



Síntese de Materiais Cerâmicos Avançados Por Reação de Combustão

Fernando Antônio Portela da Cunha¹

- (1) Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza- Curso de Química, Centro de Formação de Professores, Universidade federal de Campina Grande – Campus II Cajazeiras-PB.

Cunha F. A. P. (2023) Síntese de Materiais Cerâmicos Avançados Por reação de Combustão, *Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza*, 7(2) : (2023). <https://doi.org/>

Academic editor: Albaneide F. Wanderley. **Received:** 12/11/2023. **Accepted:** 18/12/2023. **Published:** 28/12/2023.

Resumo: A síntese de materiais cerâmicos avançados tem sido muito explorada por diversos pesquisadores. Por questões de custo e capacidade de produção, industrialmente estes materiais são produzidos pelo método de mistura de óxidos em moinho de bolas de alta energia. Em escala de laboratório, alguns métodos têm sido utilizado por vários pesquisadores, dentre eles pode-se destacar o método da reação por combustão. Entre outras vantagens este método apresenta-se como um processo rápido, dispensa etapas intermediárias e utiliza-se reagentes de custo relativamente baixos. Vários trabalhos publicados, mostram que a reação de combustão pode produzir materiais monofásicos com tamanho de partícula em escala nanométrica.

Palavras-chave: Síntese de materiais cerâmicos, Reação por combustão, Materiais cerâmicos avançados, Ferritas

Synthesis of Advanced Ceramic Materials by Combustion Reaction)

Abstract: The synthesis of advanced ceramic materials has been widely explored by several researchers. For reasons of cost and production capacity, industrially these materials are produced by the method of mixing oxides in a high-energy ball mill. On a laboratory scale, some methods have been used by several researchers, among which the combustion reaction method can be highlighted. Among other advantages, this method is a quick process, does not require intermediate steps and uses relatively low-cost reagents. Several published works show that the combustion reaction can produce single-phase materials with nanometer-scale particle sizes.

Key words: Synthesis of Ceramics Materials, Combustion reaction, Ferrites

Materiais classificados como cerâmicas avançadas, encontram aplicação em equipamentos de alta tecnologia. Estes materiais são geralmente compostos por óxidos complexos de metais de transição. Como exemplo, as ferritas que são em geral óxidos mistos compostos de ferro e algum outro metal de transição, encontram aplicação em memórias magnéticas de computadores, além de, devido as suas transições de spin eletrônicos, serem usadas em dispositivos absorvedores de radiações eletromagnéticas na região de microondas. As cerâmicas avançadas também encontram aplicação como catalizadores heterogêneos em várias reações, utilizadas em indústrias.

São vários os métodos químicos utilizados para produção de materiais cerâmicos avançados. Entre estes pode-se citar: Método Pechini (Oliveira et al 2020), Precursores poliméricos (Melo et al 2021), sol-gel (Jing et al 2018), hidrotermal (Oliveira et al 2017), coprecipitação (Sena et al 2021), entre outros.

Os primeiros registros históricos de obtenção de produtos através de processos envolvendo altas temperaturas, datam de 1825 com o notável pesquisador Berzelius (Anuradha et al, 2001). Desde fins do século XIX vários outros pesquisadores desenvolveram técnicas de síntese para vários compostos utilizando algum combustível no meio reacional.

