

HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO COMO AGENTE POROGÊNICO EM CERÂMICAS REFRATÁRIAS: EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.

¹Adriane D.V. Souza, ¹Rafael Salomão*

1) Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos
Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13566-590 São Carlos, SP – Brasil
anne.damasceno@usp.br

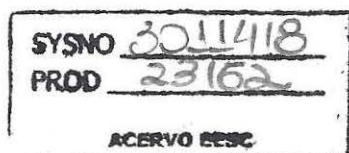
RESUMO

A combinação de Al_2O_3 com geradores de poros à base de $Al(OH)_3$ resulta em estruturas com elevada refratariedade e porosidade, com potencial para aplicação em isolamento térmico. Este estudo descreve a caracterização de três $Al(OH)_3$ comerciais com diferentes tamanhos médios de partículas (1, 10 e 100 μm), visando seu uso como agente porogênico em cerâmicas refratárias. As amostras foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas (300-1500 °C) e caracterizadas por meio de pcnometria de Hélio, difração de raios X, termogravimetria, adsorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se que os hidróxidos são do tipo Gibsita e após aquecimento levaram à formação de aluminas de transição até a completa conversão para $\alpha-Al_2O_3$. O tamanho médio das partículas não influenciou significativamente as propriedades físicas (densidade, ASE e VTP) após cada tratamento térmico, entretanto, a evolução microestrutural indicou que diferentes tamanhos de partículas pode levar a diferenças no potencial porogênico do $Al(OH)_3$.

Palavras chave: Hidróxido de alumínio, Óxido de alumínio, estruturas porosas, cerâmicas refratárias, agentes porogênicos.

INTRODUÇÃO

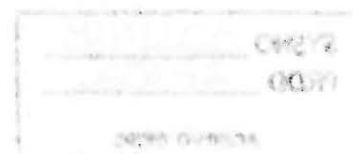
Cerâmicas porosas são de grande interesse tecnológico, pois apresentam uma vantajosa combinação de elevada refratariedade (fase densa) com baixa condutividade térmica (fase porosa), podendo ser usadas, por exemplo, em isolamento térmico, catálise e filtração de metais líquidos. A combinação de óxido de alumínio (Al_2O_3) com hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) resulta em uma interessante maneira de produzir cerâmicas porosas de alta refratariedade e estabilidade química⁽¹⁻⁵⁾. Três pontos merecem destaque: 1) Devido a similaridade química de suas



superfícies, podem ser facilmente misturados com água e dispersados convencionalmente por meio de aditivos dispersantes e equipamentos de mistura ⁽⁴⁻⁷⁾; 2) após a queima em temperaturas superiores a 1100 °C, a decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ resulta na fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é altamente refratária e 3) são matérias primas abundantes e apresentam custos competitivos.

Para produzir tais estruturas porosas, partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (20 - 80% vol.) e alumina calcinada ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) devem ser misturadas e consolidadas por meio de pressão (uniaxial e/ou isostática) ou usando ligantes hidráulicos (como por exemplo alumina hidratável ou cimento de aluminato de cálcio) ⁽⁴⁻¹⁰⁾. Em altas temperaturas (>200 °C), o $\text{Al}(\text{OH})_3$ se decompõe, dando origem a uma série de aluminas de transição, que apresentam grande volume de micro- e mesoporos na superfície de suas partículas. Esse efeito em conjunto com a grande perda de massa que ocorre durante a decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ gera estruturas com elevada porosidade (>60%). Entretanto, seu uso como isolante térmico em ambientes que envolvam a exposição prolongada a altas temperaturas (acima de 1200 °C, como no caso de aplicações nas indústrias siderúrgicas e de cimento, durante vários meses) ainda esbarra em duas principais limitações: a) a baixa resistência termomecânica devido à elevada porosidade e b) a redução de porosidade e consequente perda da capacidade de isolamento térmico causadas pelos fenômenos de sinterização que se aceleram e se intensificam acima de 1100 °C ⁽⁹⁻¹¹⁾.

Estudos recentes demonstraram que a transformação de fases do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é fortemente afetada pelas partículas de alumina calcinada que estão ao seu redor, fazendo com que a transformação para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorra em temperaturas menores que 1000 °C, levando a uma sinterização e densificação precoce. Além disso, a presença de aluminas altamente reativas também induz o crescimento de grão e densificação da matriz. O tamanho de partícula do agente porogênico também pode influenciar significativamente a sinterização e densificação da estrutura. Dois motivos principais: i) Após a decomposição, partículas grosseiras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ resultam em uma alumina menos reativa e ii) o tamanho dos poros gerados são maiores que o valor crítico para a sinterização, desta forma, diferentes tamanhos médios de partículas podem levar a diferentes níveis de porosidade total após sinterização ⁽⁹⁻¹⁹⁾. Baseado nestas considerações, o presente trabalho descreve a caracterização de três hidróxidos de alumínio comerciais com diferentes tamanhos



