

SÍNTESE DO ESPINÉLIO Al_2CuO_4 VIA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE NITRATOS E TRATAMENTO TÉRMICO SUBSEQUENTE

Rogério Navarro Correia de Siqueira ¹
Pâmela Fernandes de Oliveira ²

Resumo

Compósitos constituídos por uma matriz de cobre cristais de uma fase cerâmica, por exemplo, Al_2O_3 , poderiam ser utilizados na confecção de eletrodos não consumíveis, com uma superior vida útil, em comparação ao Cu puro. A operação do referido dispositivo em condições oxidantes pode levar a formação de fases ternárias do sistema Al-Cu-O, como, por exemplo, o espinélio Al_2CuO_4 , cuja síntese a partir da decomposição térmica de misturas de nitratos seguida de tratamento térmico a 1.123 K constitui o principal objetivo do presente trabalho. Neste contexto, avaliou-se o efeito de algumas variáveis de processo importantes, como o tempo e o grau de compactação da mistura de óxidos precursores. Os resultados obtidos sugerem que o Al_2CuO_4 é uma inclusão possível em eletrodos constituídos por compósitos Cu- Al_2O_3 , apresentando na temperatura imposta uma cinética de formação expressivamente favorecida. Adicionalmente, a compactação dos óxidos precursores pode limitar a conversão final alcançada.

Palavras-chave: Al_2CuO_4 ; Cu- Al_2O_3 ; Nitratos; Espinélio.

SYNTHESIS OF THE SPINEL Al_2CuO_4 THROUGH NITRATES DECOMPOSITION AND SUBSEQUENT THERMAL TREATMENT

Abstract

Composite materials made by a Cu matrix containing ceramic crystals, for example Al_2O_3 , could be used for producing non-consumable electrodes with a superior life span in comparison with pure Cu. The operation of the mentioned device in oxidant conditions could lead to the formation of ternary phases of the system Al-Cu-O, the spinel Al_2CuO_4 , for example, whose synthesis based on nitrate mixtures thermal decomposition followed by thermal treatment at 1,123 K defines the main goal of the present work. In this context, the effect of some important process variables, such as time and sintering grade of the solid bed, has been studied. The results indicate that the spinel Al_2CuO_4 is indeed a possible inclusion in electrodes constructed with Cu- Al_2O_3 composites, with significant formation kinetics for the imposed temperature. Moreover, the compactation of the initial oxide bed can limit the final conversion achieved.

Keywords: Al_2CuO_4 ; Cu- Al_2O_3 ; Nitrates; Spinel.

I INTRODUÇÃO

Materiais compósitos permitem alcançar melhores propriedades em comparação aos seus materiais constituintes quando empregados na forma pura. Neste contexto, destacam-se compósitos com uma matriz metálica e uma fase dispersa de natureza cerâmica, como, por exemplo, uma matriz de cobre contendo cristais de Al_2O_3 . A reconhecida dureza associada à fase cerâmica permite um aumento na resistência mecânica do material final, mesmo estando presente em quantidades reduzidas [1], especialmente se o tamanho das partículas cerâmicas apresentarem dimensões na escala manométrica [2]. Neste contexto, compósitos Cu- Al_2O_3 poderiam ser utilizados na confecção de eletrodos não consumíveis. A presença

de partículas de Al_2O_3 de elevada dureza determinaria um aumento na resistência mecânica final (dureza) [3], o que naturalmente contribuiria para a elevação da vida útil do dispositivo.

Compósitos Cu- Al_2O_3 podem ser produzidos a partir da decomposição térmica de misturas de nitratos de Cu e Al, seguida de sinterização posterior [4]. Tal método tem sido empregado com sucesso na síntese de óxidos e ligas com acentuado conteúdo nano-estruturado [5], e garante uma dispersão homogênea da fase cerâmica na matriz de Cu, fruto da natureza essencialmente química associada à etapa de formação da mistura de óxidos precursores, mas também permite que partículas de

¹Mestre e Doutor em Engenharia de Materiais e processos químicos e Metalúrgicos, Professor assistente, Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: rnavarro@puc-rio.br

²Graduanda de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: pamferoli@gmail.com

Al_2O_3 nanoestruturadas estejam presentes mesmo após o estímulo térmico durante a sinterização da fase matriz. Resultados recentes sugerem a possível presença de uma fase ternária neste tipo de compósito, supostamente o espinélio Al_2CuO_4 [6]. A formação deste tipo de inclusão mediante operação do eletrodo em condições oxidantes, juntamente com as elevadas temperaturas atingidas na soldagem (temperaturas acima de 1.123 K), pode acarretar no enfraquecimento do material, reduzindo a vida útil do eletrodo. Desta forma, o estudo da viabilidade da formação do referido espinélio em temperaturas típicas alcançadas durante a operação de soldagem apresenta sua justificativa automaticamente fundamentada, e constitui um dos principais objetivos do presente trabalho.

2 CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

A obtenção dos óxidos precursores da formação do espinélio Al_2CuO_4 (CuO e Al_2O_3) foi realizada mediante a decomposição térmica dos respectivos nitratos de

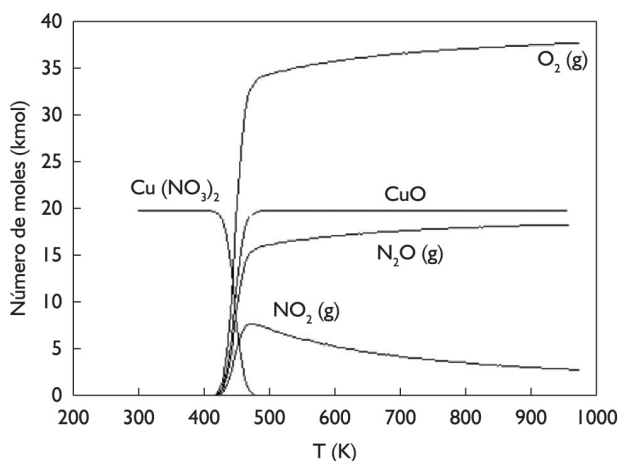


Figura 1. Decomposição térmica do nitrato de cobre - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

