

Hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) como agente porogênico em cerâmicas refratárias: caracterização e processamento

Adriane Damasceno¹, Pedro H. L. Cardoso, Rafael Salomão¹.

¹G. Pesquisa "Soluções Integradas em Manufaturas e Materiais Cerâmicos"(SIMMaC)

Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos.

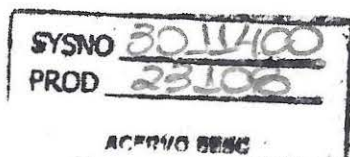
Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil.

anne.damasceno@usp.br ou rafaelsalomao@sc.usp.br

RESUMO

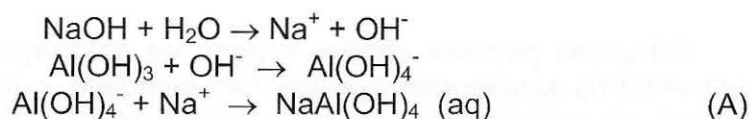
Estruturas porosas obtidas a partir da calcinação e sinterização do sistema Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentam elevada refratariedade e resistência química. Portanto, seu uso em revestimentos isolantes apresenta grande potencial tecnológico. Neste trabalho, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e aluminas de transição (AT's) foram caracterizados visando seu uso como agente porogênico em cerâmicas porosas refratárias. As AT's foram obtidas após calcinação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ de 300 a 1500°C com intervalos de temperatura variando 200°C. As caracterizações foram realizadas por meio de difração de raios-X, análise termogravimétrica (ATG), calorimetria diferencial exploratória (CDE), picnometria de hélio, área superficial específica (ASE) e microscopia eletrônica de varredura. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentou potencial para ser usado como agente porogênico em matriz de Al_2O_3 devido à compatibilidade reológica entre eles, que permite preparar suspensões cerâmicas usando diferentes métodos e ligantes hidráulicos e à formação de AT's que contem muitos mesoporos (2-50 nm) e macroporos (acima de 50 nm) e ASE variando entre 5 e 350 m²/g.

Palavras-chaves: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , aluminas de transição



1- INTRODUÇÃO

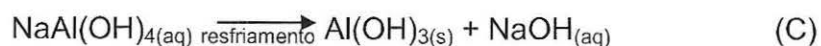
O hidróxido de Alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é usado em várias aplicações tais como aditivo anti-chamas para polímeros, em tratamento de água e como precursor para catálise e filtros [1- 4]. Entretanto, sua aplicação mais abrangente é como matéria prima para produzir alumínio metálico por meio da eletrólise do óxido de alumínio (Al_2O_3), obtido após sua calcinação. A rota mais comum para produzir $\text{Al}(\text{OH})_3$ é o processo Bayer e a Bauxita é sua principal matéria prima [5]. O processo Bayer, se inicia com a moagem da Bauxita (Fig.1a). Em seguida, na etapa denominada digestão cáustica (Fig.1b), os constituintes gibsitita, boemita e diásporo, presentes na bauxita, se dissolvem em solução de hidróxido de sódio (NaOH), sob condições moderadas de pressão e temperatura ($\sim 70\text{-}90^\circ\text{C}$), diferentemente da maioria dos demais constituintes (impurezas como SiO_2 , Fe_2O_3 , e TiO_2) (Equação A).



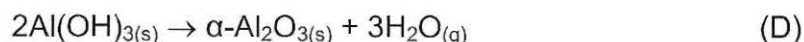
Após a digestão, inicia-se a clarificação (Fig.1c). Esta é uma das etapas mais importantes do processo, pois é nela que ocorre a separação entre os contaminantes na forma sólida e a solução de $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ quando filtrada em altas temperaturas (Equação B).



O resfriamento da solução de aluminato de sódio satura a solução, levando à precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ e regeneração do NaOH (Fig.1d) (Equação C). Nova filtração (Fig.1e) produz o $\text{Al}(\text{OH})_3$ puro e seco.



