Universidade de São Paulo (USP)
Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)
Departamento de Engenharia de Materiais (SMM)

ADRIANE DAMASCENO VIEIRA DE SOUZA

Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas
porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização.

São Carlos

2016

ADRIANE DAMASCENO VIEIRA DE SOUZA

Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização.

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Salomão

São Carlos
2016

VERSÃO CORRIGIDA

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S729e Souza, Adriane Damasceno Vieira de
Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização / Adriane Damasceno Vieira de Souza; orientador Rafael Salomão. São Carlos, 2016.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Alumina calcinada. 2. Hidróxido de alumínio. 3. Alumina hidratável. 4. Cerâmicas porosas. 5. Microestrutura. I. Título.

Dedico este trabalho em especial ao meu Marido (Adriano de Oliveira Carvalho) e ao nosso Filho (Adryan Damasceno Carvalho), minha maior riqueza.

À minha mãe (Rosuíla Damasceno Vieira), minha fonte de inspiração diária, e à minha Avó (Raimunda Damasceno Vieira), meu grande exemplo de vida.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, ao departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São carlos pela infraestrutura e ao grupo de Pesquisa Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos (SIMMaC);

Às agências de fomento CNPq (140235/2012-4) e FAPESP (2010/19274-5) pelo suporte financeiro;

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Rafael Salomão, pela excelente orientação, compreensão e preciosa amizade;

Aos técnicos Pedro L. Di Lorenzo e João J. Bernardi (SMM/EESC) pelo auxílio nas análises dilatométricas e ensaios mecânicos, e ao Msc. Wagner R. Correr (Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia de Materiais Híbrido, CTMH) pelas imagens de microscopia eletrônica;

À Almatís (Alemanha e Brasil), Alcoa Alumínio (Brasil) e BASF(Alemanha), pela doação de matérias-primas;

Aos alunos de iniciação científica (Pedro H. Cardoso, Beatriz Lodi e Ana Júlia B. Poiani) pela colaboração durante a realização deste trabalho;

Aos colegas do Grupo de pesquisa “SIMMaC”: Mírian Kawamura, César Arruda, Leandro Fernandes, José Sakihama, Veridiana Lopes, Lígia Manzine e Lucíola Lucena de Sousa pela boa convivência, ensinamentos e pelos bons momentos de descontração;

À Dr. Maria Inês Basso Bernadi por sua disponibilidade e valiosas discussões;

À Leilza Mathias, por cuidar tão bem do meu Filho, pelos seus conselhos de “mãe”, carinho e amizade. (“Leo, sem você minha jornada na Pós-Graduação seria muito mais difícil, muito obrigada”);

Aos amigos Elenice R. Oliveira, Thairo A. Rocha, Washington Sousa e Ana Eliza Barbosa. (“Vocês são irmãos que a vida me deu de presente”);

Agradeço também toda a minha família, que sempre acreditou e torceu pelo meu sucesso profissional;

Por fim, Agradeço a Deus por ter permitido que eu chegasse até aqui, pela sua proteção diária e por ter me concedido saúde e sabedoria para a conclusão deste trabalho.

Muito Obrigada!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

Souza, A. D. V. Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização. 116 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

A combinação de óxido de alumínio (Al_2O_3) com hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) resulta numa maneira interessante de produzir cerâmicas porosas com baixa condutividade térmica, alta área superficial específica, elevada refratariedade e estabilidade química, com custos competitivos. Devido a essas características, esse sistema tem grande potencial de aplicação tecnológica em catalisadores, isolantes térmicos e filtros para altas temperaturas. Apesar do bom desempenho, essas cerâmicas ainda apresentam limitações tais como a baixa resistência termomecânica, devido à elevada porosidade (principalmente, naqueles materiais com fração volumétrica de poros acima de 50 %) e redução de porosidade causada pelos fenômenos de sinterização e crescimento de grãos que se intensificam acima de 1100 °C. Por esse motivo, investigações adicionais são necessárias a fim de minimizar esses aspectos negativos. Este trabalho teve como objetivo desenvolver estruturas porosas moldáveis (porosidade acima de 50 %) de alta alumina, com adequada resistência mecânica (acima de 10 MPa em compressão) e que fossem resistentes à densificação, para uso em temperaturas acima de 1100 °C. Inicialmente foi realizado um estudo sobre a decomposição térmica (temperatura variando de 300 °C a 1500 °C) de três tipos de hidróxidos de alumínio com diferentes granulometrias (1, 10 e 100 μm) a fim de avaliar seus potenciais como agentes porogênicos. Em seguida, por meio de ensaios reológicos, determinou-se as condições ideais de dispersão e mistura das partículas de alumina calcinada, hidróxido de alumínio e alumina hidratável. Em uma segunda etapa do trabalho, suspensões aquosas de alumina calcinada (D_{50} : 1 μm ou 2,5 μm) consolidadas com alumina hidratável foram preparadas com diferentes proporções (0 - 67,5 % vol.) de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (D_{50} : 1 μm). Para os tipos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ com partículas maiores foram preparadas somente as composições contendo 22,5 % vol. de alumina calcinada (2,5 μm), 67,5% de hidróxido de alumínio e 10 % vol. de alumina hidratável. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C durante 3 h. O comportamento durante a sinterização foi acompanhado por meio de

dilatometria e as estruturas verdes/secas e sinterizadas foram caracterizadas em relação à porosidade total e tamanho médio dos poros, resistência à compressão e módulo elástico. A evolução da microestrutura foi avaliada usando microscopia eletrônica de varredura. Comprovou-se a ação porogênica do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em matrizes de alumina calcinada. Essa ação depende de diversos fatores como teor adicionado, temperatura máxima de sinterização e da relação entre as granulometrias da matriz e do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Variando-se esses parâmetros, estruturas com elevada porosidade (acima de 50 %) e resistência à ruptura por compressão (acima de 10 MPa) foram obtidas. Foi observado que a alumina hidratável, utilizada como ligante, desempenha papel de grande importância no desenvolvimento da microestrutura desses materiais, particularmente em temperaturas abaixo de 1000 °C.

Palavras-chave: Alumina calcinada, Hidróxido de Alumínio, Alumina hidratável, Cerâmicas porosas, Microestrutura.

ABSTRACT

Souza, A. D. V. **Evolution of the microstructure and the physical properties of high-alumina-based castable porous ceramics during calcination and sintering.** 116. p. Tesis (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

The combination of aluminum oxide (Al_2O_3) and aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) results in an interesting way of producing porous ceramics of low thermal conductivity, high specific surface area, high refractoriness, and chemical stability at competitive costs. Consequently, such a system shows great potential for technological applications in catalysts, thermal insulators and filters for high temperatures. Despite the good performance of those ceramics, they still have limitations, as low thermomechanical strength, due to high porosity (especially materials whose volume fraction of pores exceeds 50%) and reduced porosity caused by the sintering phenomena and grain growth intensified above 1100 °C. Therefore, further research is required for the minimization of such negative aspects. This thesis addresses the development of moldable porous structures (porosity higher than 50%) of high alumina with proper mechanical strength (above 10 MPa in compression) and densification resistance, for use at temperatures above 1100 °C. First, a study on the thermal decomposition (temperatures ranging from 300 °C to 1500 °C) of three types of aluminum hydroxides of different granulometries (1, 10 e 100 μm) was conducted for the evaluation of their potential as porogenic agents. Rheological measurements enabled the determination of the optimal conditions for the dispersion and mixing of the calcined alumina particles, hydratable alumina and aluminum hydroxide. In a second stage of the study, aqueous suspensions of calcined alumina (D_{50} : 1 μm ou 2.5 μm) consolidated with hydratable alumina were prepared with different proportions (0 – 67.5 vol.%) of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (D_{50} : 1 μm). However, for $\text{Al}(\text{OH})_3$ with larger particles, were only prepared compositions with 22.5 vol. % of calcined alumina (2.5 μm), 67.5 vol. % of aluminum hydroxide, and 10 vol. % of hydratable alumina. The samples were heat treated at 1100, 1300 and 1500 °C for 3 h. The behavior during sintering was studied by dilatometry and the green/dried and sintered structures were characterized regarding the total porosity and average pore size, compressive strength and elastic modulus. The evolution of the microstructure

was evaluated by scanning electron microscopy. The porogenic action of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on a calcined alumina matrix was proved and showed to depend on several factors, as content added, maximum sintering temperature and relationship between the grain size of the matrix and $\text{Al}(\text{OH})_3$. Variations in those parameters yielded structures of high porosity (higher than 50%) and resistance to compression fracture (above 10 MPa). The hydratable alumina used as a binder played a major role in the development of the microstructure of such materials, particularly at temperatures below 1000 °C.

Keywords - Calcined Alumina, Aluminium Hydroxide, Hydratable Alumina, Porous ceramics, Microstructure.

Sumário

1.0 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS.....	25
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1 Cerâmicas Porosas.....	29
2.1.1- <i>Cerâmicas porosas para isolamento térmico</i>	30
2.2 Métodos de processamento de cerâmicas porosas.....	30
2.3 - Propriedades do óxido e hidróxido de alumínio.	33
2.3.1 <i>Hidróxido de Alumínio (Al(OH)₃)</i>	34
2.3.1.1 - Tri-hidróxidos de alumínio (Al(OH) ₃).....	34
2.3.1.2 - Mono-hidróxidos de alumínio (AlO(OH)).....	36
2.3.2 – <i>Óxido de alumínio ou Corundum (α- Al₂O₃)</i>	37
2.3.3 - <i>Aluminas metaestáveis ou de transição</i>	38
2.4 Beneficiamento das matérias primas	40
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Caracterização das matérias-primas como recebidas	45
3.2 Análise térmica do Al(OH) ₃	46
3.3 Processamento e caracterização das estruturas porosas.....	46
3.3.1 <i>Estudos reológicos</i>	46
3.3.2 <i>Processamento de cerâmicas no sistema α-Al₂O₃ (fina ou grossa) / ρ-Al₂O₃</i>	47
3.3.3 <i>Processamento das estruturas porosas no sistema α-Al₂O₃/ρ-Al₂O₃ /α-Al(OH)₃</i>	49
3.3.4 <i>Técnicas de caracterização das estruturas cerâmicas</i>	50
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1 Caracterização das matérias-primas como recebidas	56
4.2 Impacto do tratamento térmico sobre as propriedades físicas e microestrutura das partículas de Al(OH) ₃	60
4.2.1 <i>Conclusões parciais</i>	69
4.3 Estudos reológicos.....	69
4.3.1 <i>Determinação dos teores ideais de dispersante para as matérias primas como recebidas</i>	69
4.3.2. <i>Comportamento reológico das suspensões contendo ACG e diferentes proporções de HAF</i>	70

4.3.3 Comportamento reológico de suspensões contendo 22,5% vol. de ACG e 67,5% vol. de α -Al(OH) ₃ (fino, médio ou grosso).....	72
4.4 Alumina hidratável como ligante hidráulico para cerâmicas no sistema Al ₂ O ₃ /Al(OH) ₃	74
4.4.1 Estruturas verdes e secas.....	74
4.4.2 Estruturas tratadas termicamente	76
4.4.3 Conclusões Parciais.....	81
4.5 Caracterização das estruturas porosas no sistema AC/HA/AH.	82
4.5.1 Sistema AC (fina e grossa) / HAF / AH	82
4.5.1.1 Amostras verdes e secas.....	82
4.5.1.2 Amostras tratadas termicamente	85
4.5.1.3 Conclusões parciais	92
4.5.2 Sistema ACG / HA: fino, médio ou grosso / AH.....	93
4.5.2.1 Amostras verdes	93
4.5.2.2 Amostras tratadas termicamente	94
4.5.2.3 Conclusões parciais	99
5.0 CONCLUSÕES FINAIS.....	104
6.0 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
7.0 REFERÊNCIAS	108
APÊNDICES.....	116

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma contextualização do tema em estudo, mostrando sua relevância científica e seus potenciais usos tecnológicos. Aponta as justificativas que motivaram a pesquisa, bem como seus objetivos.