O método de síntese por reação de combustão consiste em misturar os precursores (geralmente nitratos, acetatos ou carbonatos) dos cátions desejados numa cápsula de porcelana (Cunha et al, 2008), sílica vítrea (Costa et al 2008) ou ainda em becker (Ravinder et al 2003), com um combustível apropriado, de preferência compostos orgânicos nitrogenados. Pode-se adicionar um pouco de água apenas para dissolver os reagentes. O meio reacional deve ser levado a uma fonte de calor, que pode ser uma chapa aquecedora (Costa et al 2008), mufla (Guanghua et al 2017) ou forno de microondas (Costa et al 2009). No caso de chapas aquecedoras, deve-se utilizar preferencialmente uma chapa de tempo cerâmico que possa atingir temperaturas superiores a 400°C. Durante o aquecimento pode-se observar processos de evaporação da água, seguido da formação de uma solução viscosa, borbulhamentos e por fim, a ignição da combustão, na qual dependendo do sistema (aluminatos, cromatos, ferritas e outros) pode-se observar a formação de labaredas. O processo da síntese por reação de combustão geralmente é bastante rápido. Em geral, menos de 15 minutos após a cápsula ser colocada na fonte aquecedora, a mistura entra em combustão e em poucos segundos o processo é concluído. Durante a combustão da mistura, temperaturas bastante elevadas, da ordem, ou maiores, que 800 °C são atingidas. Para suportar estes níveis de temperatura, o mais indicado são capsulas de sílica vítrea. Capsulas de porcelana ou beckers podem não suportar tais níveis de energia. Deve-se tomar cuidado com a quantidade de reagentes utilizados a fim de que no momento da combustão não haja transbordamentos e perda de materiais que pode levar a produtos impuros ou não monofásicos. Para ter uma base dos quantitativos reacionais, uma boa aproximação seria projetar a produção entre 3 e 5 g do material cerâmico, produzido para uma capsula de 200 mL.

Outra característica importante do método por reação de combustão, é a liberação de gases no meio reacional no momento da combustão. Esta liberação pode afetar o tamanho da partícula produzida no processo. Em geral, busca-se partículas em escala nanométrica e a quantidade de gases liberados pode afetar esta propriedade do produto final. Por questões de dispersão espacial, combustíveis que liberam maior quantidade de gases tendem a produzir partículas menores.

Um estudo sobre a síntese por combustão utilizando vários combustíveis diferentes foi publicado por Anuradha et al, 2001. O pesquisador sintetizou o titanato de bário (BaTiO₃) utilizando como reagentes oxidantes, óxidos, nitratos

ou carbonatos e como redutores combustíveis como ureia, carboxidrazina, glicina e ácido cítrico. No caso de combustíveis que não apresentam átomos de nitrogênio, ou uma quantidade insuficiente em sua constituição, para garantir a razão de oxirredução, se faz necessário utilizar uma fonte redutora a fim de reduzir os nitrogênios dos nitratos, para produzir $N_{2(g)}$ como produto. No caso, o pesquisador utilizou o hidróxido de amônia (NH_4OH), pois o nitrogênio amoniacal apresenta NOX de -3, possibilitando assim o balanço de cargas da equação química.

O método de síntese de materiais cerâmicos por reação de combustão foi originalmente apresentado em um artigo de Jain e Adiga em 1981 (Jain & Adiga 1981). No trabalho publicado, os pesquisadores apresentam um método para calcular a quantidade de combustível a ser utilizada no processo, de forma a otimizar a liberação de energia na reação química. As reações de combustão são em geral, reações de oxirredução. Desta forma, entres os reagentes devemos encontrar espécies oxidantes e redutoras. Segundo esses pesquisadores uma mistura será estequiométrica quando os valores das valências dos agentes redutores e oxidantes forem equilibradas. O cálculo da composição estequiométrica que corresponde a energia liberada máxima para a completa formação dos produtos da reação, deve obedecer a seguinte expressão (Jain e Adiga 1981).

$$\sum \text{valências oxidantes} + \sum \text{valências redutoras} = 0 \quad \text{Eq. 01}$$

Nos artigos publicados que envolvem reação por combustão, os autores fazem referência à Equação 01, porém não é evidenciada a química envolvida nesta expressão. Nestes artigos, mencionam-se que “*tal conhecimento é baseado na química dos propelentes e combustíveis para a liberação da energia máxima no processo*”, negligenciando os balanceamentos químicos de carga e massa necessários para justificar a equação. Desta forma, esta Nota faz uma avaliação da química envolvida no processo buscando elucidar/justificar a validade da Equação 01.

