

Hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) 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.

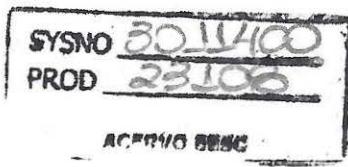
Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil.

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

RESUMO

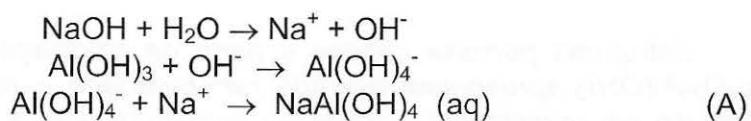
Estruturas porosas obtidas a partir da calcinação e sinterização do sistema Al_2O_3 - $Al(OH)_3$ apresentam elevada refratariidade e resistência química. Portanto, seu uso em revestimentos isolantes apresenta grande potencial tecnológico. Neste trabalho, $Al(OH)_3$ e aluminas de transição (AT's) foram caracterizados visando seu uso como agente porogênico em cerâmicas porosas refratárias. As AT's foram obtidas após calcinação do $Al(OH)_3$ 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 $Al(OH)_3$ 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 contêm muitos mesoporos (2-50 nm) e macroporos (acima de 50 nm) e ASE variando entre 5 e 350 m²/g.

Palavras-chaves: $Al(OH)_3$, Al_2O_3 , aluminas de transição



1- INTRODUÇÃO

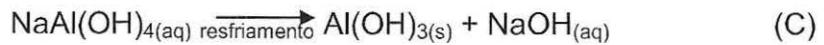
O hidróxido de Alumínio (Al(OH)_3) é usado em várias aplicações tais como aditivo anti-chamas para polímeros, em tratamento de água e como precursor para catálise e filtros [1- 4]. Entretanto, sua aplicação mais abrangente é como matéria prima para produzir alumínio metálico por meio da eletrólise do óxido de alumínio (Al_2O_3), obtido após sua calcinação. A rota mais comum para produzir Al(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 gibsita, boemita e diáspero, 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).



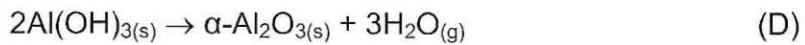
Após a digestão, inicia-se a clarificação (Fig.1c). Esta é uma das etapas mais importantes do processo, pois é nela que ocorre a separação entre os contaminantes na forma sólida e a solução de NaAl(OH)_4 quando filtrada em altas temperaturas (Equação B).



O resfriamento da solução de aluminato de sódio satura a solução, levando à precipitação do Al(OH)_3 e regeneração do NaOH (Fig.1d) (Equação C). Nova filtragem (Fig.1e) produz o Al(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].



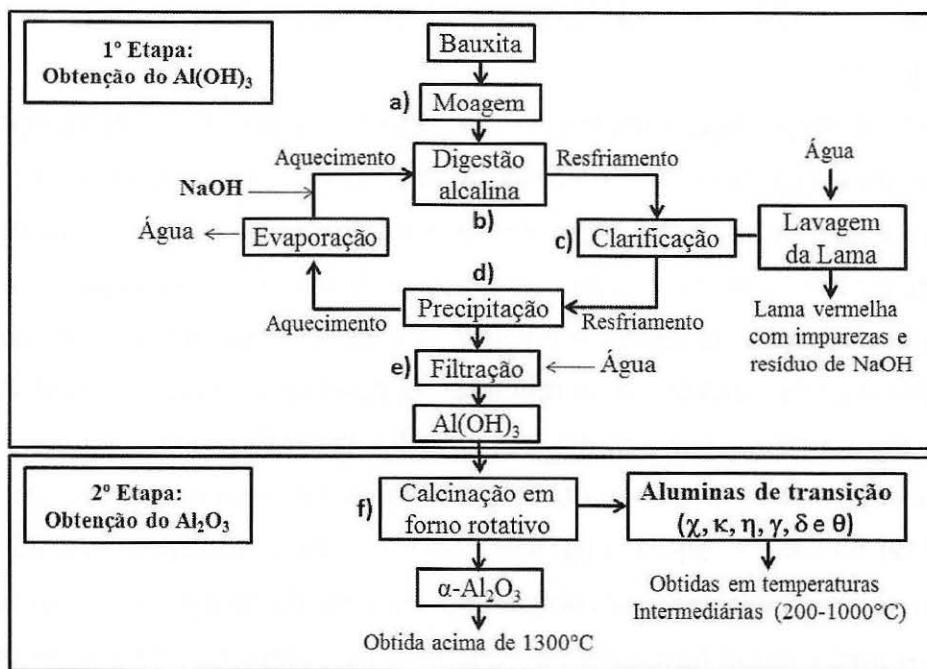


Figura 1: Representação esquemática do processo Bayer para obtenção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita [5].