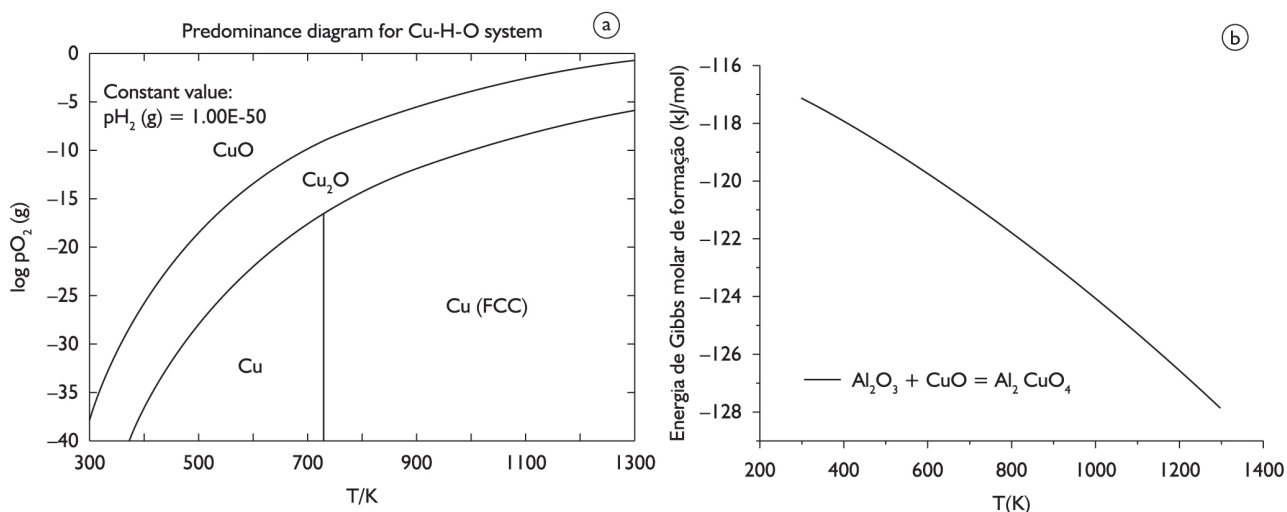


Figura 2. (a) Diagrama de predominância do sistema Cu-O; (b) Energia molar de Gibbs molar de formação do Al_2CuO_4 como função de T.

alumínio, e cobre - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Em uma primeira abordagem, a viabilidade termodinâmica da reação de decomposição dos nitratos pode ser estudada mediante os diagramas de especiação - quantidade (kmol) das possíveis espécies no equilíbrio em uma dada temperatura. Tal diagrama (Figura 1), construído a partir da base de dados acessível através do software HSC 6.0, sugere que o nitrato de cobre deve se decompor em temperaturas em torno de 400 K, gerando-se CuO e óxidos de nitrogênio gasosos. Convém comentar, que em sistemas abertos, temperaturas ainda menores poderiam ser viabilizadas, dada a contínua remoção dos produtos voláteis, gerando força motriz. No que tange a decomposição do nitrato de alumínio, embora não existam dados termodinamicamente confiáveis, trabalhos recentes [4] demonstram a viabilidade desta decomposição na faixa entre 573 K e 773 K, que inclui a faixa de temperatura de interesse para o presente trabalho.

Em concordância com os dados da Figura 1, o diagrama de predominância do sistema Cu-O (Figura 2a), igualmente calculado mediante o emprego da base de dados acessível através do software HSC 6.0, sugere que para $P(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$, e temperaturas variando entre 773 K e 1.173 K, o CuO se mostra como o óxido de cobre de maior estabilidade. Tais condições foram empregadas durante o presente estudo.

Pode-se observar, que para temperaturas entre 300 K e 1.300 K, a reação de formação do Al_2CuO_4 apresenta valores de ΔG° apreciavelmente negativos, indicando que o equilíbrio químico se encontra deslocado no sentido que leva a obtenção do espinélio (Figura 2b). Desta forma, uma vez produzindo-se misturas contendo os precursores Al_2O_3 e CuO e fixando-se a temperatura em 1.173 K, espera-se alcançar 100% de conversão mediante apenas um ajuste do tempo de tratamento. Pode-se com isso concluir, que a produção do espinélio Al_2CuO_4 seria termodinamicamente viável mediante trata-

mento térmico em forno mufla (pressão de O_2 em torno de 0,21 atm). Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade de formação do espinélio Al_2CuO_4 via decomposição térmica de misturas de nitratos seguida de tratamento térmico.

No presente contexto, avaliou-se o efeito de algumas variáveis de processo importantes, como o tempo e o grau de compactação da mistura de óxidos inicial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção de Al_2CuO_4 , inicialmente, misturas estequiométricas (1:1) contendo óxidos de Al_2O_3 e CuO são produzidas a partir da decomposição térmica a $773 \pm 5 \text{ K}$ de misturas dos nitratos sólidos $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ambos com grau de pureza analítico (PA). O início da decomposição térmica é evidenciado pela evolução de NO_2 gasoso (gás de coloração avermelhada). A partir do momento em que o NO_2 não é mais detectável visualmente, o tratamento térmico é prolongado por mais dez minutos, resfriando-se o material na manta até a temperatura ambiente. Ao final do processo, tem-se uma mistura na forma de pó contendo os óxidos precursores para a síntese do espinélio Al_2CuO_4 , que é realizada mediante um tratamento térmico posterior em forno mufla a $1.173 \pm 3 \text{ K}$ para diferentes tempos (30 min, 1 h, 1 h e 30 min, 2 h e 30 min e 24 h). A conversão alcançada foi monitorada através da avaliação do percentual mássico da fase Al_2CuO_4 , a ser determinado via difração de raios-X (DRX). Adicionalmente, a fim de se verificar a interferência do grau de compactação do material na cinética de formação da fase espinélio, trabalhou-se tanto com pastilhas quanto com o material pulverizado. As pastilhas foram confeccionadas em prensa uniaxial - pressão de 1 tonelada-força e tempo de prensagem de 10min. Adicionalmente, experimentos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados, durante os quais, a composição elementar das amostras foi determinada (micro-análise) via espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.1 Caracterização das Amostras