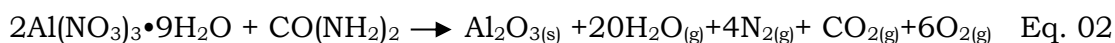
Para um melhor entendimento da propositura do cálculo dos coeficientes estequiométricos da reação, será apresentada uma reação como exemplo. Neste caso será apresentada a síntese do óxido de alumínio, um material cerâmico, a partir do nitrato de alumínio e como combustível será utilizada a ureia. Antes de fazer a reação completa, será analisada as reações isoladas para se fazer uma análise da termodinâmica das reações.

Tabela 1- Valores de entalpia das reações (Ganesh et al 2002)

	Reações	ΔH_f^0 kcal/mol
1	$CO(NH_2)_2 + 1,5O_2 \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + N_{2(g)}$	-129,9
2	$2Al(NO_3)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 18H_2O + 3N_2 + 7,5O_2$	+354,5

Pelos dados da Tabela 01, pode-se concluir que, para a reação de produção de Al_2O_3 possa ser efetivada, seriam necessários pelo menos 2,73 mols de ureia (354,5/129,9) a fim de garantir a quantidade mínima de energia necessária para a síntese do óxido de Alumínio.

A reação química geral para a produção do Al_2O_3 pode ser escrita como segue:



Apesar da equação está balanceada sob a ótica da lei de Lavoisier, ou seja, sob as premissas da lei de conservação das massas, ainda se faz necessário a consideração de dois fatores para que a mesma possa gerar os produtos desejados, são eles:

- 1- Do ponto de vista termodinâmico, a energia liberada pelo combustível não é suficiente para formar o produto desejado (Al_2O_3).
- 2- Como se trata de uma reação de oxirredução, se faz necessário, além do balanço de massa, verificar o balanço de cargas.

Com respeito ao balanço de cargas deve-se observar que o nitrogênio nos produtos está com $\text{NOX} = 0$ ($\text{N}_{2(\text{g})}$) enquanto nos reagentes, este apresenta dois NOX diferentes. No nitrato o nitrogênio apresenta $\text{NOX} = +5$ enquanto na ureia o $\text{NOX} = -3$. Nos reagentes, o nitrato atua como agente oxidante enquanto a ureia atua como agente redutor. Desta forma, se faz necessário garantir que a quantidade de elétrons requerida pelos nitrogênios do nitrato (oxidante $\text{NOX}=+5$) seja devidamente fornecida pelos nitrogênios da ureia (reductor $\text{NOX} = -3$), a fim de que nos produtos o NOX do nitrogênio na molécula da N_2 seja zero.

Uma técnica bastante utilizada pelos químicos para balanceamento de cargas de reações de oxirredução, é considerar a valência do produto, no caso o nitrogênio cujo NOX é zero no N_2 , no cálculo do NOX dos reagentes. Fazendo assim, pode-se calcular as quantidades de elétrons requeridas para que reação possa ser eletricamente satisfeita. Desta forma, calculando o NOX dos reagentes considerando que o nitrogênio apresenta o NOX zero, ficaria da seguinte forma.

Cálculo do NOX do nitrato de alumínio:



cujo somatório das valências $[1x(+3)] + (3x0 + [(3x3x(-2))] = -15$
 $\text{Al}^{3+} \quad \text{N}^0 \quad \text{O}^{2-}$

Este resultado indica que para que a reação obedeça corretamente ao balanço de cargas, os nitrogênios das moléculas dos oxidantes (nitratos) precisam receber um total de 15 elétrons (por molécula) para que nos produtos o mesmo apresente $\text{NOX} = 0$.