Devido sua importância tecnológica, o sistema Al₂O₃/Al(OH)₃ tem sido intensivamente investigado e dois aspectos, em particular, podem ser destacados:

1) A decomposição térmica do Al(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 Al₂O₃ 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, Almatis,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°C/24h) por meio de picnometria de hélio (Ultrapyc 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°C/24h) 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 inicio da transformação da fase monoclinica da gibsita para a fase hexagonal da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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.

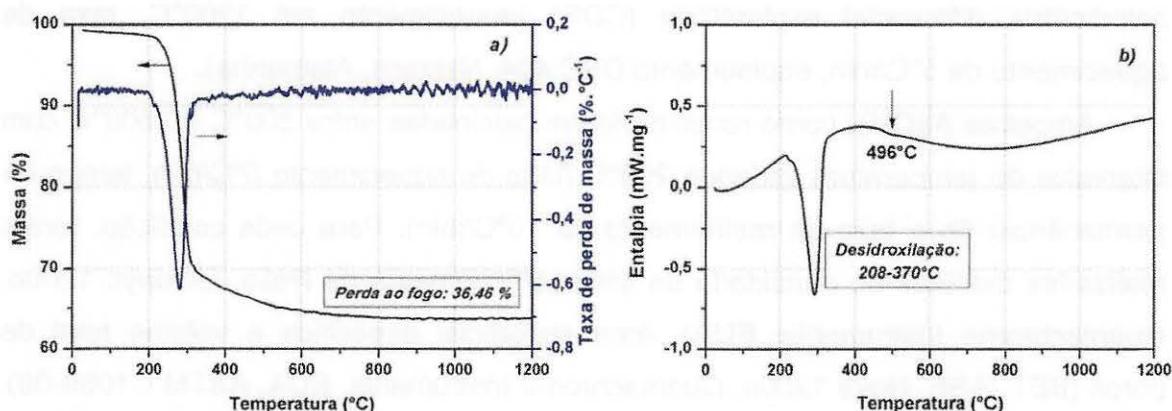


Figura 2: a) Análise termogravimétrica (Tg-DTG) e b) Calorimetria diferencial exploratória (CDE) para o Al(OH)_3 (taxa de aquecimento $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

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 ($2 < D_{\text{Poro}} < 50$ 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 α -Al₂O₃, 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 α -Al₂O₃ 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 α -Al₂O₃.

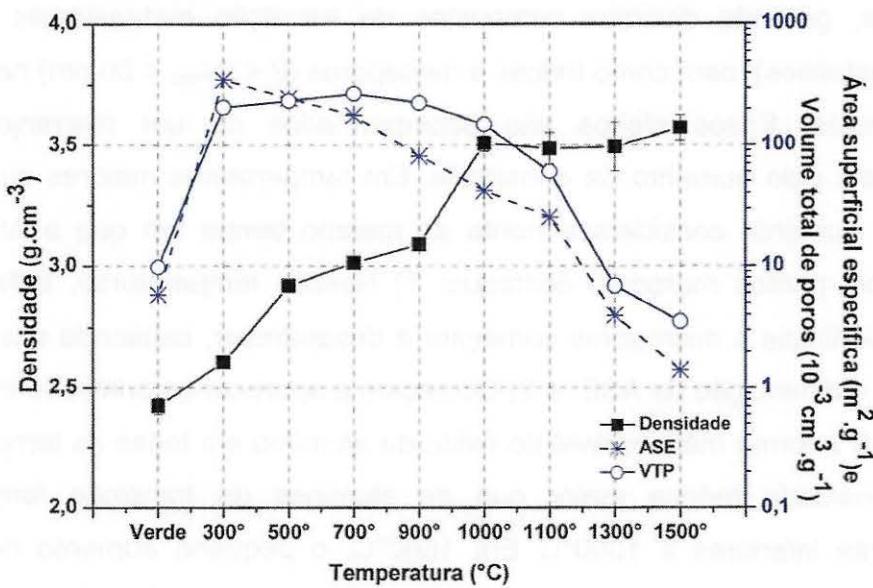


Figura 3: Densidade, área superficial específica e volume total de poros para as amostras de Al(OH)_3 calcinadas em diferentes temperaturas.

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 gibsita (que apresenta alta cristalinidade), obeserva-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 (gibsita, segundo a ficha JCPDS 76-1782). Com o aquecimento até 300°C, um novo pico (2θ igual a 14.4°) corresponde ao inicio 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 inicio 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 gibsita 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 Gibbsita 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 hidroxídios de alumínio [17]. Acima de 1300°C, a α -alumina é a única fase observada.