Os materiais produzidos foram estudados quanto à natureza e teor dos óxidos presentes mediante caracterização via DRX. Os experimentos foram realizados em amostras pulverizadas, através do emprego de um difratômetro Siemens modelo D-5000, que opera na geometria Bragg-Brentano, com tubo de cobre e monocromador de grafite. Adicionalmente, análises dos materiais produzidos foram realizadas via MEV, no intuito de avaliar possíveis morfologias das partículas sintetizadas, bem como determinar a composição elementar das amostras – espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Na ocasião, empregou-se um microscópio eletrônico de varredura, Hitachi modelo TM3000, tensão de operação de 15 kV, médio-vácuo, permitindo alcançar com contraste via elétrons retro-espalhados uma resolução teórica de 100 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DRX

A análise via DRX da amostra obtida após a decomposição térmica dos nitratos de alumínio e cobre (Figura 3) indica apenas a presença da fase CuO , com tamanho médio de cristalito de 46 nm. Tal resultado se encontra em concordância com os cálculos termodinâmicos apresentados anteriormente (Figura 1), que identificam o óxido CuO como a fase do sistema $\text{Cu} - \text{O}$ de maior estabilidade em contato com o ar atmosférico na temperatura estabelecida. A ausência de picos da fase Al_2O_3 é explicada pelo fato deste componente estar presente com semelhante conteúdo nanoestruturado que impossibilita a obtenção de um sinal de DRX detectável nas condições empregadas [4,5].

O tratamento térmico realizado a 1.173 K permite o crescimento dos cristais de alumina, elevando-se desta forma a intensidade do feixe de raios-X difratado pelos cristais da referida fase (Figuras 4 e 5).

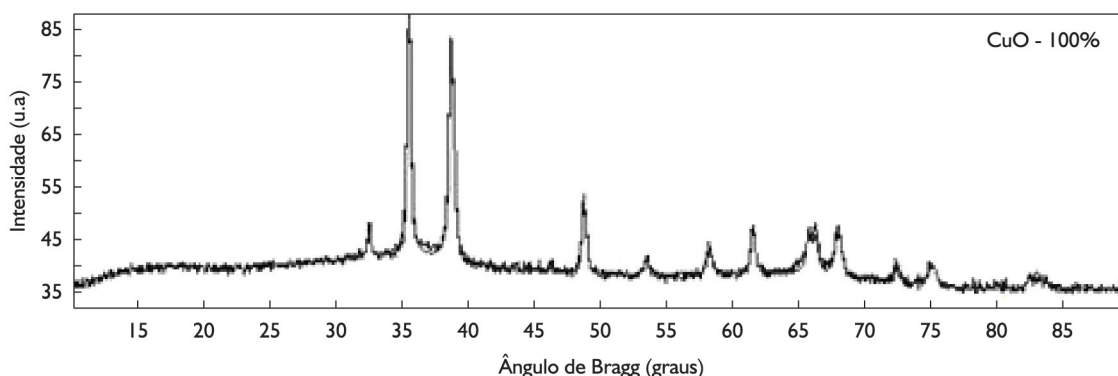


Figura 3. Difratograma característico da amostra de óxidos precursores.

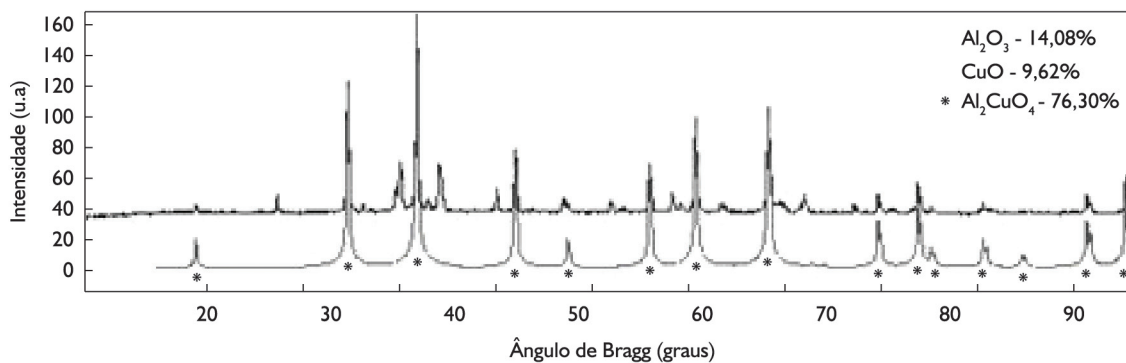


Figura 4. Amostra pulverizada - tratamento a 1.173 K durante 24 h.