A calcinação (Fig. 1f) é a etapa final do processo, onde o hidróxido é submetido a temperaturas próximas de 1200°C , para desidroxilar os cristais e formar cristais de α -alumina (Equação D) [5].



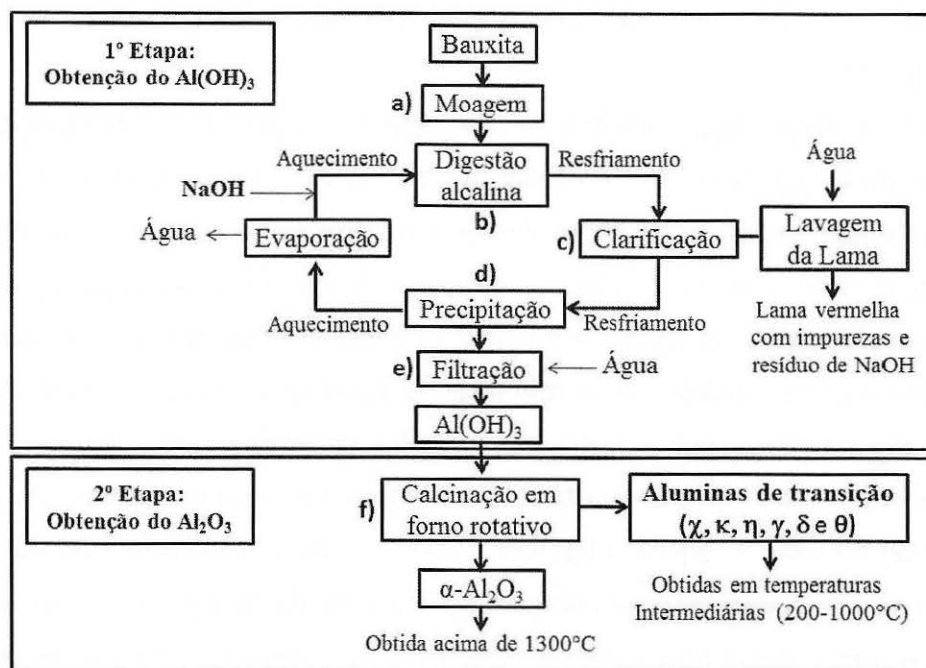


Figura 1: Representação esquemática do processo Bayer para obtenção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita [5].

Devido sua importância tecnológica, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ tem sido intensivamente investigado e dois aspectos, em particular, podem ser destacados:

1) A decomposição térmica do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é um processo complexo que causa perda de massa devido à liberação de vapor de água, aumento da densidade, variação da área superficial específica e intenso rearranjo cristalográfico [6-9]. Vários estudos na literatura visando o uso desse sistema como suporte catalítico reportaram o efeito da variação do tamanho médio de partículas, concentração de impurezas, área superficial específica, grau de cristalinidade, taxa de aquecimento, uso ou não de vácuo e temperatura máxima alcançada [6-10]. Geralmente, mudanças nesses parâmetros causam diferenças significativas na mobilidade atômica e difusividade das partículas precursoras levando a diferentes intensidades e taxas de perda de massa, níveis de área superficial específica e intervalos de temperaturas de mudanças de fases. Assim, diferentes fases do Al_2O_3 podem ser formadas, essas são chamadas de aluminas metaestáveis ou de transição. Apresentam alto grau de desordem na estrutura cristalina, mas existe certa similaridade no padrão de difração de raios X que pode indicar que certo aspecto estrutural prevalece em todas as fases. Também apresentam grande interesse tecnológico em aplicações como revestimentos, abrasivos suaves e como material

absorvente, pois possuem partículas finas, com alta área superficial e atividade catalítica [6,10];

