p. 66-71, 2001.

R. H. G. A. Kiminami, et al. Microwave synthesis of alumina powders. Journal of the American Ceramic Society Bulletin, vol. 70, n. 3, pp. 63-67,2000.

Toledo, J. A.; Valenzuela, M. A.; Bosch, P.; Armendáriz, H.; Montoya, A. Effect of Al<sup>3+</sup> introduction into hydrothermally prepared ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Applied Catalysis A: General, v.198, p. 235-245, 2000.

Vijaya, J. J.; Kennedy, L. J.; Sekaran, G.; Jeyaraj, B.; Nagaraja, K. S. Utilization of strontium added NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites for detection of methanol vapors. Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 767-774, 2008.

Waldron, R. D. Infrared Spectra of Ferrites. Physical Review, v. 99, 6, p. 1-9, 1955.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo material incluído impresso neste jornal.



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA  
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING  
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil  
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

## INFLUENCE OF TEMPERATURE OF HEATING IN THE SUMMARY FOR EXTERNAL COMBUSTION REACTION OF NICKEL ALUMINATO

P. C. Fernandes<sup>1</sup>, patricia.fernandes24@hotmail.com

P. T. A. Santos<sup>1</sup>, polyanaquimica@yahoo.com.br

A. S. Silva<sup>1</sup>, adriano\_santana@yahoo.com.br

Ruth Herta G. Aliaga Kiminami, ruth@power.ufscar.br<sup>2</sup>

E. M. Araújo<sup>1</sup>, edcleide@dema.ufcg.edu.br

A.C. F. M. Costa<sup>1</sup>, anacristina@dema.ufcg.edu.br

<sup>1</sup> Department of Engineering of Materials, Federal University of Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882. Bodocongó. Campina Grande, PB - Brazil.

<sup>2</sup> Federal University of São Carlos, Department of Materials Engineering, CEP 13565-905, São Carlos - SP, Brazil

**Abstract:** This paper analyzes the influence of temperature increase of external heating in the synthesis by combustion reaction in order to evaluate the structural and morphological characteristics of the aluminate nique ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). The synthesis was carried out in a container of the type of vitreous silica crucible in muffle furnace with external heating resistive at 500, 700 and 900 ° C, where the reagents were added obeying the stoichiometry of the synthesis, which was established in accordance with the theory the propellants and explosives on the basis of oxidizing reagents (nickel nitrate and aluminum) and reducer (urea). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM). The results of XRD showed that for all temperatures was the formation of the cubic structure of spinel type inverse aluminate nique ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). The increase in temperature caused an increase in crystallinity and reduction of peak broadening of diffraction, therefore, an increase in particle size and reduction in superficial. Through the FTIR spectra we can observe the formation of two absorption bands, below 1000  $\text{cm}^{-1}$ , which are characteristic of spinel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , but also vibrations of the Al-O coordinated tetrahedrally and vibrations stretch the group of Ni-O octahedral coordination. Micrographs show SEM temperature increase in the formation of clusters.

**Keywords:** nickelaluminate, combustionreaction, diffractionX-ray;