médios de partículas (1, 10 e 100µm), visando seu uso como agente porogênico em cerâmicas refratárias à base de alumina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se três hidróxidos de alumínio comerciais (**Hydral 710**, Almatis, Alemanha; **Hydrogard GT**, Alcoa Alumínio, Brasil; **C-30**, Alcoa Alumínio, Brasil) com granulometrias diferenciadas (fino: 1 µm, médio: 10 µm e grosso: 100 µm, respectivamente). As matérias primas como recebidas (Tabela 1) foram caracterizadas por meio de: A) Espectroscopia de raios X por dispersão em energia, para avaliação da composição química; B) Pcnometria de Hélio (Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, USA) em amostras previamente secas a 110 °C para determinação da densidade real do sólido (ρ_{Solid}); C) Método BET (Nova 1200e, Quantachrome Instruments, USA, ASTM C1069-09), para avaliar a área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP) (Nesse caso, as amostras foram previamente desgaseificadas sob temperatura de 200 °C por 3 h, antes de cada medida; o gás de adsorção utilizado foi o nitrogênio (99,999%) e a P/P₀ variou de 0,05 a 0,3); D) Difractometria de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; radiação K α = Cu) para determinar a natureza de cada hidróxido de alumínio e D) Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, FEI 7500F) para observação da morfologia inicial das partículas.

Tabela 1: Características das matérias primas como recebida.

Características	Al(OH) ₃		
	Hydral	Hydrogard	C30
Método de produção	Processo Bayer	Processo Bayer	Processo Bayer
Tipo cristalino	Gibsite (α -Al(OH) ₃)	Gibsite (α -Al(OH) ₃)	Gibsite (α -Al(OH) ₃)
Composição	Al(OH) ₃ : 99,5; Na ₂ O: 0,24; Fe ₂ O ₃ : 0.007; SiO ₂ : 0.004	Al ₂ O ₃ : 65,2; Na ₂ O: 0,34; Fe ₂ O ₃ : 0.013; SiO ₂ : 0.017	Al ₂ O ₃ : 65; Na ₂ O: 0,33; Fe ₂ O ₃ : 0.015; SiO ₂ : 0.013
Densidade do sólido (g.cm ⁻³)	2,42 ± 0,03	2,38± 0,01	2,38± 0,01
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	5,8 ± 1,0	6,9 ± 1,0	1,3 ± 1,0
Tamanho de partícula (D ₅₀ /D ₉₀ , µm)	0,89 / 1,19	10,2 / 29,9	107 / 158

Após a caracterização das matérias primas, realizou-se um estudo sobre a decomposição térmica de cada um dos 3 hidróxidos de alumínio. As modificações produzidas nas partículas durante aquecimento e sinterização foram avaliadas por

meio de análises termogravimétricas (ATG) e calorimetria diferencial exploratória (CDE) (aquecimento até 1200°C, taxa de aquecimento 5°C/min, equipamento DSC 404, Netzsch, Alemanha).

Cada um dos 3 hidróxidos de alumínio foi calcinado e/ou sinterizado em forno elétrico sob atmosfera ambiente, em temperaturas de 300 °C a 1500 °C com intervalos variando 200 °C (taxa de aquecimento: 5°C/min; tempo de permanência: 5h; taxa de resfriamento: 10 °C/min.). Para cada condição, foram realizadas medidas de densidade do sólido (pcnometria de Hélio), área superficial específica e volume total de poros (Método BET). As transformações de fases ocorridas após cada tratamento térmico foram avaliadas por meio de difração de raios X e as microestruturas formadas em cada temperatura foram observadas por microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das amostras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ como recebidas

Os três $\text{Al}(\text{OH})_3$ como recebidos foram identificados como gibsite monoclinica ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) (Fig. 1), com alta densidade (Fig. 2a), baixa área superficial específica (Fig. 2b) e pouca porosidade interna (Fig. 2c).