2) O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$ é de grande importância tecnológica, pois apresenta potencial para ser empregado em várias áreas. Dentre as diversas aplicações encontradas na literatura destacam-se: i) A produção de alumina de alta reatividade por meio da calcinação controlada do hidróxido de alumínio, ii) estruturas porosas para filtração de gases e líquidos em altas temperaturas e iii) isolamento térmico, iv) suporte catalítico e v) membranas para ultra filtração e seleção iônica [6,10,11]. Para produzir tais estruturas, partículas de Al(OH)_3 precisam ser inseridas dentro de uma matriz de alumina tabular ou calcinada e consolidadas por meio de pressão [12] ou usando agentes ligantes [13-15]. Após a decomposição do Al(OH)_3 , estruturas de alta porosidade são obtidas devido a perda de água e o grande volume de micro e meso poros formados na superfície das partículas recém decompostas [12]. O nível de porosidade permanece alto até 900°C , depois disso, os poros e trincas superficiais começam a desaparecer e a porosidade começa a diminuir. Além disso, as fases formadas possuem forte tendência a sinterizar com a matriz e promover crescimento de grão. Esse efeito é a principal limitação nos sistemas compostos por óxido e hidróxido de alumínio.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento térmico do Al(OH)_3 visando a preparação de suspensões aquosas co-dispersas estáveis no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al(OH)}_3$ e avaliar seu potencial como agente porogênico em cerâmicas refratárias.

2 - EXPERIMENTAL

O Hidróxido de alumínio utilizado neste trabalho é de grau comercial (Hydral 710, Almatiss,EUA) e apresenta alta pureza (Tabela 1). Inicialmente suas propriedades físico-químicas foram avaliadas. A composição química foi determinada pela técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Shimadzu, EDX-720). A densidade real do sólido ($\rho_{\text{Sólido}}$) foi medida em amostras secas ($110^\circ\text{C}/24\text{h}$) por meio de picnometria de hélio (Ultracyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) e a área superficial específica (ASE, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, ASTM C1069-09) foi medida em amostras previamente degasadas ($200^\circ\text{C}/24\text{h}$) usando o método BET. Nesse caso, N_2 (99,999 %) foi

empregado como gás de adsorção e a pressão parcial variou de 0,05 até 0,3). As distribuições de tamanhos de partículas (tamanho médio, D_{50} , e tamanho máximo D_{90}) das matérias primas foram obtidas por meio da técnica de difração de laser (suspensões aquosas de 2% vol. de sólidos, equipamento Zetasizer NanoZS, Malver, EUA) .

Tabela 1: Características da matéria prima como recebida

	Hidróxido de alumínio (HA)
Composição química (%massa)	Al(OH) ₃ : 99,7; Na ₂ O: 0,256; Fe ₂ O ₃ : 0,007; SiO ₂ : 0,004
Área superficial específica (BET; m ² .g ⁻¹)	4,2
Tamanho de partícula (µm; D_{50} / D_{90})	0,89 / 0,98
Densidade (picnometria de He, g.cm ⁻³)	2,44 ± 0,05
Perda ao fogo (%massa, 1000°C, 5 h)	34,9

As modificações produzidas nas partículas de Al(OH)₃ durante aquecimento e sinterização foram avaliadas por meio de análises termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial exploratória (CDE) (aquecimento até 1300°C, taxa de aquecimento de 5°C/min, equipamento DSC 404, Netzsch, Alemanha).

Amostras Al(OH)₃ como recebido foram calcinadas entre 300°C e 1500°C com intervalos de temperatura variando 200°C (taxa de aquecimento 5°C/min, tempo de permanência 5h e taxa de resfriamento de 10°C/min). Para cada condição, foram realizadas medidas de densidade do sólido (Picnometria de Hélio, Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA), área superficial específica e volume total de poros (BET, ASE, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, ASTM C1069-09). As fases formadas após cada tratamento térmico foram identificadas por meio de difração de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação $K\alpha = \text{Cu}$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 2θ de 10° a 80° e velocidade de varredura 2°/min) e as microestruturas formadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, FEI 7500F, EUA).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Microestrutura e mudança de fases durante a decomposição térmica e em altas temperaturas