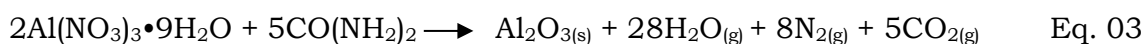
Cálculo do NOX na ureia:



Cujo somatório das valência $(+4) + (-2) + 2x0 + [2x2x(+1)] = +6$
 $\text{C}^{+4} \quad \text{O}^{-2} \quad \text{N}^0 \quad \text{H}^{+1}$

Observa-se que o agente redutor (ureia) pode liberar 6 elétrons por molécula durante a reação de oxirredução. Agora voltando à reação de produção do Al_2O_3 via reação de combustão utilizando a ureia como combustível (agente redutor), podemos fazer a equivalência eletrônica para que o nitrogênio apresente-se como produto na forma de N_2 , ou seja com NOX zero.

Conforme a Equação 02, são utilizados $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ o que nos leva a necessidade de obter no reagente redutor $2x15=30$ elétrons a fim de produzir o $\text{N}_{2(\text{g})}$ ($\text{NOX}=0$) nos produtos. Como cada molécula do redutor (ureia) pode fornecer 6 elétrons, serão necessários 5 mols ($30/6$) de ureia para reagir de forma que o balanço de carga seja devidamente respeitado. Desta forma, a reação devidamente balanceada do ponto de vista do balanceamento tanto de massas como de cargas seria a seguinte:



Primeiramente, observa-se na Eq. 03, em comparação com a Eq. 02, a ausência de moléculas de O_2 nos produtos, indicando que todo oxigênio contido nos reagentes foi utilizado na reação levando a uma maior eficiência do processo. Além do Al_2O_3 , os demais produtos H_2O , CO_2 e N_2 , são moléculas típicas de reação de combustão completa nas quais a liberação de energia no

meio reacional é maximizada. Por outro lado, nestas condições é utilizado 5 mols de ureia, o que libera um total de energia de $5 \times 129,9 = 649,5$ kcal/mol. Conforme colocado na Tabela 01, a energia necessária para produzir o Al_2O_3 é de 354,5 kcal/mol e com a reação corretamente balanceada observa-se que a energia liberada é cerca de 1,8 ($649,5/354,5$) vezes maior que a quantidade requerida pelo processo, favorecendo assim a obtenção do produto desejado.

Desta forma, a equação 01, descrita por Jain e Adiga (1981), é quimicamente validada, justificando assim a obtenção de materiais cerâmicos de alta qualidade conforme, reportam inúmeros trabalhos científicos publicados.

A Equação 01 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\sum \text{valências redutoras} = - \sum \text{valências oxidantes} \quad \text{Eq. 04}$$

O sinal negativo no segundo membro da Equação 04 fica neutralizado pelo valor negativo das valências dos reagentes oxidantes (nitratos). Com esta consideração a Equação 04 resulta na seguinte equação:

$$\sum \text{valências redutoras} = \sum \text{valências oxidantes} \quad \text{Eq. 05}$$

A Equação 05 resume simplificada todo cálculo discutido neste trabalho, ou seja, garante o balanço de carga da reação, pois nesta condição todos elétrons requisitados pela espécie reduzida, o nitrogênio dos nitratos (NOX +5), são devidamente fornecidos pelo agente redutor, o nitrogênio da ureia (NOX -3). Desta forma o nitrogênio nos produtos pode ser produzido com eficiência com NOX zero na forma do gás nitrogênio ($\text{N}_{2(g)}$).

Vários trabalhos têm sido publicados utilizando o método da síntese por reação de combustão. Os autores reportam a obtenção de pós monofásicos e com dimensões de partícula em escala manométrica (Costa et al 2008, Montoya et al 2020, Lature et al 2015).