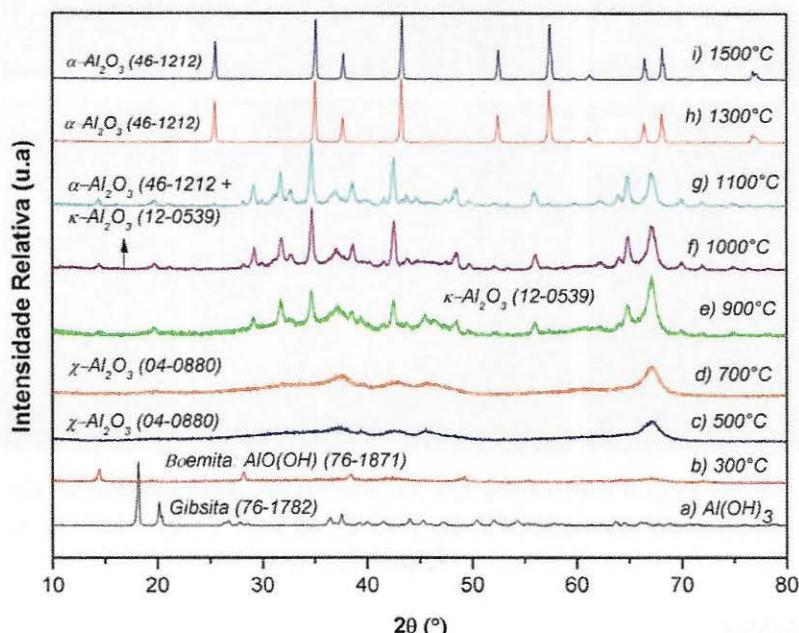


Figura 4: Padrões de difração do pó de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em diferentes temperaturas.

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).

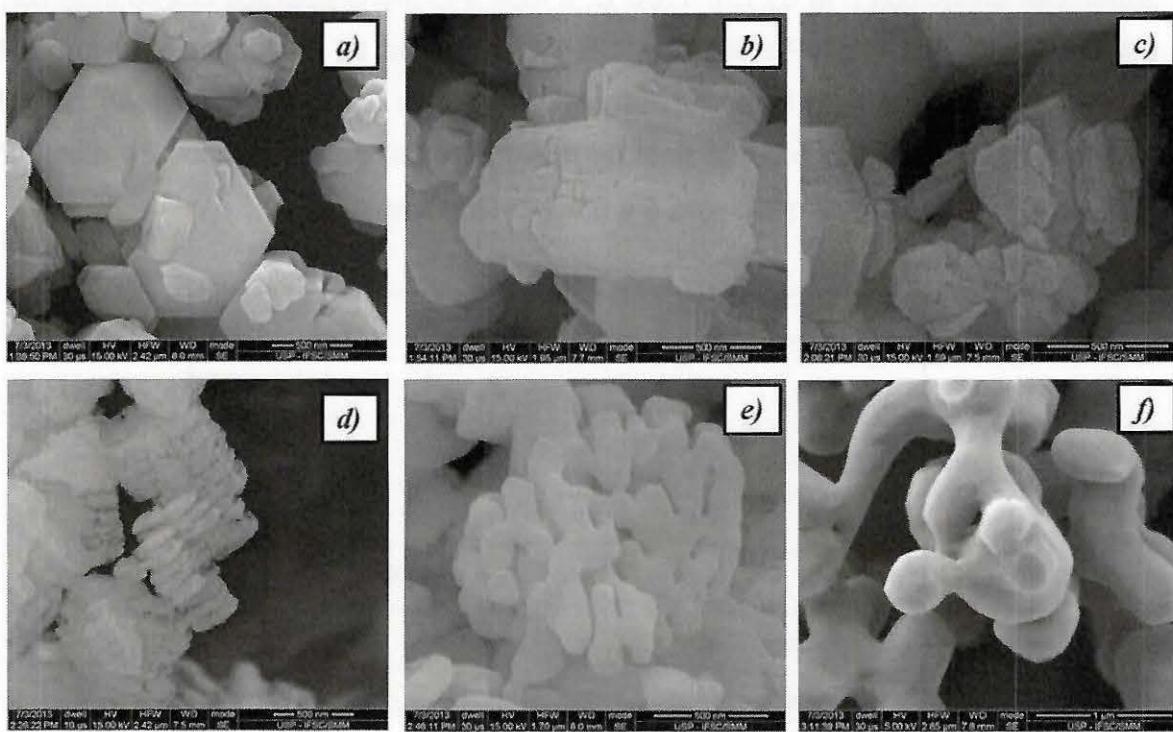


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura para as amostras de $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ tratadas termicamente em a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C, e) 1300°C e f) 1500°C.

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, Almatis (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 thermodiffractometry. *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 Al(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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$ 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 (Al(OH)_3) as porogenic agent in castables ceramics: characterization and processing

ABSTRACT

Porous structures based on the aluminum oxide-hydroxide (Al_2O_3 - Al(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 Al(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 Al(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 Al(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 m².g⁻¹).

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