Para o $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ testado dentro das condições descritas anteriormente, a decomposição térmica ocorreu entre 208°C e 370°C, acompanhado por uma perda de massa de 36,46% (Fig. 2a). Uma vez que a perda de massa teórica para o Al(OH)_3 é 34,6%, a diferença observada no resultado experimental pode ser atribuída à perda de água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. Dois picos endotérmicos foram observados na curva de CDE (Fig. 2b). O primeiro pico endotérmico ocorreu na faixa de temperatura entre 208°C e 370°C e corresponde à desidroxilação da gibsita e formação da boemita. O segundo pico, ocorre em torno de 496°C e corresponde ao início da transformação da fase monoclinica da gibsita para a fase hexagonal da $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em temperaturas maiores, outras fases serão formadas ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), porém a estrutura cristalina hexagonal permanece e por isso não é observado nenhum outro pico endotérmico.

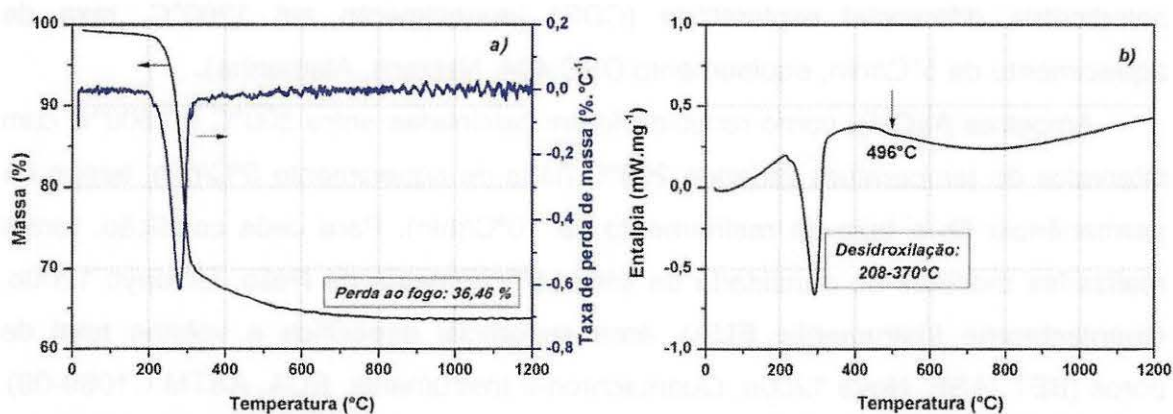


Figura 2: a) Análise termogravimétrica (Tg-DTG) e b) Calorimetria diferencial exploratória (CDE) para o Al(OH)_3 (taxa de aquecimento 5°C.min⁻¹)

Observa-se na Figura 3, que as partículas tornam-se mais densas com o aumento da temperatura sendo praticamente constante acima de 1000°C. Sabe-se que o Al(OH)_3 possui uma estrutura cristalina típica de hidróxidos metálicos, onde as ligações de hidrogênio levam à formação de camadas de grupos hidroxila com átomos de alumínio ocupando dois terços dos interstícios octaedrais entre elas [16]. Aquecendo-se esse material acima de 200°C, a intensa desidroxilação leva ao colapso das camadas, como uma consequência da perda de massa e contração

volumétrica, gerando diversos compostos de transição metaestáveis (ricos em defeitos cristalinos), bem como trincas e mesoporos ($2 < D_{\text{Poros}} < 50 \text{ nm}$) na superfície das partículas. Esses efeitos são acompanhados de um rearranjo atômico, responsáveis pelo aumento da densidade. Em temperaturas maiores que 900°C a densidade aumenta consideravelmente ao mesmo tempo em que a ASE diminui (Fig.3). Dois pontos merecem destaque: 1) Nessas temperaturas, defeitos como trincas superficiais e microporos começam a desaparecer, causando o aumento da densidade e diminuição da ASE, e 2) Começam a aparecer os primeiros traços de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é a forma mais estável do óxido de alumínio em todas as temperaturas e possui densidade teórica maior que as aluminas de transição formadas em temperaturas inferiores a 1000°C . Em 1500°C , o pequeno aumento no valor de densidade observado pode ser atribuído aos efeitos de sinterização nas partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ recém-formadas.