1.0 INTRODUÇÃO

Cerâmicas porosas têm despertado interesse crescente devido à diversidade de áreas em que podem ser aplicadas como, por exemplo, suportes catalíticos, coletores de partículas sólidas, filtros para combustíveis e metais líquidos, membranas para reatores e isolamento térmico em revestimentos de fornos (CORONAS et al., 1994; ISMAGILOV et al., 1997; JO et al., 1997; LIU et al., 2001; SMITH et al., 2003). Suas propriedades as tornam apropriadas para uma variedade de aplicações, nas quais a presença de altas temperaturas e agressões químicas não permite o uso de materiais metálicos ou poliméricos. Especificamente para aplicações como isolantes térmicos em altas temperaturas (acima de 1200 °C), seu uso é particularmente importante, pois combina a alta refratariedade da fase densa com a baixa condutividade térmica da fase porosa. Apesar desse bom desempenho, tais sistemas ainda apresentam duas principais limitações: a) a baixa resistência termomecânica, devido à elevada porosidade (principalmente, naqueles materiais com fração volumétrica de poros acima de 50 %) e b) a redução de porosidade e causada pelos fenômenos de sinterização e crescimento de grãos que se intensificam acima de 1100 °C (KINGERY et al., 1976; YOSHIMURA et al., 2005).

Diversos trabalhos demonstram que combinando-se adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento, esses aspectos negativos podem ser minimizados (LI et al., 2007-2008; BAI et al., 2010., YAN et al., 2011; SALOMÃO et al., 2011; Sousa, et al., 2015). De acordo com a literatura, a resistência termomecânica das cerâmicas pode ser melhorada através do aumento da eficiência de empacotamento das partículas, do aprimoramento dos métodos de processamento para diminuir a introdução de defeitos ou ainda pelo uso de aditivos para controlar a sinterização (KINGERY et al., 1976; OSTROWSKI et al., 1999; ASMANI et al., 2001; HAMMEL et al., 2014) . Já a manutenção da porosidade em altas temperaturas pode ser conseguida com o aumento da fração inicial de poros no material verde, com rampas de aquecimento e sinterização controladas ou ainda com a introdução de compostos que minimizem o crescimento de grão e a densificação como, por exemplo, espinélio, mulita ou hexaluminato de cálcio (SHAH et al., 2008; BRAULIO et al., 2009; SALOMÃO et al., 2011; BAYLEY et al., 1968; AN et al., 1996).

Trabalhos recentes demonstram também que a combinação de óxido de alumínio (Al_2O_3) com geradores de poros à base de hidróxidos, por exemplo, o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pode ser bastante promissora e resultar em estruturas com porosidade acima de 50 %, poros com tamanho médio inferior a 5 μm e boas propriedades mecânicas (resistência à compressão acima de 10 MPa) (DENG et al., 2001a-b). Esse sistema composto por matérias primas abundantes e de custos competitivos, desperta interesse também por apresentar vantagens técnicas em relação a outras composições, por exemplo: i) em suspensão aquosa, essas matérias primas podem ser facilmente dispersadas sob as mesmas condições de pH e aditivos dispersante devido à sua similaridade química (SALOMÃO et al., 2013), ii) podem ser processados por diferentes métodos e são compatíveis com muitos ligantes hidráulicos usados na indústria refratária; iii) após a queima em temperaturas superiores a 1100 °C, a decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ resulta na fase α - Al_2O_3 que é altamente refratária, sendo possível adicionar grandes quantidades de agente porogênico ($\text{Al}(\text{OH})_3$) na matriz; por fim, é um dos sistemas mais inerte para utilização em ambientes químicos corrosivos.

Um dos pontos pouco explorados na literatura é a preparação e moldagem desse sistema na forma de suspensões aquosas. Essa metodologia de processamento tem como vantagem a facilidade em se preparar peças de geometria complexa e/ou de grande volume, sem as dificuldades tecnológicas associadas aos métodos de prensagem. Após a dispersão em água e estabilização com agentes dispersantes, é necessário definir um ligante para consolidar o sistema e garantir resistência mecânica mínima para desmoldagem e durante a secagem. O uso de aluminas hidratáveis (p - Al_2O_3) como ligante hidráulico em sistemas à base de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$, por exemplo) tem sido uma alternativa bastante promissora no desenvolvimento de cerâmicas refratárias. Essas aluminas não formam fases de baixo ponto de fusão, como o cimento de aluminato de cálcio (CAC) e sílica coloidal, que prejudicam as propriedades mecânicas. Além disso, após a queima em temperaturas superiores a 1000 °C, a transformação da fase p - Al_2O_3 resulta na fase α - Al_2O_3 que é altamente refratária e possui propriedades termomecânicas especiais (BANERJEE et al., 1998; MA et al., 1999; CARDOSO et al., 2004; RACHER et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2007).

Com base nessas considerações, a proposta deste trabalho foi avaliar o comportamento porogênico do hidróxido de alumínio em matriz de alumina

calcinada, a fim de desenvolver estruturas porosas moldáveis no sistema $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\rho\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (porosidade acima de 50% e resistência mecânica da ordem de 10 MPa em compressão) e que sejam resistentes à densificação, para aplicações em temperaturas acima de 1100 °C. Diferentemente de outros trabalhos encontrados na literatura (Deng et al., 2001; LI et al., 2007-2008; YAN et al., 2011), este estudo teve como diferencial o método de processamento (consolidação de suspensões aquosas) que apresenta as importantes vantagens tecnológicas mencionadas anteriormente e possibilita um alto nível de porosidade inicial (da ordem de 50%). Outro destaque é o uso de matérias primas de pureza comercial, que apresentam custos competitivos e já são comumente utilizadas em cerâmicas refratárias.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo geral:

Desenvolver estruturas porosas moldáveis de alta alumina a partir de suspensões aquosas, com porosidade maior que 50%, resistência à compressão acima de 10 MPa e com resistência à densificação, para uso em temperaturas acima de 1100 °C, preferencialmente como isolante térmico.

Objetivos específicos

a) Estudar o comportamento térmico (300-1500 °C) e as variações microestruturais de partículas de três hidróxidos de alumínio (Al(OH)_3) comerciais com diferentes granulometrias, a fim de avaliar seus potenciais como agente porogênico em matriz de alumina calcinada ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);

b) Determinar as melhores condições de mistura e dispersão para o sistema alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)/hidróxido de alumínio ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$)/alumina hidratável ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) por meio de medidas de viscosidade aparente em viscosímetro rotacional;

c) Estudar a ação ligante da alumina hidratável em estruturas moldáveis de alta alumina; bem como as consequências do aquecimento inicial em sua

microestrutura e propriedades físicas (tensão de ruptura, módulo elástico e variação linear térmica);

d) Avaliar o efeito da concentração de Al(OH)_3 na porosidade (fração volumétrica e característica dos poros) e nas propriedades mecânicas das estruturas porosas no estado verde/seco e após tratamentos térmicos de 1100 °C a 1500 °C.

e) Analisar o efeito do tamanho médio das partículas do agente porogênico (Al(OH)_3) ($D_{50} = 1 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ e $100 \mu\text{m}$) e da matriz de alumina calcinada ($D_{50} = 0,6 \mu\text{m}$ e $2,5 \mu\text{m}$) na manutenção da porosidade total em altas temperaturas, bem como em suas propriedades físicas (tensão de ruptura, módulo elástico e variação linear térmica).

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados aspectos importantes sobre cerâmicas porosas, com ênfase para aplicações em isolamento térmico. As principais rotas de processamento serão criticamente avaliadas e as propriedades e métodos de beneficiamento do óxido e hidróxido de alumínio serão brevemente discutidos.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas Porosas

Cerâmicas porosas podem ser definidas como aquelas formadas por um sistema bifásico contendo uma matriz cerâmica densa e uma fase porosa, com um mínimo de 50% em volume de poros (STUDART, et al., 2006). Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluido externo. Poros fechados podem ser formados a partir de poros abertos, devido ao fechamento durante a evolução da sinterização ou ainda pela retenção de gases da fase sólida aprisionados na estrutura. Esses poros são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem grande influência sobre as propriedades mecânicas, densidade e condutividade térmica. Por outro lado, poros abertos ou interligados, estão conectados com a superfície e por isso são ativos quanto ao fluxo de líquidos e gases; têm forte influência na permeabilidade das cerâmicas e são mais prejudiciais à resistência mecânica, pois a maioria das fraturas têm início em falhas estruturais superficiais (ASMANI, et al., 2001). Antes da sinterização, praticamente toda porosidade presente é constituída de poros abertos e, durante esse processo, a fração volumétrica de poros tende a diminuir. Alguns poros abertos são eliminados diretamente e outros são transformados em poros fechados. Como resultado, a fração volumétrica de poros fechados tende a aumentar no início do processo de sinterização e somente diminui próximo do fim desse processo.

Outra classificação que pode ser estabelecida é em relação à faixa de tamanho médio dos poros. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), poros com tamanho médio menor que 2 nm são chamados microporos, entre 2 nm e 50 nm são mesoporos e maiores que 50 nm são macroporos (KELLY, 2006). Diferenças no tamanho médio de poros, na fração volumétrica e no tipo de porosidade (aberta ou fechada) influenciam significativamente as propriedades do material, desta forma, a porosidade é uma variável microestrutural que deve ser controlada para que se produza determinados tipos de materiais.

2.1.1- Cerâmicas porosas para isolamento térmico

Dentre os materiais disponíveis que possuem eficiência de isolamento térmico em elevadas temperaturas, as cerâmicas porosas são as mais promissoras. Duas características principais são responsáveis por tal eficiência: 1) baixa condutividade térmica da fase porosa e 2) elevada refratariedade e inércia química da matriz densa (STUDART et al., 2006). Entretanto, além desses requisitos, também existe a necessidade do produto suportar esforços mecânicos, o que pode ser um fator limitante caso a porosidade da estrutura seja muito elevada. É importante mencionar também que, embora possuam eficiência de isolamento térmico ligeiramente inferior aos sistemas baseados em fibras cerâmicas compactadas, as cerâmicas microporosas monolíticas não apresentam os mesmos níveis de complicações relacionadas à exposição a particulados tóxicos.