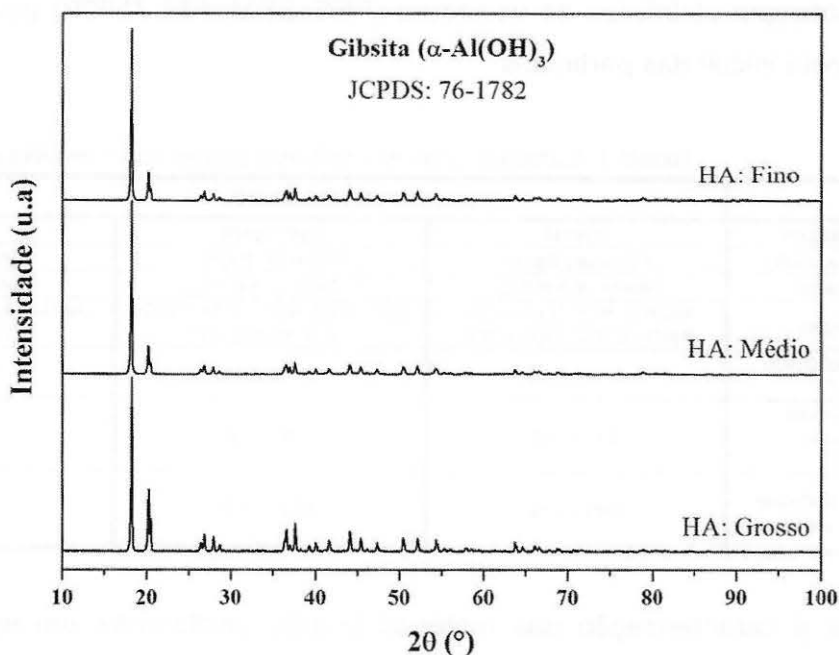


Figura 1: Padrão de difração de Raios X das amostras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Fino, Médio e Grosso) como recebidas.

Apesar de apresentarem a mesma estrutura cristalina, suas morfologias e tamanhos médios de partículas são bastante diferentes (Fig. 3a-c). As partículas grossas (100 μm) e finas (1 μm) apresentam uma morfologia típica de partículas obtidas por meio de precipitação química, compostas por cristais em forma de placas hexagonais e regulares. A principal diferença entre elas é a forma como é conduzida a precipitação. Para as partículas finas, a precipitação ocorre lentamente e de maneira controlada, de modo que cada núcleo de cristalização cresce gerando partículas individualizadas (Fig. 3a) e com uma estreita distribuição de tamanho (Tabela 1). Já as partículas grosseiras (100 μm) são produzidas usando uma precipitação massiva de sementes de $\text{Al}(\text{OH})_3$ preexistentes, e devido a isso os cristais tendem a aglomerar-se uns sobre os outros, formando grandes agregados nanoporosos (Fig. 3c). O $\text{Al}(\text{OH})_3$ de partículas médias (10 μm) é produzido por meio da moagem e peneiramento de partículas grosseiras, resultando em um agregado de partículas irregulares (Fig. 3b) com alta área superficial (Tabela 1).

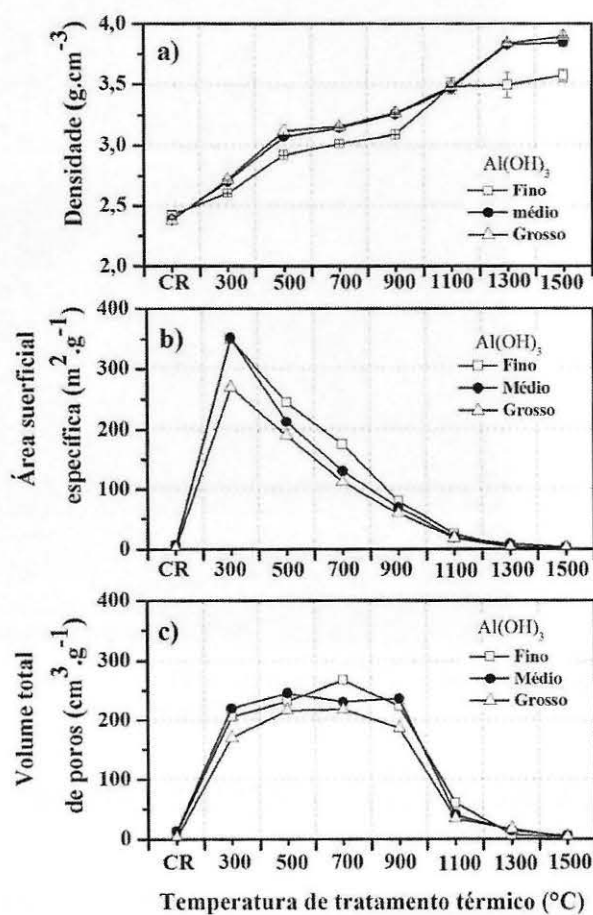


Figura 2: a) Densidade do sólido, b) Área superficial específica e c) volume total de poros para $\text{Al}(\text{OH})_3$ (fino, médio e grosso) como recebido e tratado termicamente de 300 a 1500 °C (CR = amostra como recebida)