Com relação à ASE (Fig.3), observam-se comportamentos distintos com o aumento da temperatura. No aquecimento até 300°C , a ASE aumenta consideravelmente, mesmo com o aumento da densidade. Esse comportamento aparentemente contraditório pode ser explicado devido aos efeitos de desidroxilação, responsável pela perda de massa e aparecimento de microporos e trincas superficiais. Acima de 300°C a ASE começa a diminuir constantemente, uma vez que a densidade aumenta e os defeitos microestruturas tendem a ser reparados e desaparecer. A partir de 1000°C , embora a densidade se mantenha praticamente constante, a ASE continua diminuindo devido aos efeitos de sinterização e crescimento das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

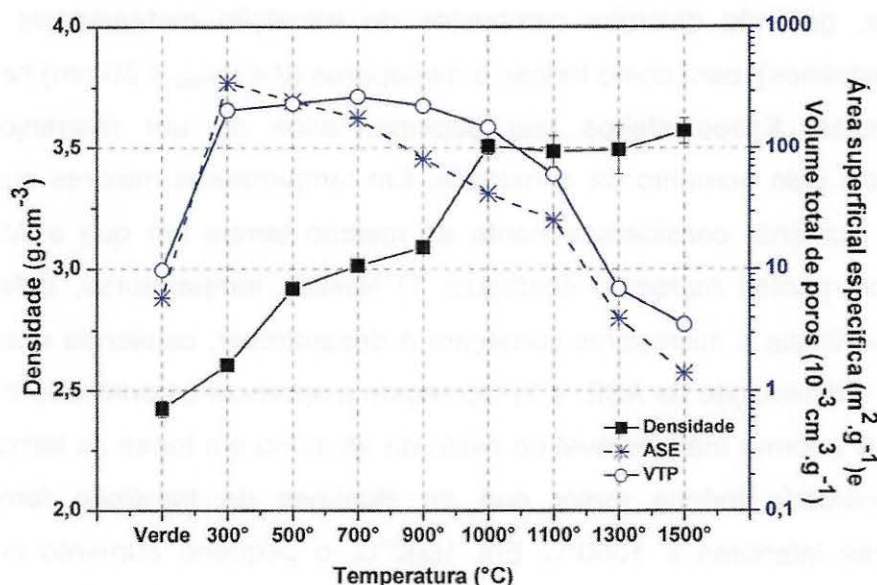


Figura 3: Densidade, área superficial específica e volume total de poros para as amostras de Al(OH)_3 calcinadas em diferentes temperaturas.

Em geral, as aluminas de transição apresentam baixa cristalinidade, conforme mostrado no padrão de difração de raios X do pó em diferentes temperaturas (Fig.4). Partindo-se do hidróxido de alumínio do tipo gibbsite (que apresenta alta cristalinidade), observa-se que com o aumento da temperatura a partir de 300°C, ocorre uma sequência de transformação de fases, na qual são observados picos de difração progressivamente mais largos e menos intensos, indicando diminuição de cristalinidade e aumento da concentração de defeitos até aproximadamente 1100°C. A Figura 4a apresenta os picos de difração característicos do hidróxido de alumínio monoclinico (gibbsite, segundo a ficha JCPDS 76-1782). Com o aquecimento até 300°C, um novo pico (2θ igual a 14.4°) corresponde ao início da formação da fase boemita ($\beta\text{-AlO(OH)}$), essa é uma das formas cristalinas do óxido-hidróxido de alumínio e que continua em processo de formação até 500°C. Em torno de 500°C, tem início a formação da fase chi-alumina ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2θ igual a 67.367°) que ainda apresenta elevado grau de hidroxilação, herdado da gibbsite e mantém sua estrutura cristalina até 800°C [16]. Nesse caso, observa-se que os picos começam a ficar progressivamente mais largos, indicando a formação de uma estrutura menos ordenada. Quando a Gibbsite é aquecida a 900°C, aparece a fase alumina Kappa ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2θ igual a 31°). Esta fase apresenta um teor de hidroxilas residuais muito baixo e consequentemente 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.8e-f).