Trabalhos recentes demonstram que uma maneira eficiente de melhorar as propriedades mecânicas de uma cerâmica porosa é aperfeiçoar a morfologia dos poros, bem como fortalecer a ligação entre os grãos. Estudos teóricos indicam também a possibilidade de desenvolver estruturas porosas que combinem alta resistência mecânica e baixa condutividade térmica, por meio do controle do tamanho médio dos poros (DENG et al., 2001). Os resultados apontam para uma microestrutura com porosidade total próxima de 80 % e poros com diâmetro médio menor que 20 μm (VIVALDINI., 2012). Além das características termomecânicas, as cerâmicas porosas para isolamento térmico devem apresentar ainda poros estáveis durante toda vida útil do produto, para que não ocorra perda na eficiência de isolamento térmico. Um dos pontos não completamente avaliados por esses estudos é como impedir ou pelo menos minimizar a densificação desses poros em longos processos de exposição a altas temperaturas.

2.2 Métodos de processamento de cerâmicas porosas

Devido à grande variedade de aplicações desses materiais, surge também a necessidade em desenvolver diferentes processos de fabricação de cerâmicas porosas. Três principais rotas de processamento utilizando-se suspensões aquosas serão criticamente avaliadas neste trabalho: a) decomposição de precursores

orgânicos, b) incorporação de espumas e c) decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados ou carbonatados.

A decomposição de precursores orgânicos é um método relativamente simples onde partículas orgânicas (como serragem e amido não dissolvido, por exemplo) são misturadas à matriz cerâmica e, posteriormente, o sistema é consolidado por meio da ação de ligantes (LYCKFELDT et al., 1998; STUDART et al., 2006). Durante o aquecimento inicial, o volume ocupado pelas partículas (Fig. 1a) é liberado após sua queima (em geral abaixo de 400 °C) e uma parte permanece após a sinterização (Fig. 1b). Três pontos importantes tornam esse método pouco efetivo: i) há grande geração de voláteis potencialmente tóxicos e calor que podem pressurizar e danificar a estrutura; ii) limitam a quantidade de agente porogênico que pode ser adicionado e iii) as dificuldades de dispersão dessas misturas geralmente dão origem a aglomerados volumosos de partículas orgânicas que levam à formação de poros excessivamente grandes (Fig. 1a-b). Para contornar essa situação, pode-se utilizar um processo chamado de heterocoagulação. Neste processo, por meio de ajuste do pH das suspensões e do uso de aditivos surfactantes, pode-se conseguir que as partículas inorgânicas recubram as orgânicas, individualizando-as e aumentando a homogeneidade dos poros (Fig. 1c-d) (CARLOS et al., 2005). No entanto, a necessidade de um cuidadoso processo de dispersão e homogeneização, além da dificuldade de se remover os orgânicos ainda tornam esse processo pouco prático para aplicações em larga escala.

Figura 1: Representação esquemática do método de decomposição de precursores orgânicos para produção de cerâmicas porosas: a-b) técnica convencional, c-d) após heterocoagulação. (Adaptado de SALOMÃO., 2013)

Na incorporação de espumas às suspensões cerâmicas, uma fase espumógena à base de água e surfactantes é misturada a uma suspensão cerâmica previamente preparada (Fig. 2) (STUDART et al., 2006, GONZENBACK et al 2007a-b). Durante a preparação desses sistemas é preciso garantir que as cargas do agente surfactante (catiônico ou aniônico) sejam compatíveis com o Potencial Zeta (respectivamente, positivo ou negativo) das partículas cerâmicas. Como no caso anterior, após a consolidação do sistema por um ligante e secagem, o volume ocupado pelas bolhas de ar é responsável pela geração de poros. Bons resultados foram obtidos por meio deste método (porosidades da ordem de 80-90 % e resistência mecânica em compressão uniaxial de 3-5 MPa), principalmente com usos de aditivos para manter a integridade da espuma após a mistura com a suspensão cerâmica (viscosificantes à base de carboximetilcelulose). Nas aplicações em larga escala, a principal dificuldade desse método é impedir que as bolhas de ar da espuma sejam destruídas pelas altas taxas de cisalhamento e aquecimento envolvidos no processo de mistura. Uma interessante variação dessa técnica emprega nanopartículas (cerâmicas, entre outras) como elemento simultaneamente surfactante / estabilizante da espuma / fração sólida da estrutura porosa. Neste caso, a grande limitação é a baixa velocidade da secagem por liofilização para preservar a organização das partículas (GONZENBACK et al., 2007a).

Figura 2: Representação do processamento de cerâmicas porosas via incorporação de espuma.

Na decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados ou carbonatados, a geração de poros é causada por dois fatores: i) a contração volumétrica que acompanha a decomposição desses compostos e ii) pela elevada quantidade de defeitos e irregularidades apresentadas pelo material recém-decomposto (chamadas fases de transição) (Fig. 3) (DENG et al., 2001a; STUDART et al., 2006; SALOMÃO

et al.; 2011, 2013). Cuidados necessários nesse método: i) rampas de aquecimento cuidadosas para evitar a pressurização da estrutura pelo vapor de água e ii) escolha racional dos compostos hidroxilados ou carbonatados para que não haja formação de fases de baixo de fusão devido a reação com a matriz densa. Comparados aos outros dois métodos, este apresenta menor preocupação com liberação de compostos voláteis tóxicos e, devido à sua natureza sólida, estável e pouco reativa. Os agentes porogênicos podem ser facilmente incorporados em diversas matrizes cerâmicas (inclusive concretos refratários isolantes), utilizando-se os mesmos sistemas de dispersão e de ligantes. Investigações recentes do Grupo de Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos, SIMMaC” mostraram que em alguns sistemas particulares como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ as reações entre a matriz de alta alumina e o agente porogêncio decomposto podem ainda gerar fases de alta refratariedade que minimizam a densificação (como MgAl_2O_4 e $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). Apesar dessas vantagens, uma importante dificuldade pode ser introduzida pela geração de fases de transição: elas possuem forte tendência a promover sinterização com a fase densa do material. Esse efeito é particularmente intenso no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$, como será visto a seguir.

Figura 3: Esquema do processamento de cerâmicas porosas via decomposição de compostos inorgânicos. (Adaptado de SALOMÃO., 2013)

2.3 - Propriedades do óxido e hidróxido de alumínio.

2.3.1 Hidróxido de Alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

São conhecidos na literatura cinco tipos de hidróxidos de alumínio cristalino, que podem ser encontrados na natureza ou obtidos artificialmente. Desses hidróxidos, três possuem três hidroxilas (os tri-hidróxidos - $\text{Al}(\text{OH})_3$): gibbsite, baierita e nordstrandita e dois possuem apenas uma hidroxila (os mono-hidróxidos - $\text{AlO}(\text{OH})$): diásporo e boemita (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990; LEVIN et al., 1998). Existem dois sistemas de nomenclatura para identificar cada um desses hidróxidos (Tabela 1): o sistema Alcoa, usado nos Estados Unidos e o sistema Weiser-Milligan adotado na Europa. Neste trabalho adotou-se a nomenclatura proposta pelo sistema Alcoa.

Tabela 1: Nomenclatura dos hidróxidos de alumínio.

Composto	Sistema Alcoa	Sistema Weiser-Milligan
Gibbsite	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$
Baierita	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$
Nordstrandita	Não definido	Não definido
Diásporo	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$
Boemita	$\beta\text{-AlO}(\text{OH})$	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$

2.3.1.1 - Tri-hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

I - Gibbsite

É um mineral de ocorrência natural, presente em grandes quantidades na bauxita. Seu beneficiamento é feito principalmente por meio do processo Bayer. Sua célula unitária é composta por duas duplas camadas que contêm oito fórmulas unitárias de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Fig. 4). Cada oxigênio tem um átomo de hidrogênio ligado a ele para formar um íon hidroxila, e o número de ligações O-O na estrutura é menor que o número de átomos de hidrogênio a serem acomodados. A distribuição resultante das ligações de O-H distorce as ligações químicas dando origem a uma estrutura monoclinica. Os parâmetros de rede são: $a = 8,62 \text{ \AA}$, $b = 5,06 \text{ \AA}$ e $c = 9,73 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 94,23^\circ$, densidade teórica de $2,42 \text{ g/cm}^3$ e o empilhamento das camadas de O-H pode ser descrito como AB-BA. É um dos principais constituintes da bauxita e um importante produto industrial, utilizado principalmente

como produto intermediário na manufatura de aluminas, além de outras aplicações industriais, como agente antichama em compostos poliméricos e abrasivos para polimentos delicados (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990, LEVIN et al., 1998; JOHN et al., 1999).

Figura 4: Estrutura da Gibsita (JOHN et al., 1999)

II – Baierita

É um produto sintético, raramente encontrado na natureza. Pode ser obtido por meio da precipitação da solução supersaturada de aluminato de sódio em temperatura ambiente ou através da hidrólise de uma solução alcóxida de alumínio. Pertence ao sistema cristalino monoclinico e apresenta parâmetros de rede $a = 5,062 \text{ \AA}$, $b = 8,671 \text{ \AA}$ e $c = 4,713 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 90,27^\circ$ e densidade relativa de $2,5 \text{ g/cm}^3$. Nesse caso, a coordenação dos oxigênios é similar aquela da gibsita, mas a distribuição dos átomos de hidrogênio é diferente, resultando em uma sequência de empilhamento AB-AB das camadas de O-H. Normalmente a baierita é usada na manufatura de catalizadores e em outras aplicações que necessitam de hidróxido de alumínio de alta pureza e isento de sódio (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990; COONEY et al., 1991).

III- Nordstrandita

Em 1956, Van Nordstrand e colaboradores publicaram um padrão de difração de raios X de um tri-hidróxido de alumínio que se difere da baierita e da gibsitita. Primeiramente eles propuseram o nome de Baierita II, devido sua similaridade estrutural e morfológica com a baierita. Em seguida, outros autores confirmaram a presença dessa nova forma e a denominaram de Nordstrandita. Sua estrutura pode ser descrita como um empacotamento alternado de camadas AB-AB e AB-BA, ou seja, uma estrutura intermediária entre a baierita e a gibsitita. Apresenta estrutura cristalina triclinica com parâmetros de rede $a = 5,082\text{\AA}$, $b = 5,127\text{\AA}$ e $c = 4,980\text{\AA}$ e ângulos $\alpha = 93,67^\circ$; $\gamma = 70,27^\circ$ e $\beta = 118,92^\circ$, com duas moléculas por célula unitária (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990; COONEY et al., 1991).

2.3.1.2 - Mono-hidróxidos de alumínio (AlO(OH))

I – Diásporo

Este mineral é o maior constituinte das jazidas de bauxita mediterrâneas. Sinteticamente, é produzido por meio de síntese hidrotérmica acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$, o que torna a sua produção difícil, devido aos custos e riscos elevados, por isso tem sido pouco utilizado na produção de alumina (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990). Apresenta estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 4,396\text{\AA}$, $b = 9,426\text{\AA}$ e $c = 2,844\text{\AA}$ e densidade teórica de $3,44\text{ g/cm}^3$. Os elementos básicos da estrutura são duplas camadas de AlO(OH) arranjados em um empacotamento hexagonal.