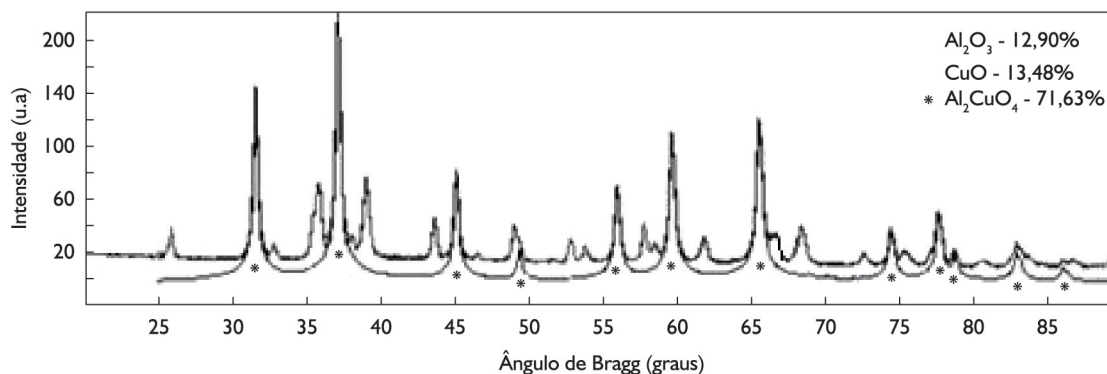


Figura 5. Amostra na forma de pastilha - tratamento térmico a 1.173 K durante 24 h.

Com o tratamento térmico, a fração em massa de Al_2CuO_4 , que era zero no início (Figura 3), apresenta um aumento significativo (Figuras 4 e 5). Como esperado, as frações de Al_2O_3 e CuO presentes reduzem, em consequência da reação: $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{CuO}_4$. Outro fato notável diz respeito à existência de duas estruturas cristalinas para o espinélio de interesse (Al_2CuO_4 - 01 e Al_2CuO_4 - 02) no que diz respeito às amostras produzidas para tempos iguais a 30 min, 1 h, 1,5 h e 2,5 h (Figuras 6 a 9) - mesma estrutura, porém com parâmetros de rede distintos. Tal fato deve estar associado à desordem catiônica, comum dentre compostos pertencentes à família dos espinélios [7]. Desta forma, elevando-se o tempo de tratamento, o material evolui para uma única estrutura cristalina (Figuras 4 e 5).

Em concordância com o que foi mencionado anteriormente, a presença da fase Al_2O_3 se faz notável apenas para tempos de tratamento superiores a 1 h. Isso se explica pelo tempo necessário ao crescimento dos cristais de Al_2O_3 , que no início, por serem significativamente nanoestruturados, dificultam a detecção via DRX. Convém notar também a inexistência de diferenças no que tange a conversão final alcançada alterando-se o grau de compactação do leito. Os autores acreditam que o deficiente ajuste das condições de prensagem resulta em significativa resistência difusional remanescente, dada a presença excessiva

de poros na microestrutura do leito, limitando a conversão final alcançada. Neste contexto, o estado associado a uma conversão de 100% é definido pela presença da fase Al_2CuO_4 e apenas um dos óxidos precursores, CuO ou Al_2O_3 , dependendo da relação molar entre Al^{+3} e Cu^{+2} na mistura de nitratos inicial. Se $n(\text{Al}^{+3})/n(\text{Cu}^{+2}) > 2$, haverá Al_2O_3 e Al_2CuO_4 , caso contrário é esperado a presença de CuO e Al_2CuO_4 .

Plotando-se a fração mássica de Al_2CuO_4 como função do tempo (Figura 10), observa-se uma cinética bem acentuada a 1.173 K, temperatura esta facilmente alcançada durante a operação de soldagem. Desta forma, caso o eletrodo não seja operado em atmosfera livre de O_2 , os resultados apresentados indicam claramente o risco de formação de Al_2CuO_4 , fase cerâmica a ser formada preferencialmente na interface entre cristais de CuO (oriundos da re-oxidação do Cu presente na matriz do dispositivo) e cristais de Al_2O_3 . Tal fato pode levar a uma “fragilização” do material, reduzindo a vida útil do eletrodo.

4.2 MEV/EDS

Os dados obtidos via DRX foram confirmados mediante análises realizadas via MEV/EDS, que permite a comparação dos percentuais atômicos elementares com os valores estequiométricos esperados (Figuras 11 a 13).