Somente em 1000°C ocorre completa transformação da fase χ - para a κ - Al_2O_3 . Nesse intervalo de temperatura, as transformações de fases promovem mudanças significativas na estrutura cristalina das aluminas de transição, reduzindo sua área superficial específica (Fig 3). Em 1100°C, a fase α -alumina aparece coexistindo com a fase Kappa (Fig.4f-g). Por fim, em 1300°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 [17]. Acima de 1300°C, a α -alumina é a única fase observada.

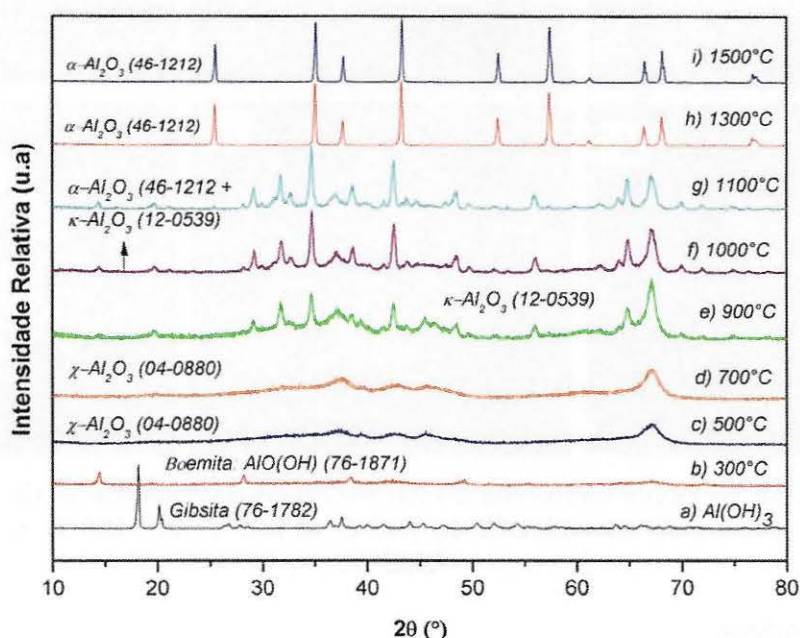


Figura 4: Padrões de difração do pó de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em diferentes temperaturas.

As Figuras 5a-b são imagens das partículas resultantes do tratamento térmico do α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ a 500 e 700°C, originando a fase chi-alumina conforme mostrado no padrão de difração de raios X (Fig 4c-d). Esses cristais são aglomerados de placas hexagonais (Fig. 5a), que apresentam alta concentração de defeitos superficiais e microporosidade dentro das partículas (Fig. 5b). Esses defeitos microestruturais justificam sua elevada reatividade e ASE (Fig. 3). Continuando o aquecimento, em 900°C e 1100°C as partículas começam a apresentar um perfil irregular (Fig. 5c-d), diferente daquelas de chi-alumina formadas em 500°C. Trata-se da fase Kappa-alumina, que apresenta uma microestrutura com poros muito maiores (evidentes na Figura 5d), formados provavelmente da coalescência de vários microporos. Com o aquecimento acima de 1100°C, observa-se que a microestrutura torna-se cada vez mais densa (Fig. 5e-f). Nesse caso, a combinação das microtrincas presentes nos

aglomerados e o engrossamento das colônias de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que são quase completamente densas e rodeadas de macroporos, originam uma estrutura porosa co-contínua (Fig.5f).