II – Boemita

É normalmente encontrada na natureza como um dos principais constituintes da bauxita das regiões mediterrâneas. Também é possível obtê-la artificialmente por meio de reação do estado sólido (aquecimento de partículas grosseiras de gibsitita em temperaturas entre 150 e $300\text{ }^\circ\text{C}$) ou por síntese hidrotermal.

Duplas camadas de AlO(OH) são também a base elementar de sua estrutura, que consiste no empacotamento cúbico das camadas de íons oxigênio

com cátions de alumínio intercalados entre as camadas adjacentes. A distribuição dos átomos de hidrogênio resulta em uma célula unitária ortorrômbica, mas outras estruturas podem ocorrer dependendo das condições de preparação. Os parâmetros de rede são $a = 2,868 \text{ \AA}$, $b = 1,223 \text{ \AA}$ e $c = 3,692 \text{ \AA}$, densidade relativa de $3,01 \text{ g/cm}^3$ com duas moléculas por célula unitária. É frequentemente usada como precursor de aluminas empregadas na manufatura de catalizadores (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990; COONEY et al., 1991).

2.3.2 – Óxido de alumínio ou Corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

O óxido de alumínio é um dos mais importantes materiais cerâmicos. Apresenta grande variedade de estruturas cristalinas, porém sua forma mais estável em todas as temperaturas é a alfa-alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), também conhecida como Corundum e recebe a denominação de alumina calcinada quando é obtido a partir da calcinação e moagem do $\text{Al}(\text{OH})_3$. É um material que apresenta elevada dureza, sendo superado apenas pelo diamante e alguns compostos sintéticos que apresentam a estrutura do diamante. Sua estrutura cristalina contém átomos de oxigênio num arranjo de empacotamento hexagonal compacto, com dois terços dos interstícios octaédricos ocupados por íons de Al^{3+} (Fig. 5). Possui elevada densidade (entre $3,98$ e $4,1 \text{ g/cm}^3$) e seus parâmetros de rede são $a = b = 4,759 \text{ \AA}$ e $c = 12,992 \text{ \AA}$. Por ser um material de dureza elevada é largamente utilizado como abrasivo e sua natureza refratária faz com que seja uma das matérias primas mais utilizadas em cerâmicas de engenharia. Outras propriedades que tornam este óxido um dos mais utilizados no mundo, incluem ainda alta resistência ao ataque químico, alta rigidez dielétrica e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos (WEFERS et al., 1987; HART et al., 1990; COONEY et al., 1991; JOHN et al., 1999).

Figura 5: Estrutura do óxido de alumínio (JOHN et al., 1999)

2.3.3 - Aluminas metaestáveis ou de transição

As aluminas metaestáveis ou de transição são descritas com uma letra grega seguida da fórmula Al_2O_3 e são obtidas a partir da desidroxilação parcial ou muito rápida (flash calcination) do $\text{Al}(\text{OH})_3$ em temperaturas acima de 200 °C. Essa desidroxilação leva a uma perda de massa da ordem de 33 % e um aumento de densidade de 2,42 g/cm³ para 3,98 g/cm³, fazendo com que as partículas desenvolvam grande porosidade interna. Em geral, essas partículas possuem alto grau de desordem na estrutura cristalina, mas existe certa similaridade no padrão de difração de raios X que pode indicar que parte de sua estrutura original permaneça em todas as fases (WEFERS et al., 1987). 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.

As temperaturas de transformação do hidróxido de alumínio nas diferentes fases da alumina são normalmente atribuídas às diferenças de mobilidade e difusividade atômica na estrutura dos precursores, bem como às quantidades de água a serem removidas. Vale destacar ainda que as faixas de temperaturas de transformação das fases são aproximações e dependem, entre outros fatores, do precursor, da granulometria, quantidade de impurezas, tamanho do cristal e do

tratamento térmico realizado no precursor (Fig.6) (BROWN et al., 1953; GITZEN et al., 1970; WEFERS et al., 1987; MUSSELMAN et al., 1990; GOODBOY et al., 1990; ZHOU et al., 1991; LEVIN et al., 1997-1998; PINTO et al., 2000).

Figura 6: Sequência de transformação de fases de diferentes precursores para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Outra alumina de transição bastante utilizada em cerâmicas técnicas é a $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, comercialmente denominada de alumina hidratável ou alumina hidráulica. As aluminas hidratáveis são fases metaestáveis da alumina, composta principalmente pela fase $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~ 60%) e outras fases de transição, como por exemplo, γ , κ , $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. A fase $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser produzida pela desidratação da gibsita em 600 °C em vácuo ou por meio de calcinação muito rápida (Flash calcination) do Al(OH)_3 em temperaturas entre 600 e 900 °C, sendo que o rendimento dessa reação é sempre menor que 100%. Devido a esse processo de produção, esta fase apresenta baixa cristalinidade e alta área superficial ($100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) devido a alta concentração de defeitos na estrutura cristalina e trincas superficiais.

A principal aplicação das aluminas hidratáveis é como ligante hidráulico em concretos refratários ou matrizes cerâmicas preparadas por meio de suspensões aquosas. Esta habilidade de ligação está associada principalmente à sua capacidade de reidratação na presença de água. Durante este processo, esta fase reage com água formando géis de baierita ($\beta\text{-Al(OH)}_3$) e boemita (AlO(OH)) que restringem a mobilidade das partículas e preenchem a porosidade. Dependendo da temperatura, tempo e pH do ambiente, ocorrem as seguintes transformações.

Após a secagem, a cristalização desses géis é responsável pela resistência mecânica a verde neste sistema. Em altas temperaturas ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), essas fases se decompõem, dando origem a outras aluminas de transição, que apresentam grande volume de micro- e mesoporos na superfície de suas partículas. Desta forma, dependendo de sua concentração no sistema, além de sua função ligante, podem contribuir para geração de poros, por exemplo, na preparação de sistemas porosos para isolamento térmico (HONGO et al., 1988; HART et al., 1990; VAIDYA., 2001; ANANTHAKUMAR et al., 2001).

Embora gere estruturas com resistência mecânica a verde menor do que outros ligantes como o cimento de aluminato de cálcio, as aluminas hidratáveis tem se tornado cada vez mais populares. Suas principais vantagens são: 1) não influenciam na refratariedade da matriz, pois não apresentam compostos que levem a formação de fases de baixo ponto de fusão (como CaO , SiO_2 , por exemplo) em sua composição; 2) não reagem com agregados para formar compostos de baixo ponto eutético e, 3) após a queima em temperaturas superiores a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, a transformação de fase da alumina hidratável resulta na fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que é altamente refratária e possui propriedades termomecânicas especiais. Sua principal desvantagem é a baixa permeabilidade das estruturas formadas, o que pode levar a dificuldades em etapas subsequentes do processamento, tal como a secagem (VAIDYA et al., 2001).

2.4 Beneficiamento das matérias primas

Existem vários métodos de obtenção e preparação de óxido e hidróxido de alumínio, entretanto, essas matérias primas são feitas principalmente por meio do processo Bayer, devido a isso, neste trabalho, esse método será visto em maiores detalhes.

O processo Bayer, se inicia com a moagem da bauxita. Em seguida, na etapa denominada digestão cáustica, 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 B-D).

Após a digestão, inicia-se a clarificação. 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 E).

O resfriamento da solução de aluminato de sódio satura a solução, levando à precipitação do $Al(OH)_3$ e regeneração do $Na(OH)$ (Equação F). Nova filtração produz o $Al(OH)_3$ puro e seco.

A calcinação é a etapa final do processo, onde o hidróxido é submetido a temperaturas superiores a 1200 °C, para desidroxilar os cristais e formar cristais de α -alumina (Equação G) (HART et al., 1990). A Figura 7 ilustra o esquema simplificado desse processo.

Figura 7: Representação esquemática do processo Bayer para obtenção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita (Adaptado de HART et al., 1990).

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados primeiramente os métodos de caracterização das matérias primas como recebidas. Em seguida, serão abordados os métodos de análise das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ como recebidas e após tratamentos térmicos. Por fim, serão descritas as técnicas empregadas no processamento e caracterização das cerâmicas porosas.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização das matérias-primas como recebidas

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas e aditivos: a) Alumina calcinada grossa (α -Al₂O₃, **A2G** - Alcoa Alumínio, Brasil) e alumina calcinada fina (α -Al₂O₃, **A1000SG** - Almatís, Alemanha); b) Hidróxido de Alumínio (HA): 1) Fino (**Hydral 710**, Almatís, Alemanha); 2) Médio (**Hydrogard GP**, Alcoa Alumínio, Brasil) e; 3) Grosso (**C-30**, Alcoa Alumínio, Brasil) e; c) Alumina Hidratável (AH, Alphabond 300, Almatís, Alemanha); dispersante (FS20 Castment, BASF, Alemanha), antiespumante (Tensiol, Lamberti, Itália) e água destilada. Neste trabalho, para designar as diferentes matérias-primas em questão, será adotada a seguinte nomenclatura: alumina calcinada fina (ACF) ou grossa (ACG) e hidróxido de alumínio fino (HAF), médio (HAM) e grosso (HAG).

Inicialmente, as propriedades físico-químicas das matérias-primas foram avaliadas. A composição química foi determinada pela técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Shimadzu, EDX-720). A densidade real ($\rho_{\text{Sólido}}$) foi determinada 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 desgaseificadas (200 °C/24h) usando o método da adsorção de Nitrogênio com modelamento matemático BET (N₂: 99,999 %; pressão variou de 0,05 até 0,3). As distribuições de tamanho de partículas (tamanho médio, D₅₀, e tamanho máximo, D₉₀) foram obtidas por meio da técnica de difração de laser (equipamento Zetasizer NanoZS, Malver, EUA).

As fases cristalinas foram determinadas pela técnica de difração de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação K α = Cu, λ = 0,154 nm, 2 θ de 10° a 80° e velocidade de varredura 2°/min) e a morfologia das partículas foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, FEI 7500F, Holanda).

3.2 Análise térmica do Al(OH)_3

Após a caracterização físico-química das matérias-primas, realizou-se um estudo sobre a decomposição térmica do Al(OH)_3 a fim de avaliar seu potencial como agente porogênico em estruturas de alta alumina. As modificações produzidas nas partículas de Al(OH)_3 durante aquecimento e sinterização foram avaliadas por meio de análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial exploratória (CED) (aquecimento até 1300°C, taxa de aquecimento de 5°C/min, atmosfera de ar sintético, equipamento DSC 404, Netzsch, Alemanha).

Amostras de Al(OH)_3 (Fino, Médio e Grosso) como recebidas foram calcinadas de 300 °C a 1500 °C com intervalos regulares de temperatura (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, área superficial específica e volume total de poros (Isotermas de adsorção). As fases formadas após cada tratamento térmico foram identificadas por meio de difração de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação $K\alpha = \text{Cu}$, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, 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, Holanda).