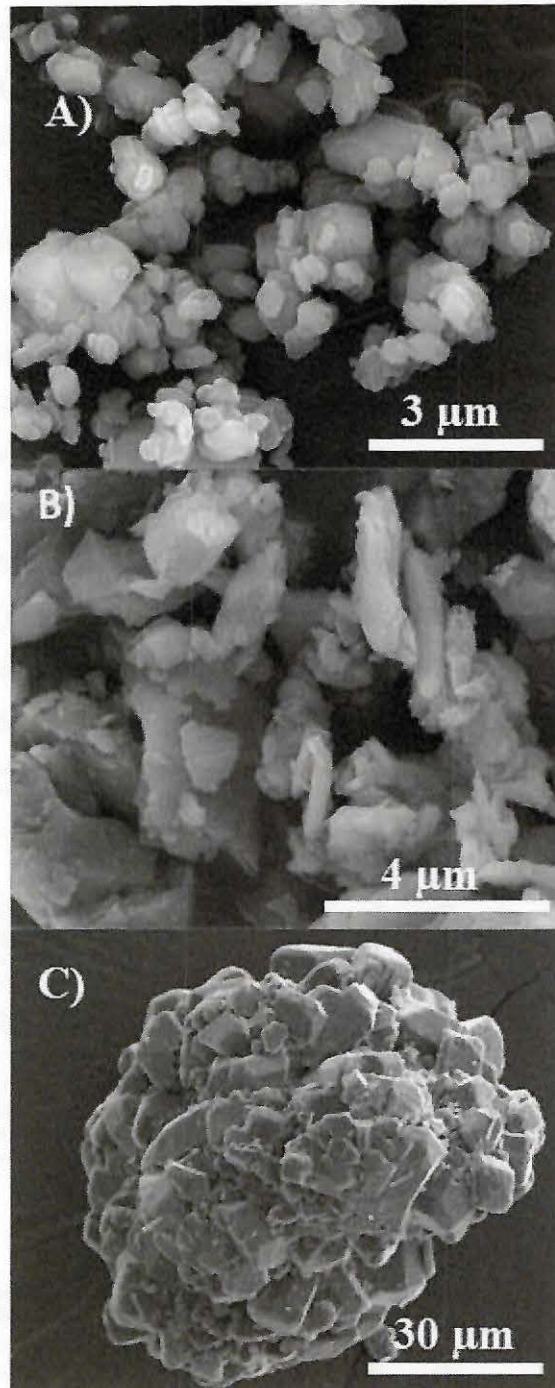


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura do Al(OH)_3 : a) Fino: 0,1 μm , b) Médio: 10 μm e c) Grosso: 100 μm .

Caracterização das amostras de Al(OH)_3 tratadas termicamente

Os resultados de DTG/DSC (Fig. 4) demonstram que durante o aquecimento até 1200 °C aparecem três eventos endotérmicos, com intensidades reduzidas para as partículas menores. O primeiro evento corresponde à formação da boemita (β -

AlO(OH)). Essa transformação ocorre devido à elevação da pressão de vapor de água nos estágios iniciais do aquecimento (condição hidrotermal), provocada pela dificuldade das moléculas de água escaparem do interior dos cristais. Esse efeito é observado principalmente em partículas com diâmetros médio $> 5\mu\text{m}$ (caso das partículas médias e grossas avaliadas neste estudo), entretanto relatos da literatura mostram que também é possível que ocorra essa transformação mesmo em partículas com diâmetros iguais ou inferiores a $1\mu\text{m}$ (caso das partículas finas avaliadas neste trabalho), desde que algum modificar de rota (como por exemplo, o sódio) esteja presente na composição da gibsita ^(15,21). Os resultados de difração de raios X comprovam que, com o aquecimento até $300\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre transformação da fase gibisita para boemita, com pico característico em $2\theta = 14,4$ (Fig.5b).

O segundo evento refere-se a dois processos concorrentes: 1) Final da transformação de gibsita em boemita e 2) Início da transformação da gibsita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) para a fase chi-alumina ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$). Nessa etapa, os grãos de gibsita quebram subitamente liberando vapor d'água, o que ocasiona grande perda de massa. O terceiro evento em torno de $500\text{ }^\circ\text{C}$ é bastante discreto para os três hidróxidos (Fig. 4a-c) e refere-se à transformação da gibsita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) para a fase chi-alumina ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Fig. 5a-c). Os dados de difração de raios X demonstram que nessa temperatura as fases chi-alumina e boemita coexistem e apenas em $700\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a transformação completa para fase chi-alumina (Fig. 5a-c). Em $900\text{ }^\circ\text{C}$ aparece a fase Kappa alumina ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2θ igual a 31°). Esta fase apresenta um teor de hidroxilas residuais muito baixo e conseqüentemente sua rede cristalina é mais ordenada que a da fase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, caracterizados por picos de difração mais bem definidos e intensos (Fig.5a-c). Somente em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre completa transformação da fase $\chi\text{-}$ para a $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em $1100\text{ }^\circ\text{C}$ a fase α -alumina aparece coexistindo com a fase Kappa (Fig.5a-c). Por fim, em $1300\text{ }^\circ\text{C}$, os picos se deslocam para maiores valores de Theta, a fase Kappa desaparece e ocorre completa conversão para a fase α -alumina, que é o produto final da desidroxilação dos hidroxidos de alumínio ⁽¹²⁻¹⁴⁾. Diferentemente de outros trabalhos ⁽¹⁵⁾, a transformação de fases durante o aquecimento ocorreu em temperaturas similares para as três amostras de hidróxido de alumínio, portanto a variação no tamanho médio das partículas não influenciou a temperatura de transformação para a fase α -alumina.