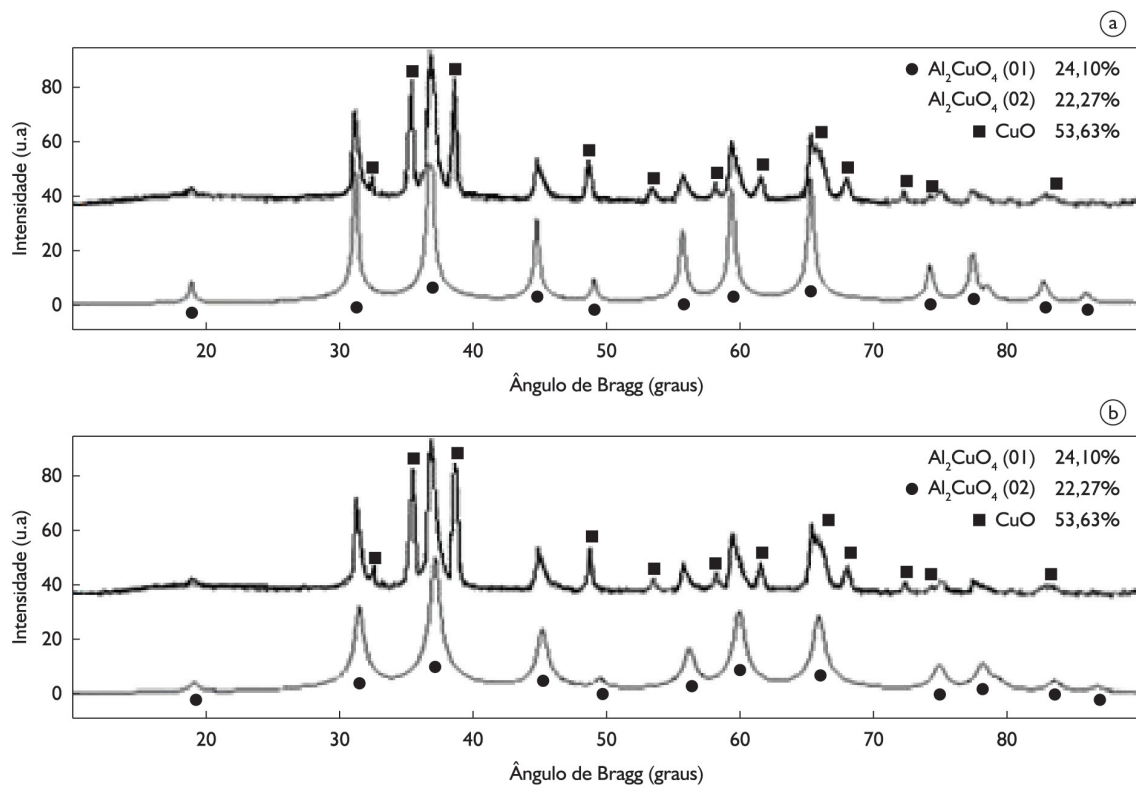


Figura 6. Amostra na forma de pastilha - tratamento térmico a 1.173 K durante 30 min: (a) Contribuição da fase Al_2CuO_4 - 01; (b) Contribuição da fase Al_2CuO_4 - 02.

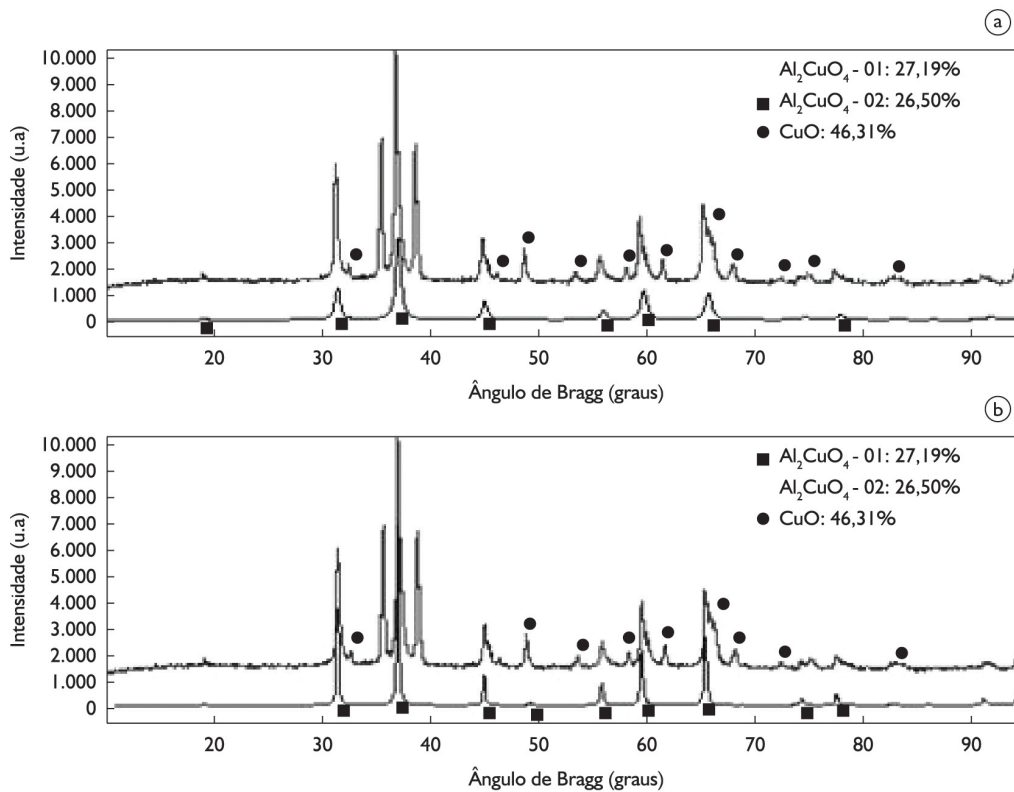


Figura 7. Amostra na forma de pastilha - tratamento térmico a 1.173 K durante 1 h: (a) Contribuição da fase Al_2CuO_4 - 02; (b) Contribuição da fase Al_2CuO_4 - 01.