3.3 Processamento e caracterização das estruturas porosas

3.3.1 Estudos reológicos

Primeiramente foram determinados os teores ideais de dispersante para as matérias-primas em suspensão de forma individual. Utilizando-se um misturador mecânico (PowerVisc, IKA, Alemanha), suspensões aquosas (30 % vol. de sólidos para o HAG e 50% para as demais matérias-primas) foram preparadas inicialmente sem dispersante. Em seguida, alíquotas de dispersante (0,01% massa em relação ao pó seco) foram adicionadas às suspensões. Após cada adição de dispersante e um período de homogeneização de 60 s, a viscosidade aparente (η) da suspensão foi medida em um viscosímetro (Brookfield, LVDV-II+PRO, EUA), usando a configuração cilindros coaxiais com adaptador para pequenas amostras (barril: 19 mm de diâmetro por 65 mm de altura e ferramenta: 17,47 mm de diâmetro por 31,85

mm de altura) e uma taxa de cisalhamento constante de 50 s^{-1} . As medidas foram realizadas após 60 segundos de estabilização. Durante as medidas, as suspensões foram mantidas a $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com uso de um banho térmico (Brookfield, TC550, EUA).

Diferentemente de outros dispersantes, o FS20 não produz uma curva de viscosidade versus teor de aditivo com formato parabólico, como observada para acetato diamônio ou poliacrilato de sódio, por exemplo (ORTEGA et al., 1997a-b). Assim, para determinar o teor ideal de dispersante de cada matéria prima, os resultados de viscosidade foram normalizados usando a Equação H:

$$\eta_N (\%) = 100 \times (\eta_i - \eta_F) / (\eta_0 - \eta_F) \quad (\text{H})$$

Onde η_N é a viscosidade normalizada (variando de 100 a 0 %), η_i é viscosidade da suspensão após a adição de um dado teor de dispersante, η_0 é a viscosidade da suspensão sem aditivos e η_F o menor valor de viscosidade observado. O teor ideal de dispersante para cada matéria-prima foi determinado arbitrariamente como aquele responsável pela redução de 97 % da viscosidade inicial ($\eta_N = 3 \text{ } \%$). Para cada composição (Tabela 3), o teor de dispersante foi calculado por meio de média ponderada a partir dos valores ideais para cada matéria prima, sua área superficial específica e de sua fração volumétrica.

3.3.2 *Processamento de cerâmicas no sistema $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fina ou grossa) / $p\text{-Al}_2\text{O}_3$*

Embora exista uma variedade de trabalhos que utilizaram aluminas hidratáveis como ligante hidráulico em cerâmicas refratárias (VANCE et al., 1995; MA et al., 1999; INNOCENTINI et al., 2001; SALOMÃO et al., 2003; OLIVEIRA et al., 2007), nenhum deles focou em estudar de forma sistêmica aspectos como sua concentração no sistema e a relação com as propriedades mecânicas e microestrutura em diferentes temperaturas. Desta forma, fez-se necessário a realização de um estudo prévio para compreender melhor o comportamento da alumina hidratável como ligante hidráulico em sistemas contendo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$. Além disso, buscou-se compreender as razões pelo qual ocorre perda de resistência

mecânica com aumento da temperatura (no período após a secagem inicial, 150 °C, e antes do início da sinterização, 1000 °C).

Primeiramente, suspensões aquosas contendo diferentes proporções de alumina calcinada fina ou grossa (Tabela 3), antiespumante e dispersante foram homogeneizadas em um moinho de esferas durante 30 min (esferas de ZrO_2 de 6 mm de diâmetro, razão de massa de esferas/pó de 5:1, 60 rpm). Em seguida, diferentes proporções do ligante hidráulico alumina hidratável (Tabela 3) foram adicionadas e a suspensão homogeneizada em misturador mecânico por 3 minutos a 500 rpm. As suspensões (agora com 50% vol. de sólidos) foram moldadas sob vibração na forma de cilindros (16 mm de diâmetro por 60 mm de altura, para medidas de porosidade e módulo elástico; e 6 mm de diâmetro por 8 mm de altura, para ensaios de dilatométrica) e colocadas em estufa a $60\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ durante 24 horas em ambiente fechado e, em seguida permaneceram a $60\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ em ambiente aberto por mais 24 horas. As amostras foram desmoldadas e secas a $120\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ por um período de 24 horas (Estufa com circulação de ar forçada, Venticel 550L, Alemanha). Essas condições foram empregadas para maximizar o efeito ligante da alumina hidratável e reduzir os riscos de explosão por vapor pressurizado durante o primeiro aquecimento (SALOMÃO et al., 2003). As amostras foram então submetidas a tratamentos térmicos de 300 a 1500 °C (Forno Inti E-1700), com intervalos regulares de temperatura, taxa de aquecimento de 2 °C/min. até 400 °C e 5 °C/min. para temperaturas maiores; taxa de resfriamento de 10°C/min e 5 h de permanência em cada temperatura.

Tabela 3: Composições estudadas

Matérias primas	Composições (%vol / %massa)		
	90AC-10AH	80AC-20AH	60AC-40AH
Alumina calcinada (fina ou grossa)	90,0/92,9	80/85,43	60,0/68,75
Alumina hidratável	10,0/7,0	20,0/14,5	40,0/31,2
Água	50,0/20,6	50,0/21,1	50,0/22,31
Dispersante (%massa)	0,3	0,3	0,3
Antiespumante (gotas)	10	10	10

3.3.3 Processamento das estruturas porosas no sistema $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{p-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al(OH)}_3$

Suspensões aquosas contendo diferentes proporções de AC (fina ou grossa) e HA (fino, médio e grosso) (Tabela 4), antiespumante e dispersante foram homogeneizadas em um moinho de esferas por 30 min (esferas de ZrO_2 de 6 mm de diâmetro, razão de massa de esferas/pó de 5:1, 60 rpm). Devido ao maior tamanho médio das partículas de HAG, esta composição foi preparada com uma concentração (%vol) menor de água que a empregada nas outras duas composições (50%vol). A redução no teor de água é justificada pelo fato do sistema apresentar menor área superficial específica, o que requer menores teores de água para molhar toda a superfície das partículas e aumentar os espaços entre elas, formando uma suspensão estável. Por outro lado, o excesso de água reduziria excessivamente a viscosidade da suspensão e favoreceria a sedimentação das partículas grosseiras, formando uma estrutura heterogênea.

Tabela 4: Composições estudadas

Matérias primas	Composições (%vol. / %massa)		
	22,5HA	45HA	67,5HA
AC (fina ou grossa)	67,5/76,7	45/57,7	22,5/31,8
HA (fino, médio ou grosso)	22,5/15,5	45,0/34,7	67,5/58,5
AH (alumina hidratável)	10,0/7,7	10,0/8,6	10,0/9,6
Água (sistema contendo HA-fino ou médio)	50,0/22,2	50,0/24,0	50,0/26,2
Água (sistema contendo HA-grosso)	43,0/17,7	30/14,7	26,6/11,5
Dispersante (%massa)	0,3	0,3	0,3
Antiespumante (n° de gotas)	10	10	10

Após a etapa de homogeneização em moinho de esferas, 10 %vol. do ligante hidráulico alumina hidratável foi adicionado e as suspensões foram novamente homogeneizadas em misturador mecânico por 3 minutos a 500 rpm. Em seguida, as suspensões foram moldadas sob vibração na forma de cilindros (16 mm de diâmetro por 60 mm de altura, para medidas de porosidade e módulo elástico; e 6 mm de diâmetro por 8 mm de altura, para ensaios de dilatométrica). Os tratamentos de cura e a desmoldagem foram realizados como descrito no item 3.3.2.

As amostras foram tratadas termicamente em um forno Inti FE-1700 e o programa de aquecimento foi baseado nas análises termogravimétricas do hidróxido

de alumínio: $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até $1100\text{-}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h de patamar, resfriamento: $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. A Figura 8 apresenta o fluxograma simplificado das etapas de processamento dessas estruturas cerâmicas.

Figura 8: Fluxograma das etapas de processamento das cerâmicas do sistema $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\rho\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al(OH)}_3$

3.3.4 Técnicas de caracterização das estruturas cerâmicas

As amostras verdes/secas e após tratamentos térmicos foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas:

1) Picnometria de Hélio

A densidade real (ρ , g.cm⁻³) foi medida por meio de picnometria de Hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) em amostras equivalentes pulverizadas em almofariz de ágata ($D_{90} < 100 \mu\text{m}$), após secagem a 110 °C por 24h.

2) Método geométrico para determinação da densidade aparente e porosidade total

Todas as amostras foram pesadas e medidas (média de três valores para diâmetro e comprimento) para determinação da densidade aparente geométrica (DAG, g.cm⁻³) e porosidade total geométrica (PTG, %), utilizando-se as equações:

$$DAG(\text{g.cm}^{-3}) = \frac{M_i}{V_{\text{Externo}}} \quad (1) \quad PTG(\%) = 100\% \times \left[1 - \left(\frac{DAG}{\rho_{\text{Sólido}}} \right) \right] \quad (II)$$

Onde M_i é a massa da amostra (em g) e V_{Externo} é seu volume externo calculado a partir de suas dimensões médias (em cm³). Nesse caso, não foi utilizado o método de Arquimedes porque algumas amostras não apresentaram resistência mecânica adequada para imersão em fluidos, impossibilitando a medida.

3) Módulo elástico flexural

O módulo elástico flexural (E) foi medido pela técnica de excitação por impulso (equipamento Sonelastic, ATPC, Brasil) de acordo com a norma ASTM E 1876-01 (Standard Test method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration).

4) Compressão uniaxial

Após as medidas de módulo elástico, as amostras foram cortadas em cilindros (com comprimento 2 vezes maior que o diâmetro) e submetidas ao teste de resistência mecânica sob compressão uniaxial em um equipamento MTS810 TestStar II tensile tester (taxa de carregamento de 2 N.s⁻¹), adaptado da norma ASTM C133-97 (Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories”).

Cinco amostras diferentes foram testadas em cada condição (verde ou após tratamento térmico) para a determinação da porosidade total (PT), módulo elástico (E) e resistência a compressão (RC).

5) Dilatometria

O ensaio de dilatometria foi realizado nas amostras verdes em um equipamento DIL402C (Netzsch, Alemanha), com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 1500°C .

6) Porosimetria de Mercúrio

O tamanho médio dos poros foi medido nas amostras sinterizadas por meio da técnica de Porosimetria por intrusão de Mercúrio em um equipamento PoreMaster 33, Quantochrome Instruments, EUA.

7) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A observação por microscopia eletrônica de varredura foi realizada na superfície de fratura das estruturas cerâmicas (verdes ou sinterizadas) após recobrimento com partículas de ouro, em um equipamento FEG-SEM, FEI 7500F, Holanda.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos primeiramente os resultados das caracterizações físico-química das matérias-primas como recebidas. Em seguida, será abordado o comportamento térmico de três hidróxidos de alumínio comerciais com diferentes tamanhos médios de partícula, a fim de avaliar seus potenciais como agente porogênico em matriz de alumina. Na sequência, serão mostrados os resultados dos ensaios reológicos, bem como as caracterizações físicas das estruturas cerâmicas com diferentes composições.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das matérias-primas como recebidas

As partículas de alumina calcinada (ACF e ACG) e hidróxido de alumínio (HAF, HAM e HAG) empregadas neste estudo são cristalinas, caracterizadas por picos de difração bem definidos e intensos (Fig. 9a-b). Os três hidróxidos de alumínio foram identificados como gibsita monoclínica, descrita pela fórmula química $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, com densidade muito próxima do valor teórico ($2,42 \text{ g/cm}^3$) e área superficial específica relativamente baixa (Tabela 2). Embora apresentem a mesma fase cristalina, suas morfologias (Fig. 10), tamanho médio de partículas e área superficial específica são bem diferentes (Tabela 2). As partículas grossas ($100 \text{ }\mu\text{m}$) e finas ($1 \text{ }\mu\text{m}$) apresentam uma morfologia composta por placas hexagonais uniformes que são típicas de partículas obtidas por meio de precipitação química (Fig. 10). Segundo informações obtidas diretamente dos fabricantes, a principal diferença entre elas consiste na maneira como o processamento foi conduzido. Para as partículas finas, a precipitação ocorreu vagarosamente e de maneira controlada, de modo que cada núcleo de cristalização cresceu individualmente e deu origem a partículas monocristalinas com pequenos tamanhos médios e estreita distribuição de tamanho. Por outro lado, as partículas grossas foram produzidas usando uma precipitação massiva de sementes de Al(OH)_3 preexistentes e, devido a isso, os cristais tendem a aglomerar-se uns sobre os outros, formando grandes agregados porosos (Fig. 10). O Al(OH)_3 de partículas médias foi obtido por meio de moagem e peneiramento das partículas grossas, resultando em um agregado de partículas irregulares (Fig. 10) com maior área superficial específica (Tabela 2).

As aluminas calcinadas (ACF e ACG) foram identificadas como Corundum, descrito pela fórmula química $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e cuja estrutura cristalina é hexagonal (Fig 9a). Também apresentaram entre si diferenças significativas na morfologia (Fig. 10), tamanho médio de partículas e área superficial específica (Tabela 2). Embora ambas tenham sido obtidas por meio de calcinação controlada do Al(OH)_3 seguido por moagem, na alumina fina esse processo foi mais intenso, por isso suas partículas são mais homogêneas, possuem menores tamanhos médios e distribuição mais estreita.

A alumina hidratável, composta principalmente pela fase $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~ 60%) e outras fases de transição (γ , κ , $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) apresentou um padrão de difração característico de uma estrutura pseudoamorfa (Fig 9c). Isso significa que existe uma pequena porção do material com organização cristalina (γ , κ , $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) misturada com um volume maior de fase amorfa ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) (HONGO et al., 1985; ZOU et al., 1991; VANCE et al., 1995). Suas partículas apresentaram um valor de densidade intermediário entre os valores típicos para a alumina ($3,99 \text{ g/cm}^3$) e o hidróxido de alumínio ($2,4 \text{ g/cm}^3$) uma vez que é composta por fases de transição entre esses dois compostos (Tabela 2). Devido ao seu processo de produção (calcinação rápida do $\text{Al}(\text{OH})_3$), suas partículas apresentam alta concentração de defeitos, trincas superficiais (Fig. 10) e consequentemente elevada área superficial específica (Tabela 2), o que possibilita que este material seja altamente reativo.

Tabela 2: Caracterizações das matérias-primas como recebidas

	Alumina calcinada (AC)		Hidróxido de alumínio (HA)			Alumina hidratável (AH)
	Fina	Grossa	Fino	Médio	Grosso	
Composição química (%massa)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 99,8; Na_2O : 0,07; Fe_2O_3 : 0,02; SiO_2 : 0,03 MgO : 0,05 CaO : 0,02	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 99,4; Na_2O : 0,08; Fe_2O_3 : 0,02; SiO_2 : 0,03 MgO : 0,07 CaO : 0,02	Al_2O_3 : 65,0 Na_2O : 0,256; Fe_2O_3 : 0,007; SiO_2 : 0,004	Al_2O_3 : 65,4 Na_2O : 0,34 Fe_2O_3 : 0,013 SiO_2 : 0,017	Al_2O_3 : 65,0 Na_2O : 0,33 Fe_2O_3 : 0,015 SiO_2 : 0,013	Al_2O_3 : 88,00 Na_2O : 0,6 SiO_2 : 0,3 CaO : 0,1
Método de produção	Calcinação do $\text{Al}(\text{OH})_3$	Calcinação do $\text{Al}(\text{OH})_3$	Processo Bayer	Processo Bayer	Processo Bayer	Flash-calcinação do $\text{Al}(\text{OH})_3$
ASE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	8,2	1,8	$5,8 \pm 1,0$	$6,9 \pm 1,0$	$1,3 \pm 1,0$	189
Fase	Corundum JCPDS: 46-1212	Corundum JCPDS: 46-1212	Gibbsita JCPDS: 76-1782	Gibbsita JCPDS: 76-1782	Gibbsita JCPDS: 76-1782	Amorfa
TMP ($D_{50}/D_{90} \mu\text{m}$)	0,6 / 2,6	2,5 / 18,5	1 / 1,19	10 / 29,9	100 / 158	9,48 / 34,7
Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$4,01 \pm 0,05$	$3,99 \pm 0,05$	$2,42 \pm 0,03$	$2,38 \pm 0,01$	$2,38 \pm 0,01$	$2,72 \pm 0,05$
Perda ao fogo (%massa, 1000°C, 5 h)	0,7	0,81	34,5	34,2	34,6	25-250°C: 4,5; 250-1000°C: 7,5

Figura 9: Padrões de difração de raios X das matérias-primas como recebidas: a) Aluminas calcinadas fina e grossa; b) Hidróxido de alumínio fino, médio e grosso; c) alumina hidratável.

Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas como recebidas.

4.2 Impacto do tratamento térmico sobre as propriedades físicas e microestrutura das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A Figura 11 a-c mostra os picos de difração de raios X dos hidróxidos de alumínio (fino, médio e grosso) como recebidos e tratados termicamente de 300 °C a 1500 °C. Verificou-se que o aumento da temperatura de 300 °C a 1100 °C levou a uma sequência de transformação de fases, onde foram observados picos de difração progressivamente mais largos e menos intensos, indicando o aumento da concentração de defeitos e consequentemente diminuição de cristalinidade (Fig. 11a-c). Em 300 °C, a decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ resultou no aparecimento de um novo pico (2θ igual a 14,4°) correspondente à formação da fase boemita ($\beta\text{-AlO}(\text{OH})$, JCPDS: 76-1871), uma das formas cristalinas do hidróxido de alumínio e que continuou em processo de formação até 500 °C. Nessa etapa, observa-se o aparecimento da fase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2θ igual a 67,3°) apenas nas partículas finas. Nas médias e grossas somente a partir de 500 °C teve início a formação das fases $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS: 04-0880) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS: 29-0063) que ainda apresentaram certo grau de hidroxilação herdado da gibisita. Nesse caso, observou-se que os picos começaram a ficar progressivamente mais largos, indicando a formação de uma estrutura menos ordenada. O aquecimento da Gibisita a 900 °C deu origem às fases $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS: 12-0539) e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS: 35-0121). Estas fases apresentam um teor de hidroxilas residual muito baixo e consequentemente suas redes cristalinas são mais ordenadas que as das fases $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, este fato foi evidenciado por picos de difração mais definidos e intensos (Fig. 11a-c) (BHATTACHARYA et al., 2004; GAN et al., 2009). Somente em 1000 °C ocorreu completa transformação da fase χ - para a $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ e da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nesse intervalo de temperatura, as transformações de fases promoveram mudanças significativas nas estruturas cristalinas das aluminas de transição, aumentando suas densidades e reduzindo a área superficial específica e volume total de poros (Fig. 13a-c). Em 1100 °C, a fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ desapareceu completamente e a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apareceu coexistindo com a fase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 11 a-c). Por fim, em 1300 °C a fase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ desapareceu e ocorreu completa conversão para a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é o produto final da desidroxilação do hidróxido de alumínio. Acima de 1300 °C a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi a única fase observada para todos os $\text{Al}(\text{OH})_3$ estudados.

Figura 11: Padrões de difração de raios X do $\text{Al}(\text{OH})_3$ como recebido e tratado termicamente de 300 a 1500 °C: a) HAF, b) HAM e c) HAG. (CR-partículas como recebidas, G-Gibbsite, B-boemita, χ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3).

Nos ensaios termogravimétricos, o aquecimento até 1200 °C mostrou três eventos endotérmicos para os três $\text{Al}(\text{OH})_3$, com intensidades reduzidas para as partículas menores (Fig. 12). O primeiro e menos intenso (200-250 °C) está relacionado com a transformação da fase Gibbsita, que pertence ao sistema cristalino monoclinico, para a fase boemita ($\beta\text{-AlO}(\text{OH})$), do sistema cristalino ortorrômbico. Essa transformação ocorreu 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, devido a isso foi observado apenas uma pequena perda de massa (Fig 12b, d e f) (GALLO, 2003). Esse efeito foi mais intenso nas partículas com diâmetros médio > 5 μm (caso das partículas médias e grossas), entretanto relatos da literatura demonstram que também é possível que ocorra essa transformação mesmo em partículas com diâmetros iguais ou inferiores a 1 μm (caso das partículas finas), desde que algum modificador de rota, como por exemplo o sódio, esteja presente na composição da gibbsita (GALO, 2003). A presença de impurezas como o sódio, que podem ser introduzidas durante o processo Bayer, foi responsável pela retenção de água no interior das partículas finas, estabelecendo uma fraca condição hidrotermal e formação de uma pequena quantidade de boemita (GITZEN, 1970). O segundo evento (250-350 °C) foi o mais intenso e corresponde à etapa principal de desidroxilação, referente a dois processos concorrentes: 1) final da transformação de gibbsita em boemita e 2) início da transformação da gibbsita para a fase chi-alumina ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$), do sistema cristalino hexagonal (GAN et al., 2009a). Nessa etapa, os grãos de gibbsita se romperam subitamente liberando vapor d'água, o que ocasionou grande perda de massa (Fig 12b, d e f). O terceiro evento em torno de 500 °C foi bastante discreto para os três hidróxidos e refere-se à transformação da fase gibbsita para chi-alumina. As transformações continuaram até temperaturas maiores, como mostrado na Figura 11, entretanto, como essas transformações de fases são de segunda ordem, nenhuma variação de entalpia foi identificada.

Muitos estudos tem investigado a decomposição térmica e a sequência de transformação de fases do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (LEVIN et al., 1998; BHATTACHARYA et al., 2004; GAN et al., 2009 e outros). Esses trabalhos sugerem a seguinte sequência de transformação de fases para partículas de gibbsita fina ou grossa:

Entretanto, os resultados de difração de raios X e dos ensaios termogravimétricos obtidos neste trabalho, indicaram que ocorreu principalmente a conversão da fase $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ para chi-alumina ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) e Kappa alumina ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$) até a conversão total para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e as transformações esperadas para a gibisita grossa foram menos favorecidas. Uma possível explicação para esse efeito é que a taxa de aquecimento ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) e o tempo de permanência das amostras em 300°C e 500°C não foram adequados para produzir uma condição hidrotermal intensa o suficiente dentro das partículas, e assim favorecer a completa conversão para a fase boemita e possibilitar a sequência de transformação esperada para a gibisita grossa.