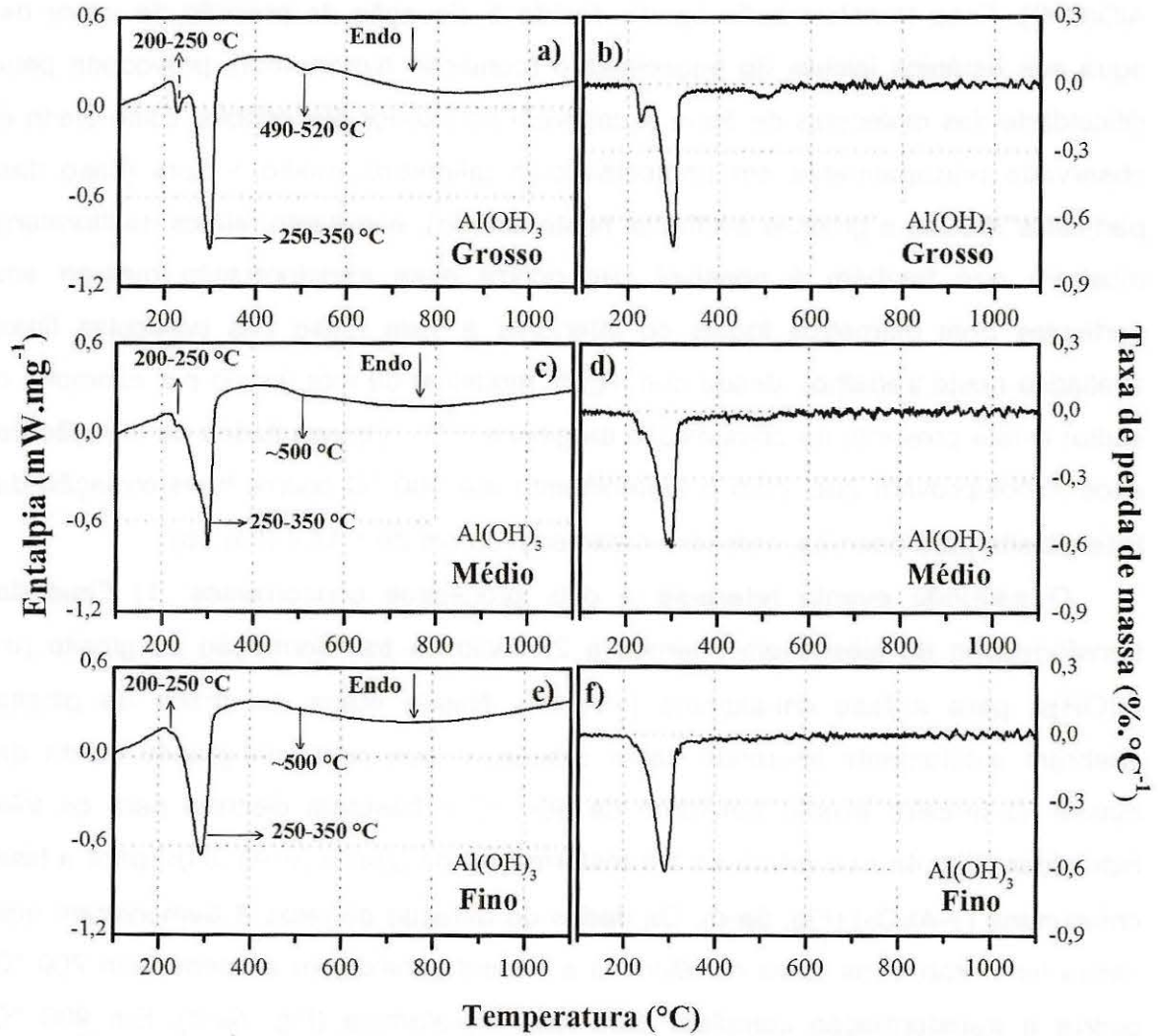


Figura 4: Calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica do $\text{Al}(\text{OH})_3$: a-b) Grosso, c-d) Médio, e-f) Fino.