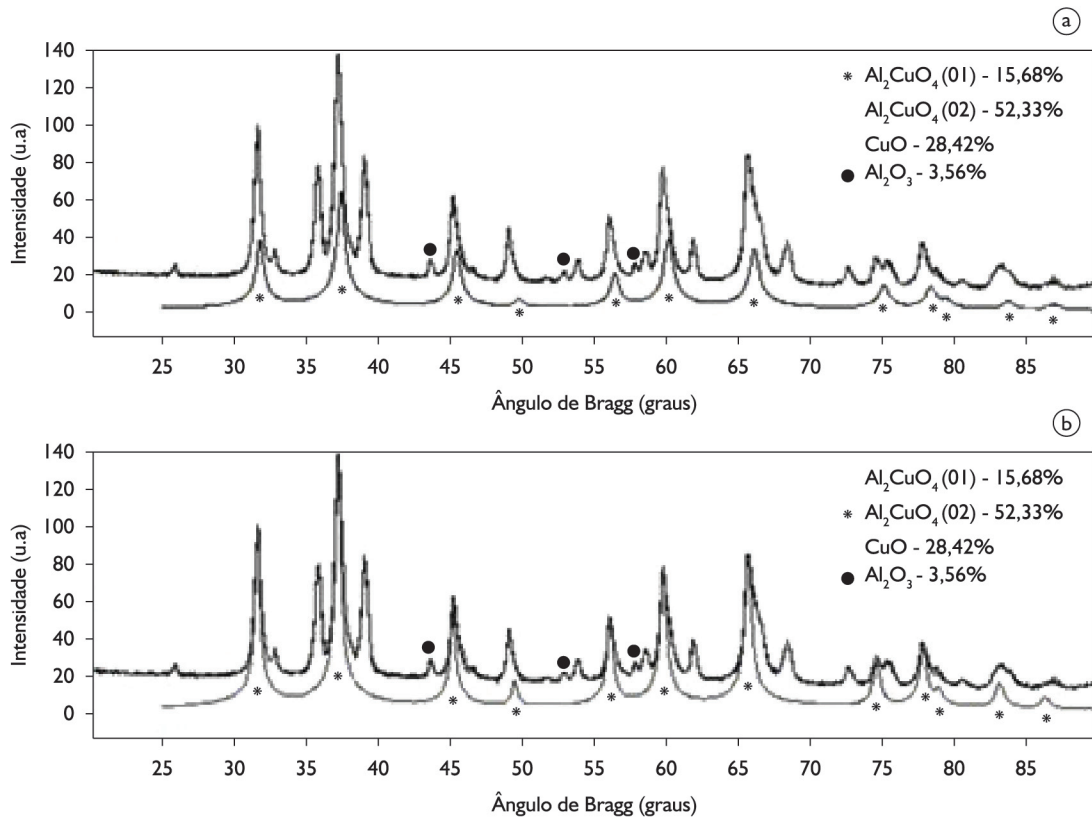


Figura 8. Amostra na forma de pastilha - tratamento térmico a 1.173 K durante 1,5 h: (a) Contribuição da fase $\text{Al}_2\text{CuO}_4 - 01$; (b) Contribuição da fase $\text{Al}_2\text{CuO}_4 - 02$.

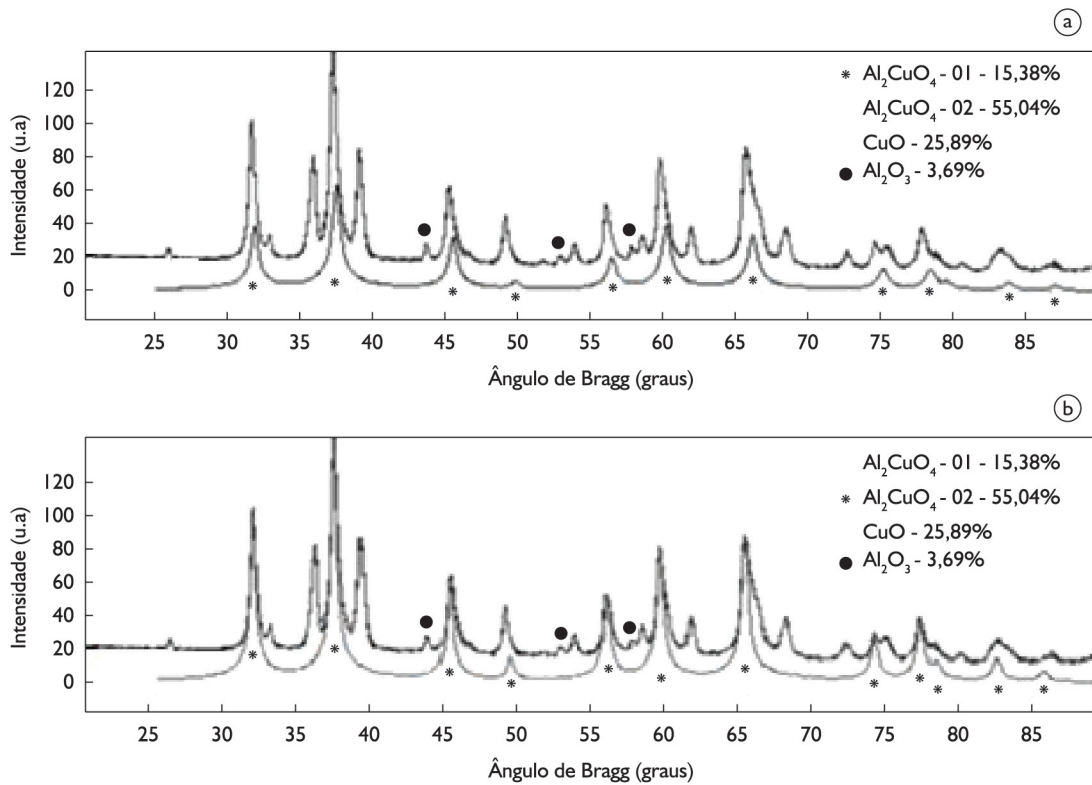


Figura 9. Amostra na forma de pastilha - tratamento térmico a 1.173 K durante 2,5 h: (a) Contribuição da fase $\text{Al}_2\text{CuO}_4 - 01$; (b) Contribuição da fase $\text{Al}_2\text{CuO}_4 - 02$.

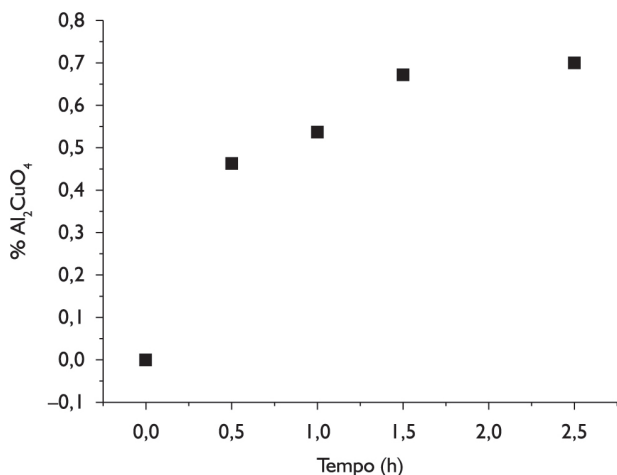


Figura 10. Fração mássica do Al_2CuO_4 produzido a 1.173 K como função do tempo.