Figura 12: Calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica do Al(OH)_3 : a-b) Grosso, c-d) Médio, e-f) Fino.

A Figura 13 apresenta os valores de densidade real, área superficial específica e volume total de poros dos $\text{Al}(\text{OH})_3$ (fino, médio e grosso) como recebidos e tratados termicamente de 300 °C a 1500 °C. As amostras como recebidas apresentaram densidades próximas do valor teórico ($2,42 \text{ g.cm}^{-3}$), área superficial específica relativamente baixa e pouca porosidade interna (Fig. 13a-c). Após os tratamentos térmicos a partir de 300 °C todas as amostras tornaram-se mais densas, apresentaram um grande aumento na área superficial específica e volume total de poros (Fig. 13a-c). Essas variações nas propriedades físicas ocorreram devido à geração de mesoporosidade em suas partículas durante a etapa de desidroxilação (SANTOS et al., 2000). De 500 °C a 900 °C observou-se um pequeno aumento na densidade e uma redução intensa na área superficial específica, enquanto o volume total de poros permaneceu praticamente constante (Fig. 13a-c). Nesse intervalo de temperatura, foi possível observar grandes diferenças nas microestruturas formadas. Nas partículas grossas e médias, a decomposição até 500 °C deu origem a grandes trincas paralelas ao longo do plano basal de cada cristal do agregado (Fig. 14a e 15a). Aumentando a temperatura para 700 °C e 900 °C foi possível observar também o aparecimento de trincas perpendiculares ao plano basal. Um efeito similar e menos intenso foi observado para as partículas finas (Fig. 16). Nesse caso, a decomposição até 700 °C deu origem a trincas menores, localizadas nas bordas das partículas e somente em 900 °C as trincas paralelas e perpendiculares ao plano basal foram mais evidentes.

A partir de 1100 °C apareceram os primeiros sinais de sinterização, a densidade começou a estabilizar (Fig. 13a) e ocorreu uma pequena redução na área superficial específica e volume total de poros (Fig. 13b e c). Para as partículas médias e grossas, as imagens indicam que a morfologia foi formada preservando parcialmente a forma inicial dos cristais (Figs. 14 e 15). Além disso, observou-se que cada cristal se desenvolveu de forma independente e resultou em um grande agregado policristalino poroso após o tratamento térmico em 1500 °C (Figs. 14f e 15f). Em contrapartida, as partículas finas apresentaram uma microestrutura final diferente. Nesse caso, os filamentos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram ligeiramente mais longos e espaçados e seu arranjo não está baseado na forma inicial de suas partículas (Fig. 16f), provavelmente porque as partículas finas não possuem padrão preexistente e apresentam grande mobilidade para se reorganizarem durante a sinterização (LANGE, 1984 e 1989; KWON et al., 2000).

Figura 13: a) Densidade, b) Área superficial específica e c) Volume total de poros do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (fino, médio e grosso) como recebida e tratada termicamente de 300 a 1500 $^{\circ}\text{C}$. (CR = partículas como recebida).

Figure 14: Morfologia das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ grosso após tratamentos térmicos em: a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C, d) 1100 °C, e) 1300 °C, f) 1500 °C por um período de 5h.

Figure 15: Morfologia das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ médio após tratamentos térmicos em: a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C, d) 1100 °C, e) 1300 °C, f) 1500 °C por um período de 5h.

Figure 16: Morfologia das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fino após tratamentos térmicos em: a) 500 °C, b) 700 °C, c) 900 °C, d) 1100 °C, e) 1300 °C, f) 1500 °C por um período de 5h.

4.2.1 Conclusões parciais

Os resultados demonstram que as partículas de hidróxido de alumínio testadas apresentam grande potencial para serem usados como agentes porogênicos em matriz de alumina calcinada. Essa capacidade está relacionada principalmente com o fato dessas partículas apresentarem transformações que dão origem a uma grande quantidade de micro e mesoporos, além de uma considerável contração volumétrica durante sua decomposição térmica. Embora o tamanho médio das partículas não tenha influenciado significativamente as propriedades físicas (densidade, área superficial específica e volume total de poros) e as temperaturas de transformações de fases, a evolução microestrutural indicou que diferentes tamanhos de partículas podem levar a diferenças no potencial porogênico do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Portanto, se estas partículas estiverem inseridas em uma matriz de alumina calcinada e posteriormente forem submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas elevadas, sua retração volumétrica decorrente do aumento de densidade, juntamente com a grande quantidade de defeitos micro estruturais (mesoporos e trincas superficiais) formados, podem gerar estruturas com elevado nível de porosidade e com microestruturas diferenciadas.

Esses resultados também são imprescindíveis para a programação do aquecimento durante as etapas de processamento das estruturas cerâmicas. Fica claro que os estágios iniciais de aquecimento (até 900 °C) das peças cerâmicas devem ser cuidadosamente programados para evitar riscos de rompimento da estrutura durante a etapa de desidroxilação dos hidróxidos de alumínio, especialmente quando estes estiverem em grandes proporções na composição.

4.3 Estudos reológicos

4.3.1 Determinação dos teores ideais de dispersante para as matérias primas como recebidas

A co-dispersão de diferentes partículas usando o mesmo agente dispersante é uma condição necessária para produzir suspensões multicomponentes estabilizadas. Desta forma, o agente dispersante FS20 foi utilizado devido apresentar compatibilidade com as matérias-primas alumina calcinada, hidróxido de

alumínio e alumina hidratável, além de outros compostos potencialmente úteis como MgO, microssílica e CaCO₃.

A Figura 17 mostra os resultados de medida de viscosidade aparente (η) e viscosidade aparente normalizada (η_N) utilizados na determinação do teor ideal de dispersante para cada matéria-prima. A partir do critério arbitrário utilizado (97% de redução na η da suspensão sem dispersante), foram determinados os seguintes teores para alumina calcinada grossa (ACG), hidróxido de alumínio fino (HAF) e alumina hidratável (AH), respectivamente: 0,153 mg.m⁻² (0,028 % massa de pó seco); 0,203 mg.m⁻² (0,087 % massa de pó seco) e 0,009 mg.m⁻² (0,169 % massa de pó seco).

Figura 17: Determinação do teor ideal de dispersante para cada matéria-prima por meio de medidas de viscosidade aparente (η , a) e viscosidade aparente normalizada (η_N , b).

4.3.2. Comportamento reológico das suspensões contendo ACG e diferentes proporções de HAF

As composições contendo apenas alumina (0,0% de HA) ou 22,5 % de Al(OH)₃ apresentaram maior viscosidade aparente no intervalo de taxa de cisalhamento testada (Fig. 18) e um intenso desvio do comportamento Newtoniano (pseudoplasticidade, ou redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento). A pseudoplasticidade das suspensões cerâmicas concentradas pode ser explicada considerando as características das partículas que compõem a suspensão e as interações que ocorrem entre elas, nos diferentes níveis de taxa de

cisalhamento (SCHRAMM et al., 2000; STUDART et al., 2006). Em altas taxas (acima de 10 s^{-1}) partículas tendem a alinhar sua maior dimensão com as linhas do fluxo para minimizar a rotação (ao longo do eixo da partícula) e mudança de direção. Devido a isso, as perdas de energia resultantes dos choques entre as partículas são reduzidas, gerando níveis de viscosidade aparente menores. Em taxas menores que 10 s^{-1} , por outro lado, como as linhas de fluxo são menos intensas, o alinhamento das partículas não é favorecido e eventos de aglomeração se tornam mais frequentes. Assim, aglomerados temporários com menor mobilidade se formam, aumentando a viscosidade aparente da suspensão. Esses efeitos são mais intensos em suspensões contendo partículas grandes, densas e irregulares. Usando uma proporção maior de partículas menores e menos densas, a suspensão tornou-se mais homogênea, com densidade média e comportamento reológico mais próximo da água pura.

Os equipamentos de mistura mais utilizados nas indústrias refrataristas (misturador mecânico e moinhos de esferas) operam em níveis de taxa de cisalhamento entre 30 s^{-1} e 90 s^{-1} com suspensões cerâmicas contendo de 20 a 50 % vol. de sólidos e viscosidade aparente entre 10 e 100 mPa.s para produzir peças moldadas. Essas condições indicam que todas as composições estudadas apresentam comportamento reológico adequado para produzir grandes peças moldadas, especialmente aquelas com grande proporção de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Além disso, devido a sua alta concentração de sólidos, efeitos deletérios, tais como a contração de secagem, podem ser evitados.

Figura 18: Comportamento reológico de suspensões contendo diferentes proporções de Al(OH)_3 fino.

4.3.3 Comportamento reológico de suspensões contendo 22,5% vol. de ACG e 67,5% vol. de $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (fino, médio ou grosso)

Suspensões contendo 67,5 % vol. de Al(OH)_3 com diferentes tamanhos médios de partículas apresentaram diferentes níveis de viscosidade aparente e pseudoplasticidade (redução de viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento) (Fig. 19). As composições com partículas de HAF e HAM exibiram um ligeiro desvio associado com a morfologia de suas partículas. Como já discutido na seção anterior, quando suspensões contendo partículas assimétricas são colocadas sob um fluxo de altas taxas de cisalhamento ($50 - 100 \text{ s}^{-1}$), sua dimensão mais longa fica alinhada com as linhas de fluxo. Este alinhamento reduz o número médio de choques entre as elas, e consequentemente a viscosidade aparente do meio. Em taxas menores (abaixo de 50 s^{-1}), por outro lado, favorece a formação de aglomerados fracos com pouca mobilidade, o que aumenta a viscosidade das suspensões.

A suspensão contendo partículas de HAG também apresentou comportamento pseudoplástico, mas foi significativamente mais viscosa que aquelas

com HAF e HAM. Nesse caso, não foi possível realizar os testes em taxas de cisalhamento superiores a 50 s^{-1} por causa do deslizamento que ocorreu entre a suspensão e a superfície do *spindle*. Como mencionado na seção 3.3.3, esse comportamento foi devido ao teor de água inferior usada na preparação da suspensão e a presença de grandes partículas com mobilidade muito baixa. Outros estudos relataram que suspensões cerâmicas moldáveis com 20 a 50% vol de sólidos e viscosidade aparente entre 10 e 100 mPa.s podem ser preparadas em misturadores mecânicos e moinhos de bolas operando em taxas de cisalhamento entre 30 e 90 s^{-1} (SCHRAMM et al., 2000; STUDART et al., 2006). Apesar dos elevados valores de viscosidade aparente, essa suspensão pode ser preparada adequadamente em equipamentos de mistura normal, no entanto, deverá ser conformada por métodos de baixa taxa de cisalhamento, tais como, aplicação com espátula ou vibração.

Figura 19: Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento para suspensões aquosas contendo 22,5% vol. de ACG e 67,5% vol. de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (fino, médio e grosso).