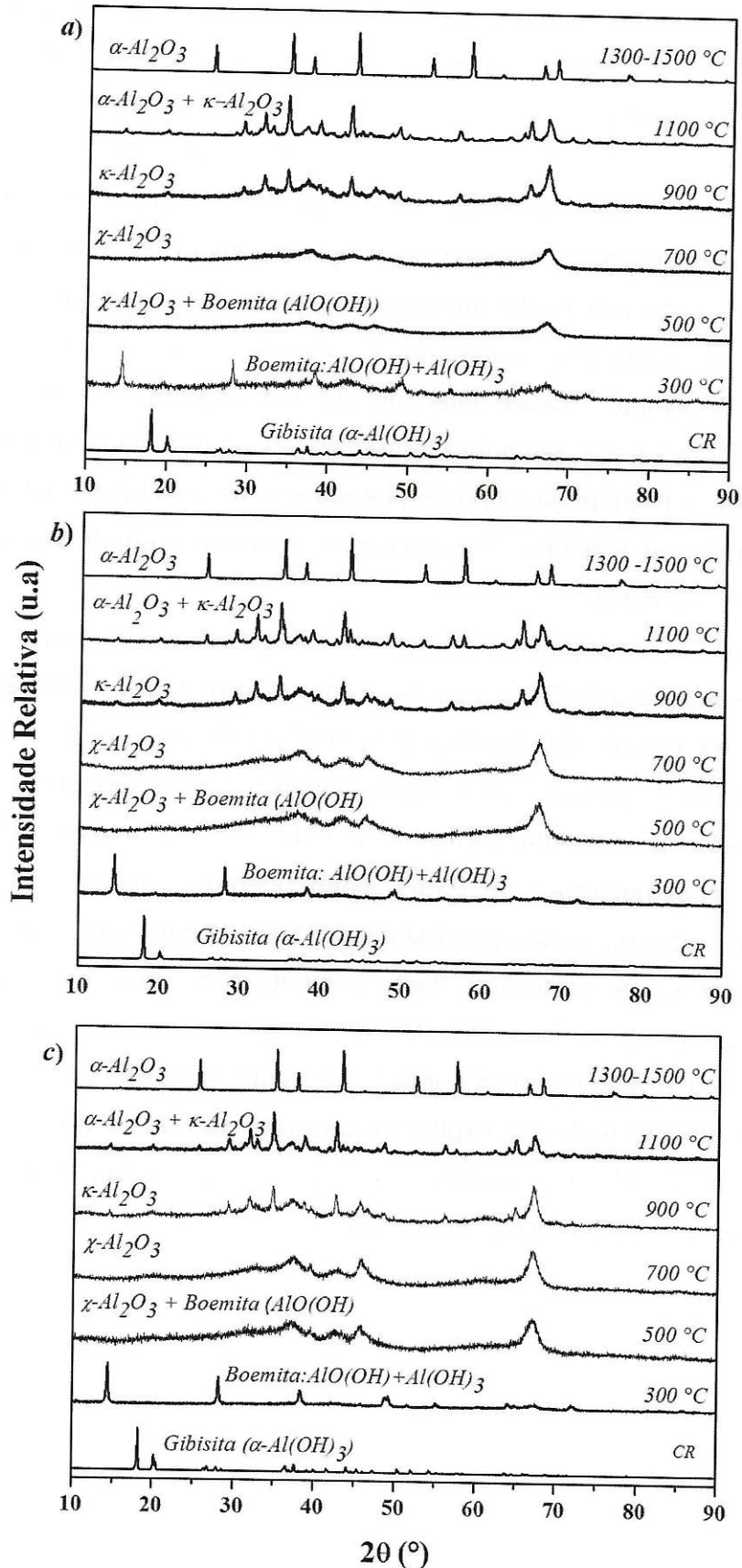


Figura 5: Padrão de difração de raios X do $\text{Al}(\text{OH})_3$ como recebido e tratado termicamente de 300-1500°C: a) fino, b) médio e c) grosso.(CR: Como recebido)

As amostras como recebida apresentaram densidade em torno de $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ (Fig. 2a), baixa área superficial específica (Fig. 2b) e pouca porosidade interna (Fig. 2c). Após os tratamentos térmicos todas as amostras tornaram-se mais densas, apresentaram um grande aumento na área superficial específica e volume total de poros (Fig. 2a-c). Essas variações nas propriedades físicas ocorrem devido à geração de mesoporosidade em suas partículas durante a etapa de desidroxilação. De 300 a 900 °C observa-se um aumento de densidade e uma redução intensa na área superficial específica, enquanto o volume total de poros permanece praticamente constante. Nesse intervalo de temperatura, é possível observar grandes diferenças na microestrutura formada. Para as partículas grossas e médias, grandes trincas se formam ao longo do plano basal de cada cristal aglomerado (Fig. 6a II e II), já nas partículas finas (Fig. 6a I) as trincas aparecem de forma mais suave nas bordas das partículas.