Comparando-se os resultados obtidos para tratamentos térmicos durante 1,5 h e 24 h, percebe-se que conforme o tempo de tratamento térmico aumenta, a razão entre as frações atômicas de Cu e Al encontrados aproxima-se de 2. Os desvios observados se devem em parte a natureza química das amostras - ajuste deficiente da relação molar entre Cu^{+2} e Al^{+3} na solução de nitratos inicial, e em parte à natureza da técnica de microanálise empregada. O método de EDS se mostra ainda fortemente influenciado pela própria morfologia das partículas observadas, bem como sua orientação e posição das mesmas em relação ao detector [8].

A presença de Al_2O_3 pôde ser comprovada durante a observação da amostra obtida na forma de pastilha após um tratamento térmico de 24 h (Figura 12), detectando-se partículas mistas constituídas de Al_2CuO_4 e Al_2O_3 .

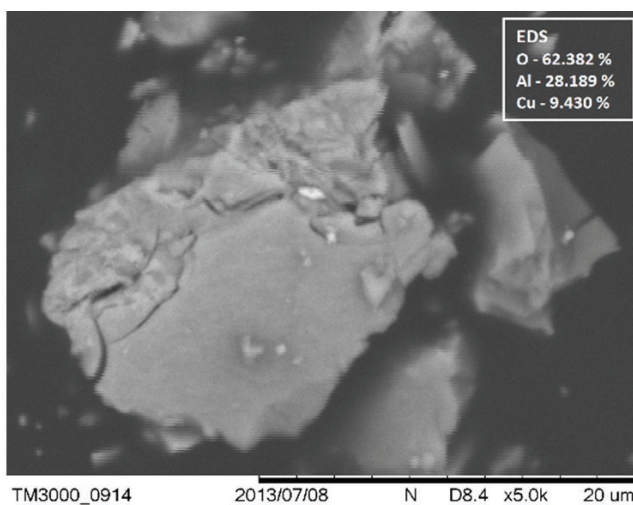
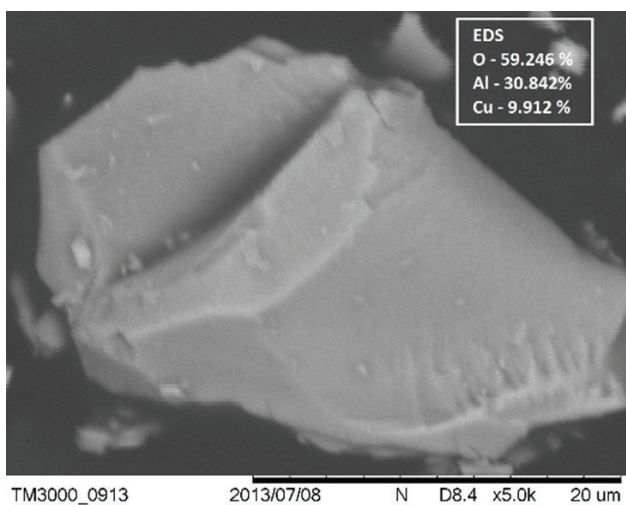


Figura 11. MEV/EDS da amostra após tratamento térmico a 1.173 K durante 1,5 h.

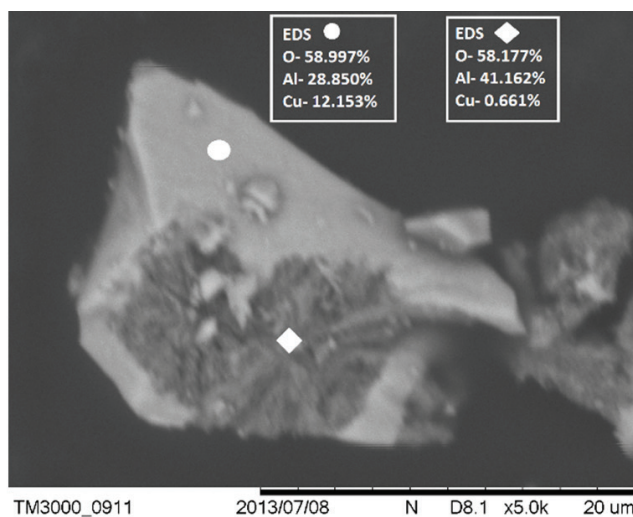
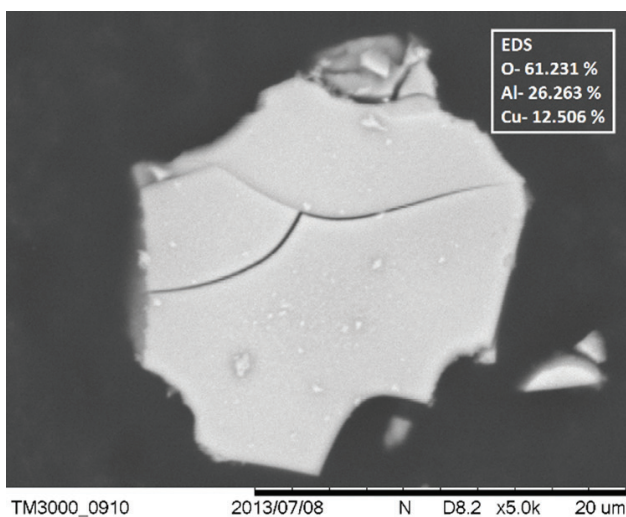


Figura 12. MEV/EDS da amostra na forma de pastilha após tratamento térmico a 1.173 K durante 24 h.