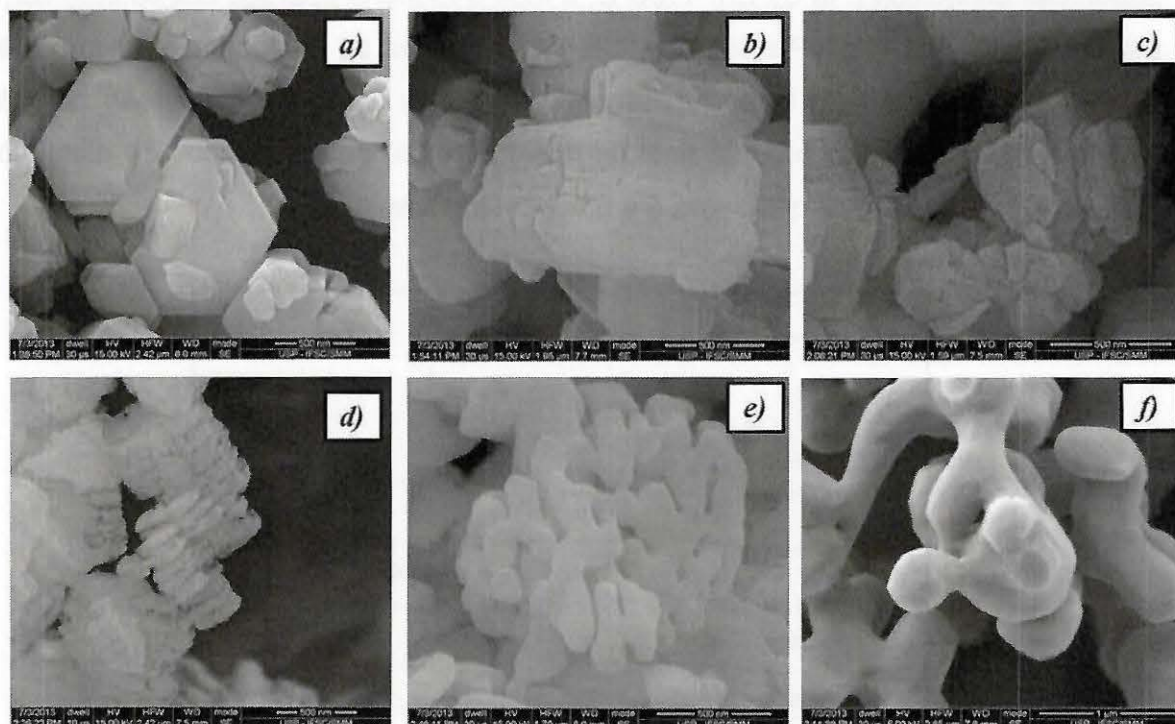


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura para as amostras de $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tratadas termicamente em a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C, e) 1300°C e f) 1500°C.

4 - CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que o hidróxido de alumínio testado apresenta grande potencial para ser usado como agente porogênico em matriz de óxido de alumínio. Essa capacidade está relacionada a dois principais aspectos: 1) Compatibilidade reológica, o que permite preparar suspensões cerâmicas usando diferentes métodos e ligantes hidráulicos e 2) Durante a decomposição térmica, o $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ passa por uma série de transformações, gerando aluminas de transição mais densas. Se essas partículas de $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ estiverem inseridas em uma matriz de alumina calcinada, sua retração volumétrica decorrente do aumento de densidade pode gerar estruturas com elevado nível de porosidade ao mesmo tempo em que a matriz de alumina calcinada se mantém estável.