Em 1100 °C aparecem os primeiros sinais de sinterização e início do aparecimento da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a densidade estabiliza (Fig. 2a) e ocorre uma intensa redução na área superficial específica e volume total de poros (Fig. 2b e c). Para as partículas médias e grossas, as imagens indicam que a morfologia foi formada preservando a forma inicial das partículas (Fig 6b II e II). Além disso, observa-se que cada cristal se desenvolveu de forma independente e resultou em um grande agregado policristalino poroso após tratamento térmico em 1500 °C (Fig. 6 c II e II). Em contrapartida, as partículas finas apresentaram uma microestrutura final diferente. Nesse caso, os filamentos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são ligeiramente mais longos, mais espaçados e seu arranjo não está baseado na forma inicial das partículas (Fig. 6c I). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que as partículas finas são monocristais de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sem padrão preexistente e apresentam grande mobilidade para se reorganizarem durante a sinterização.

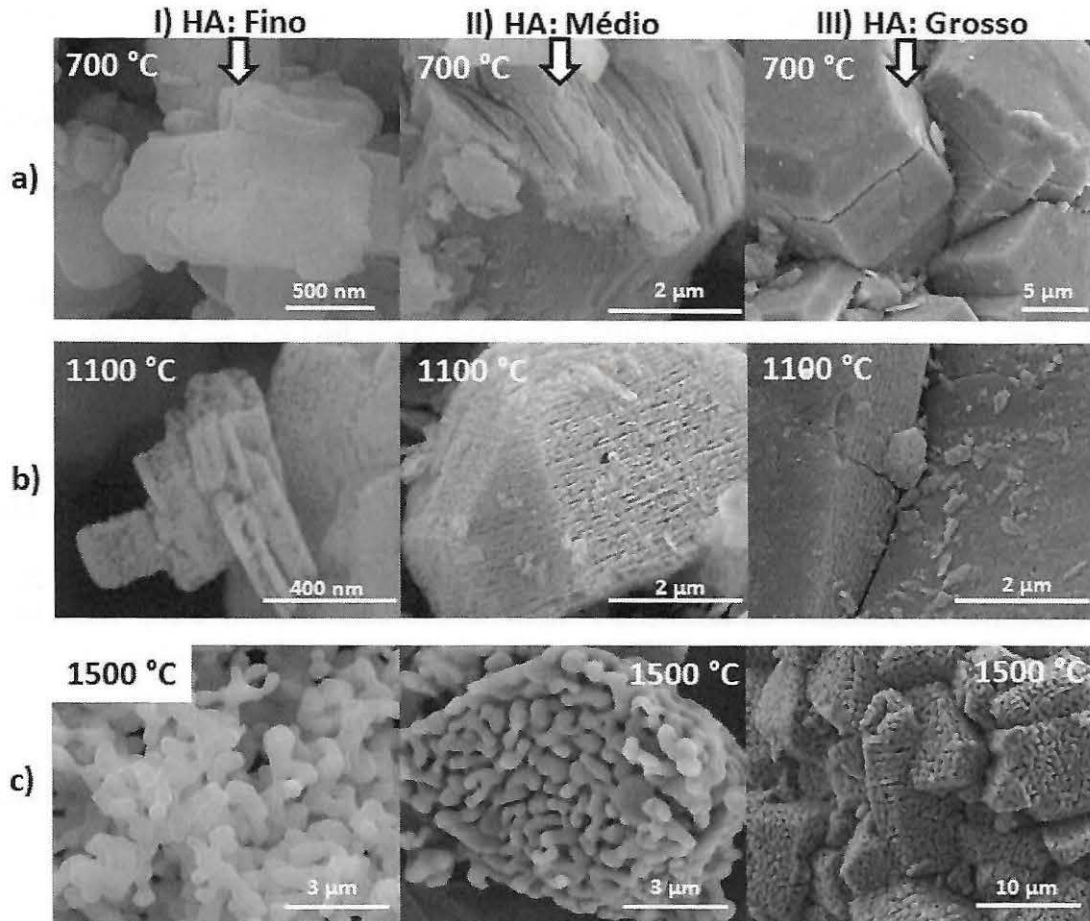


Figura 6: Microestruturas formadas nas partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ após cada tratamento térmico em temperaturas de 700, 1100 e 1500 °C.