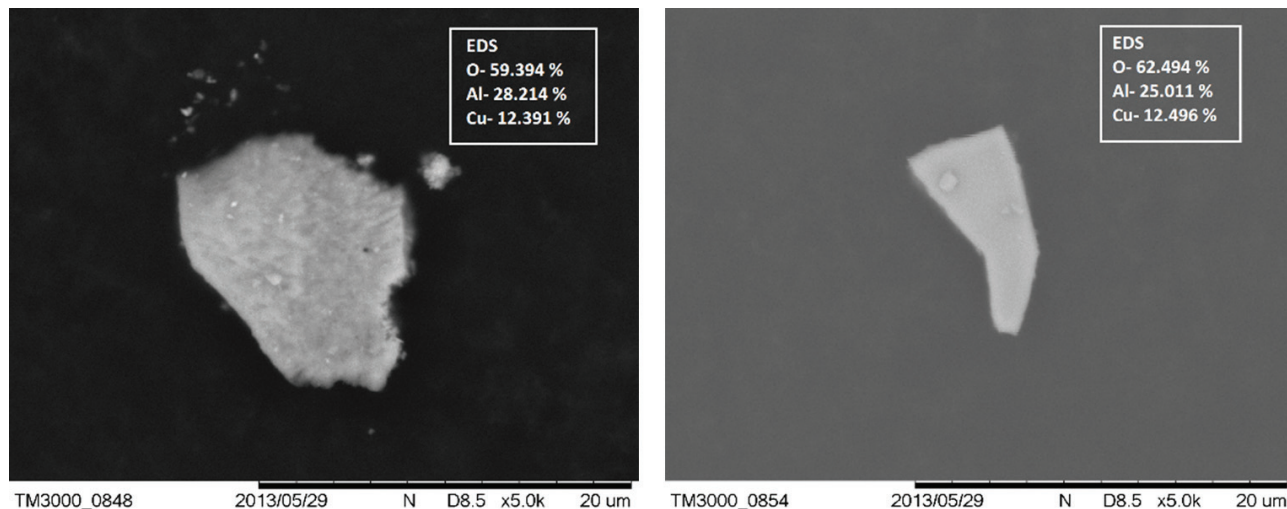


Figura 13. MEV/EDS da amostra Lna forma pó de Al_2CuO_4 após tratamento térmico a 1.173 K durante 24 h.

5 CONCLUSÕES

A formação do espinélio Al_2CuO_4 é termodinamicamente possível a 1.173 K (tópico 2). A cinética de formação é bastante favorecida, visto que 50% da fase foi obtida com apenas 30min de tratamento térmico (Figura 10). Inicialmente, duas estruturas cristalinas se encontram presentes (Figuras 6 a 9), que evoluem para a estrutura de equilíbrio à medida que o tempo de tratamento térmico é prolongado (Figuras 4 e 5). Quanto à influência da compactação na cinética de formação, não foi possível observar nenhum efeito, uma vez conversões similares foram alcançadas para amostras compactadas e na forma de pó, tratadas termicamente de forma similar (Figuras 4 e 5). Isso pode ser explicado mediante um ajuste deficiente das condições durante a prensagem (pressão e tempo de compactação), resultando em uma microestrutura ainda significativamente porosa, o que limita em última instância a difusão atômica no interior do material. Os dados obtidos no MEV/EDS sustentam as informações oriundas dos difratogramas, uma vez que a relação molar Cu/Al se próxima da relação do estequiométrica do espinélio (2 : 1) à medida que o tempo de tratamento térmico é prolongado. A presença de Al_2O_3 junto com a partícula

do óxido Al_2CuO_4 permite a confirmação da presença da fase Al_2O_3 apontada nos difratogramas correspondentes. (Figura 12).

Desta forma, os resultados obtidos sugerem que o Al_2CuO_4 é uma inclusão passível de ser formada em eletrodos constituídos por compósitos Cu- Al_2O_3 . A cinética de formação deve ser, neste caso, ainda mais favorecida, dado o elevado grau de sinterização presente neste tipo de material. Pensando-se na utilização do mesmo para a confecção de eletrodos não consumíveis, a formação de inclusões de Al_2CuO_4 , principalmente na superfície em contato com o ar atmosférico, aumentaria a dureza, podendo comprometer a vida útil do dispositivo. Baseando-se nos resultados aqui apresentados, tais eletrodos devem, portanto, ser utilizados preferencialmente em atmosfera inerte (ausência de O_2).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ pela concessão de financiamentos referente ao período da pesquisa e ao Departamento de Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Callister WD. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC; 2006.
- 2 Simchia H, Simchi A. Tensile and fatigue fracture of nanometric alumina reinforced copper with bimodal grain size distribution. *Mater Sci Eng, A Struct Mater: Prop Microstruct Process*. 2009;507:200-06. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.037>
- 3 Nachuma S, Flecka NA, Ashby MF, Colellab A, Matteazzic P. The microstructural basis for the mechanical properties and electrical resistivity of nanocrystalline $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$. *Mater Sci Eng, A Struct Mater: Prop Microstruct Process*. 2010;527:5065-71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.070>
- 4 Brocchi EA, Motta MS, Solórzano IG, Jena PK, Moura FJ. Identification of a third phase in $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites prepared by chemical routes. *J Metastable Nanocryst Mater*. 2004;22:77-82. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMN.22.77>
- 5 Brocchi EA, Navarro RCS, Motta MS, Moura FJ, Solórzano IG. Reduction reactions applied for synthesizing different nano-structured materials. *Mater Chem Phys*. 2013;140:273-83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.034>
- 6 Jena PA. Identification of a third phase in $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites prepared by chemical routes. *Mater Sci Eng, A Struct Mater: Prop Microstruct Process*. 2002;371:72-78. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00642-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00642-7)
- 7 Navrotsky A, Kleppa O. J. Thermodynamics of formation of simple spinels. *J Inorg Nucl Chem*. 1968;30:479-98. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80475-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(68)80475-0)
- 8 Birks LS. Electron probe microanalysis. 2. ed. Nova Iorque: Wiley Interscience Publication; 1971. PMCID:PMC1270971.

Recebido em: 27/11/13

Aceito em: 11/04/14