Referências:

- Anuradha, T.V., S. Ranganathan, Tanu Mimani, K.C. Patil (2001) Combustion Synthesis of Nanostructured Barium Titanate; V.44, p.2237–2241, 2001
- Costa A.C.F.M.; V.J. Silva, D.R. Cornejo, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama (2008) Magnetic and structural properties of NiFe_2O_4 ferrite nanopowder doped with Zn^{2+} ; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 370–372
- Costa A. C. F. M., P. Sarubo-Junior, D. A. Vieira, V. J. Silva, T. S. Barros, D. R. Cornejo, R. H. G. A. Kiminami (2009) Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo, Cerâmica 55 (333) • Mar 2009 <https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000100010>
- CUNHA, F. A. P.; OLIVEIRA, João Bosco Lucena de ; R. Rodrigues ; GAMA, Luciana ; ARAUJO, A. C. G. . Síntese e caracterização de ferritas Ni-Cu-Zn preparadas por reação de combustão. Periódico Tchê Química JCR, v. 05, p. 6-13, 2008.
- Ganesh I., Srinivas B., Johnson R., Saha B. P., Mahajan Y. R., (2002) Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesized MgAl_2O_4 powders, British Ceramic Transaction, V.101, 2002, nº 6.
- Guanghua Liu, Wei Wang, Jiangtao Li, Kexin Chen, Laifeng Li (2017) Growth of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ crystals with (001) preferred orientation by chemical-furnace-assisted combustion synthesis, Materials Chemistry and Physics, Volume 189, 1 March 2017, Pages 146-152

- Jain, S.R.; Adiga, K.C.A.; A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture, *Combustion Flame*, V.40, p.71-79, 1981
- Jing Wei, Gen Wang, Feng Chen, Min Bai, Yan Liang, Huanting Wang, Dongyuan Zhao, Yongxi Zhao (2018), *Angew.Chem.Int.Ed.* 2018, 57, 9838–9843. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201805781>
- Lature S., Kalashetty S., Jadhav G. H. (2015) Structural, thermoelectric power and magnetization measurements of Nd-doped Li-Ti ferrite by combustion synthesis, *Physica Scripta*, Volume 90, Number 8, <https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/8/085805>
- Melo A. P. P. de, Sotiles A. R., Ferri E. A. V., Sikora M. de S., Parabocz C. R. B. (2021) *Revista Matéria* V.06 N.02. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210002.1260>
- Montoya, J.F., Chavarriaga, E.A., Villada-Gil, S. (2020) $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$ Ferrites ($x = 0.0-2.0$) by Solution-Combustion Synthesis Using Glycine as a Fuel: Influence of Cr^{3+} Doping. *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* **29**, 243–245 (2020). <https://doi-org.ez292.periodicos.capes.gov.br/10.3103/S1061386220040081>
- Oliveira P. L. de, Lima N. S., Costa A. C. F. de M., Cavalcanti E. B., Conrado L. de S. (2020) Obtaining $TiO_2:CoFe_2O_4$ nanocatalyst by Pechini method for diuron degradation and mineralization; *Ceramics International* Volume 46, Issue 7, May 2020, Pages 9421-9435; <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.203>
- Oliveira M. M., Rangel J. H. G., Vasconcelos J. S., Longo E.; Síntese de nanopartículas de SnO_2 dopadas com níquel pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e sua utilização como catalizadores na obtenção de biodiesel.; *HOLOS* V-05 2017; <https://doi.org/10.15628/holos.2017.5072>
- Ravinder D., G. Ravi Kumar, Y.C. Venudhar (2003), High-temperature thermoelectric power studies of copper substituted nickel ferrites, *Journal of Alloys and Compounds*.
- Sena G. S., Sales R. V. de, Gomes E. da S., Amaral F., Mendes F., Macedo A. A. M. (2020) Síntese e Caracterização do $BaTiO_3$ pelo Método da Coprecipitação e Aplicação em Antenas *Patch* de Microfita; *Matéria* (Rio J.) 26 (04) • 2021; <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1381>
- T.V. Anuradha, S. Ranganathan, Tanu Mimani, K.C. Patil (2001) Combustion synthesis of nanostructured barium titanate, *Scripta mater.* 44 (2001) 2237–2241