5 - AGRADECIMENTOS

FAPESP (2010/19274-5), CNPq, CAPES e Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo pelo suporte fornecido a este trabalho, Almatís (Brasil e Alemanha) pela doação de matérias primas.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wefers, K.; Misra, C. Oxides and hydroxides of aluminium - Alcoa technical paper. n.19 (Revised). Pennsylvania: Aluminum Company of America; 1987. p. 54-58.
- [2] Gallo JB, Agnelli JAM. Aspects of polymer behavior under fire conditions (in [3] Portuguese). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1998; 8(1): 23-38.
- [3] Santos PS. Natural aluminum oxides and hydroxides: a review. Part 2 – gibbsite, bayerite, nordstrandite (in Portuguese). *Cerâmica*. 1985; 31(182): 29-36.
- [4] Jo YM. Characterization of ceramic composite membrane filters for hot-gas cleaning. *Power Technology*. 1997; 91(1): 55–62.
- [5] Sampaio, J.A.; Andrade, M. C.; Dutra, A. J. B. Bauxita. Rochas e minerais industriais-CETEM, Rio de Janeiro-2005, p.279-304.
- [6] Zhou RS, Snyder RL. Structure and transformation mechanisms of the η , γ , and θ transition aluminas. *Acta Crystallographica*. 1991; B47(1): 617-630.
- [7] Mercury JMR, Pena P, Aza AH. On the decomposition of synthetic gibbsite studied by neutron thermodiffraction. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006; 89(12): 3728-3733
- [8] Coelho ACV, Santos HSS, Kiyohara PK, Marcos KNP, Santos PSS. Surface area, crystal morphology and characterization of transition alumina powders from a new gibbsite precursor. *Materials Research*. 2007; 10(2): 183-189.
- [9] Gan BK, Madsen IC, Hockridge JG. In situ X-ray diffraction Of the transformation of gibbsite to α - alumina through calcination: effect of particle size and heating rate. *Journal of Applied Crystallography*. 2009; 42(4): 697-705.
- [10] Levin I, Brandon D. Metastable polymorphs: crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998; 81(8): 1995-2012.
- [11] Deng ZY, Fukasawa, T, Ando, M., Zhang GJ, Ohji T. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001; 84(3): 485-491.
- [12] Deng ZY, Fukasawa T, Ando M, Zhang GJ, Ohji T. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001; 84(11): 2638-2644.
- [13] Salomão R, Brandi J. Macrostructures with hierarchical porosity produced from alumina-aluminum hydroxide-chitosan wet-spun fibers. *Ceramics International*. 2013; 39(7): 8227-8235.
- [14] Salomão R, Vilas Bôas MOC, Pandolfelli VC. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. *Ceramics international*. 2011; 37(4): 1393-1399.
- [15] Salomão R, Souza ADV, Fernandes L, Sousa LL, Arantes VL. Porous ceramics in the Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ system. In: *Proceedings of the 13th Biennial Worldwide Congress on Refractories – UNITECR'13*; 2013; Victoria, Canada. p. 1028-1033.

- [16] Bhattacharya, I.N.; Das, S.C.; Paul.; Mukherjee, P.S.; Paul, S.; Mitra, P.K. *Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide*. Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 33, n.4, p. 211-219, 2004.
- [17] Ortega, F. S.; Pandolfelli, V. C.; Rodrigues, Souza, D. P. F. *Aspectos da Reologia e Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte II: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica*. Cerâmica, v. 43, n. 280, p. 77-83, 1997.

Aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) as porogenic agent in castables ceramics: characterization and processing

ABSTRACT

Porous structures based on the aluminum oxide-hydroxide (Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$) system present high refractoriness and chemical resistance. Because of this, its use as high temperature insulating lining has great technological potential. In the present study, a commercial grade of high-purity $\text{Al}(\text{OH})_3$ and several transition phases of Al_2O_3 were characterized aiming their use as porogenic agents for castable porous ceramics. The several transition phases of Al_2O_3 were attained through calcination of $\text{Al}(\text{OH})_3$ at different temperatures, 300-1500°C. Their physical characterization was carried out using X-ray diffraction, thermogravimetry, Helium picnometry, BET specific surface area and electron microscopy. The $\text{Al}(\text{OH})_3$ showed suitable potential to be used as porogenic agent in Al_2O_3 matrix. It was observed high rheological similarity that favors the preparation of castable suspensions. The transition phases attained presented large quantity of meso (2-50 nm) and macro (above 50 nm) pores and specific surface area (from 5 up to 350 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

Key-words: aluminum hydroxide, aluminum oxide, transition phases, mesopores, specific surface area, dispersion.