CONCLUSÕES

Apesar da grande diferença no tamanho médio das partículas, as amostras apresentaram comportamentos semelhantes com relação à decomposição térmica, transformação de fases e propriedades físicas (densidade, área superficial específica e volume total de poros) após cada tratamento térmico. Entretanto, as microestruturas formadas apresentaram diferenças significativas, indicando que diferentes tamanhos médios de partículas pode levar a diferenças no potencial porogênico do $\text{Al}(\text{OH})_3$.

REFERÊNCIAS

- (1) Burtin P. *Applied Catalysis* 1987; **34** (1-2): 239-254.
- (2) Studart AR, Gonzenbach UT, Tervoot E, Gauckler LJ. *Journal of the American Ceramic Society* 2006; **89**(6): 1771-1789.
- (3) Chevalier E, Chulia D, Pouget C, Viana M. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2008; **97**(3): 1135-1154.

- (4) Salomão R, Villa Boas M O C, Pandolfelli V C. *Ceramics International* 2011; **37** (7): 1393-1399.
- (5) Salomão R, Brandi J. *Cer. Inter* 2013; **39** (7): 8227-8235.
- (6) Souza A D V, Arruda C C, Fernandes L, Antunes M L P, Kiyohara P K, Salomão R. *J. Eur. Cer. Soc* 2015; **35** (2): 803-812.
- (7) Souza A DV, Sousa L L, Fernandes L, Cardoso P H L, Salomão R. *J. Eur. Cer. Soc.* 2015; **35** (6): 1943-1954.
- (8) Li S, Li N. *Science of sintering* 2005; **37** (1): 173-180.
- (9) Deng Z Y, Fukasawa T, Ando M. *J Am Ceram Soc* 2001; **84** (11): 2638-2644.
- (10) Tang F, Fudozi H, Sakka Y. *J Am Ceram Soc* 2003; **86** (12): 2050-2054.
- (11) Brown JF, Clark D, Elliott WW. *J Chem Soc* 1953: 84-88.
- (12) Zhou RS, Snyder RL. *Acta Crystallographyca* 1991; **B47** (1): 617-630.
- (13) Levin I, Brandon D. *J Am Ceram Soc* 1998; **81** (8): 1995-2012.
- (14) Gan B K, Madsen I C, Hockridge J G. *J. App. Cryst* 2009; **42** (1) 697-705.
- (15) Bhattacharya I N, Das S C, Mukherjee P S, Paul S, Mitra P K. *Scand. J. Metal* 2004; **33**: 211-219.
- (16) Mercury J M R, Pena P, Aza A H. *J Am Ceram Soc* 2006; **89** (12): 3728-3733.
- (17) Santo P S, Santos H S, Toledo S P. *Materials Research* 2000; **3** (4): 104-114.
- (18) Coelho A C V, Santos H S S, Kiyohara P K, Marcos K N P, Santos P S S. *Materials Research* 2007; **10** (2): 183-189.
- (19) Kwon S, Messing G L. *J Am Ceram Soc* 2000; **83** (1): 82-88.
- (20) Deng Z.Y, Fukasawa T, Ando M. *J Am Cer Soc* 2001; **84** (3) 485-491.
- (21) Goodboy K.P, Downing J.C. *Alumina chemicals: Science and technology handbook*. The American Ceramic Society, Westerville, 1990, pp.93-108.

ABSTRACT

The combination of aluminum hydroxide and calcined alumina (CA) results in an interesting way to produce porous ceramics of high refractoriness and chemical stability, with potential for application in thermal insulation. In the current study, the potential porogenic of three commercial grades of $\text{Al}(\text{OH})_3$ to produce castable ceramics alumina was evaluated. The hydroxides have the same crystalline structure, similar chemical composition and great differences on average particle size (D_{50} of 1 μm , 10 μm and 100 μm). After thermal treatment carried out from 300 °C up to 1500 °C, the samples were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption (specific surface area and total pore volume), helium pycnometry (solid density) and scanning electron microscopy (particles morphology). XRD data show that aluminium hydroxide presents structure of type gibbsite and the heating promotes the formation of several intermediary phases (χ - and κ - Al_2O_3), before more stable α - Al_2O_3 phase at 1100 °C. In coarse and medium particles, the microstructure formed after heating (above 900 °C) is a large polycrystalline porous aggregate, while the fine particles originate a typical co-continuous coral-like pattern. The microstructural evolution suggests that the average particle size different can lead to differences in potential porogenic of $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Key-words: Aluminum hydroxide, Aluminum oxide, porous structures, castable, pore generator.