4.4 Alumina hidratável como ligante hidráulico para cerâmicas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$

4.4.1 Estruturas verdes e secas

O uso de ligantes hidráulicos, como a alumina hidratável, em suspensões cerâmicas, faz com que sua consolidação ocorra ainda em presença de água (HONGO et al., 1988; ANANTHAKUMAR et al., 2001). Devido a isso, para uma suspensão de alumina calcinada e alumina hidratável, a estrutura formada após secagem tem partículas pouco empacotadas de alumina calcinada, rodeadas por partículas de boemita e baierita formadas da dissolução e cristalização da alumina hidratável (Fig. 20 a-b) (MISTA et al., 1999). Como todas as composições foram preparadas a partir de suspensões com o mesmo teor volumétrico de sólidos de 50 %, é razoável esperar níveis de porosidade total dessa ordem para todas as composições, entretanto, as amostras apresentaram porosidade um pouco abaixo. Observou-se também que quanto maior a concentração de alumina hidratável, menores são os níveis de porosidade total e maiores os valores de módulo elástico (E) (Fig. 21a-b). Isso pode ser explicado porque durante as reações de hidroxilação do ligante hidráulico foram formadas partículas de hidratos com menores tamanhos médios em relação à matriz de alumina calcinada, o que possibilitou melhor empacotamento. Além disso, esses hidratos preencheram os poros e canais permeáveis da estrutura e reduziram os defeitos superficiais, o que levou a uma diminuição nos níveis de porosidade total e aumentou a rigidez (CARDOSO et al., 2004; SALOMÃO et al., 2011).

Figura 20: Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras verdes e secas (120 °C). a) ACF e b) ACG, contendo 20 % vol. de AH.

Figura 21: a) Porosidade total geométrica (PTG) e b) Módulo elástico (E) das amostras verdes e secas com diferentes teores de alumina hidratável.

Na Figura 20 observa-se que o diâmetro médio das partículas de alumina calcinada influenciou o processo de hidratação e cristalização da alumina hidratável, dando origem a hidratos com tamanhos médios e morfologias diferentes. Para o

sistema ACF, os hidratos formados são menores, levemente assimétricos, com distribuição de tamanho homogêneo e encontram-se dispersos aleatoriamente, mantendo contato entre si e com as partículas de alumina calcinada (Fig. 20a). No sistema ACG, por outro lado, os hidratos precipitaram formando uma camada espessa contínua ao redor das partículas de alumina calcinada (Fig. 20b). Essas diferenças de morfologia provavelmente influenciaram a qualidade das ligações entre as partículas e contribuíram para as variações observadas nos níveis de rigidez (Fig. 21b).

4.4.2 Estruturas tratadas termicamente

Os tratamentos térmicos de 300 °C a 900 °C elevaram os níveis de porosidade total ao mesmo tempo em que o módulo elástico diminuiu, sendo esses efeitos fortemente influenciados pelo teor de ligante hidráulico (Fig. 22 a-d). O aumento nos níveis de porosidade total nesse intervalo de temperatura pode ser justificado pelas transformações de fases que ocorreram nas fases hidratadas do ligante hidráulico. Essas transformações são acompanhadas de uma pequena perda de massa e aumento nos defeitos superficiais e mesoporosidade das partículas (CARDOSO et al., 2004). Em relação ao módulo elástico, efeitos distintos foram observados para as composições com ACF e ACG. Nas amostras com alumina fina, o alto teor de alumina hidratável (40 % vol.) na composição levou a uma perda de resistência mecânica mais acentuada (Fig. 22b). Primeiro devido aos maiores níveis de PT e também porque o excesso de hidratos com menores tamanhos médios de partículas atrapalhou o empacotamento da estrutura. Dessa forma, quando as fases que conferiam resistência mecânica ao sistema se desidrataram, as ligações entre as partículas foram destruídas e o módulo elástico caiu abruptamente (Fig. 22b). Em contrapartida, a adição de 10 ou 20 %vol. de alumina hidratável melhorou o empacotamento de tal forma, que quando ocorreu a desidratação do ligante hidráulico, as partículas de alumina calcinada ainda tinham certo grau de ligação entre elas e isso pode ter impedido uma queda acentuada no módulo elástico durante o aquecimento. Para o sistema com ACG, efeitos distintos foram observados. Quanto maior o teor de ligante hidráulico, menor a queda no módulo elástico. Nesse caso, os hidratos formados preencheram de forma mais eficiente os espaços vazios que existiam entre as partículas de ACG e melhoram

consideravelmente o empacotamento da estrutura, permitindo menores perdas de resistência mecânica com o aquecimento (Fig. 22d).

Figura 22: a) Porosidade total geométrica e b) Módulo elástico para amostras contendo alumina fina e diferentes proporções de ligante hidráulico; c) Porosidade total e d) módulo elástico para amostras contendo alumina grossa e diferentes proporções de ligante hidráulico.

A morfologia e espessura dos hidratos formados também influenciaram as propriedades mecânicas das estruturas. Por exemplo, composições com 40 % de alumina hidratável em 900 °C apresentaram os mesmos níveis de porosidade total com valores distintos de módulo elástico (Fig. 22a-d). Para o sistema com ACF, praticamente toda fase hidratada se decompôs (Fig. 24e) e o processo de sinterização ainda estava no estágio inicial (Fig. 23a-b) e, devido a isso, as amostras apresentaram baixo nível de resistência mecânica (Fig. 22b). Ao contrário, no sistema com ACG ainda existia traços de fases hidratadas (Fig. 25e), que conferiam maior resistência mecânica ao sistema (Fig. 22d).

Acima de 900 °C, no sistema com ACF, apareceram os primeiros sinais de sinterização, as amostras apresentaram uma intensa contração volumétrica (Fig. 23a-b) e a porosidade total começou a diminuir ao mesmo tempo em que o módulo elástico aumentou (Fig. 22a-b). No outro sistema, ainda estava ocorrendo

desidratação das fases de transição, a porosidade se manteve praticamente constante e o módulo elástico continuou caindo (Fig. 22c-d). Nesse caso, somente a partir de 1100 °C apareceram os primeiros sinais de sinterização (Fig. 23c-d) e as amostras começaram a perder porosidade e ganhar resistência mecânica (Fig. 22c-d). Por fim, em 1500 °C o sistema com ACF apresentou maior contração volumétrica (Fig. 23a-b) e consequentemente menores níveis de porosidade total e maior resistência mecânica (Fig. 22a-b). Isso pode ser justificado devido a sua elevada área superficial específica que favoreceu maiores taxas de sinterização e densificação do sistema.

Figura 23: a) Variação dimensional térmica e b) Taxa de variação dimensional térmica das amostras contendo ACF e diferentes proporções de alumina hidratável; c) Variação dimensional térmica e d) Taxa de variação dimensional das amostras contendo ACG e diferentes proporções de alumina hidratável.

Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo 80 %vol. de alumina fina e 20 %vol. de alumina hidratável no estado verde/seco e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (300-1500 °C).

Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura das amostras contendo 80 %vol. de alumina grossa e 20 %vol. de alumina hidratável no estado verde/seco e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (300-1500 °C).

4.4.3 Conclusões Parciais

A adição de diferentes proporções de alumina hidratável (ρ - Al_2O_3) a uma matriz de alumina calcinada fina ou grossa permitiu avaliar sua influência na porosidade total e módulo elástico das estruturas formadas no estado verde ou após diferentes tratamentos térmicos (300-1500 °C). De forma geral, quanto maior a concentração de alumina hidratável no sistema, maiores níveis de porosidade total e contração volumétrica são observados com o aumento da temperatura. Esses efeitos estão relacionados com as transformações de fases que são acompanhadas de uma intensa perda de massa e consequente geração de mesoporos e defeitos nas superfícies das partículas. Assim, dependendo da concentração de ligante hidráulico no sistema ele pode atuar também como agente porogênico.

Quando se compara sistemas contendo matriz com diferentes tamanhos médios de partículas, efeitos distintos podem ser observados para módulo elástico (E). Para o sistema com alumina fina, a queda do módulo elástico com o aumento da temperatura é mais abrupta para maiores teores de alumina hidratável, já no sistema com alumina grossa, esse efeito é contrário. O tamanho médio das partículas da matriz também influencia a morfologia dos hidratos formados.

Esse estudo foi importante para definir o teor adequado de ligante hidráulico na preparação das suspensões cerâmicas. Uma quantidade excessiva de ligante hidráulico pode levar a uma queda acentuada nas propriedades mecânicas durante o aquecimento, podendo ocasionar o desmoronamento da estrutura. Os resultados demonstram que o ideal seria usar uma menor quantidade de ligante hidráulico para sistemas contendo ACF e maiores quantidades em sistemas com ACG.

4.5 Caracterização das estruturas porosas no sistema AC/HA/AH.

4.5.1 Sistema AC (fina e grossa) / HAF / AH

Nesta seção estudou-se o efeito do tamanho médio das partículas da matriz de alumina calcinada na porosidade total, resistência mecânica e evolução microestrutural das cerâmicas contendo diferentes proporções de hidróxido de alumínio fino no estado verde e tratadas termicamente de 1100 a 1500 °C.

4.5.1.1 Amostras verdes e secas

A Figura 26 apresenta a porosidade total (PT), módulo elástico (E) e a tensão de ruptura (TR) das amostras verdes e secas (120 °C) nos sistemas contendo alumina calcinada fina e grossa com diferentes proporções de hidróxido de alumínio fino. Observa-se que a adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ promoveu comportamentos distintos nessas propriedades. Como mencionado na seção 4.4, estruturas ligadas por meio de alumina hidratável consolidam ainda na presença de água e geralmente apresentam altos níveis de porosidade após a secagem devido às falhas de empacotamento. Como todas as composições foram preparadas a partir de suspensões com um mesmo teor volumétrico de sólidos de 50 %, esse fato explica os níveis semelhantes de porosidade total dessa ordem para todas as composições. Além disso, a presença de bolhas de ar introduzida durante a preparação das suspensões foi significativamente reduzida, já que as moldagens foram realizadas sob vibração e com adição de antiespumante.

Como esperado, as microestruturas das amostras verdes foram compostas por aglomerados de partículas pouco empacotadas de alumina calcinada (fina ou grossa) e hidróxido de alumínio fino (Figs. 27 e 28), rodeadas por partículas ainda mais finas de boemita, originadas por meio da hidratação do ligante hidráulico. Um ponto importante a ser destacado neste estudo é que, com a utilização de amostras verdes com níveis de porosidade semelhantes, as variações de porosidade observadas após os tratamentos térmicos podem ser diretamente atribuídas aos fenômenos associados à decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ e sinterização das partículas.

Em relação ao módulo elástico (E) e a tensão de ruptura (σ_R) (Fig. 26b e d), os dois sistemas apresentaram uma queda acentuada com a adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que

não pôde ser associada a variações significativas de porosidade total. Observa-se também que os valores de módulo elástico são maiores para o sistema com alumina fina, enquanto os de tensão de ruptura praticamente não variaram. Dois efeitos podem explicar esse comportamento. 1) O módulo elástico de um compósito é afetado pelos valores dos módulos de seus constituintes. Assim, a substituição de alumina calcinada ($E_{\text{Teórico}} \sim 350\text{-}400$ GPa) pelo hidróxido de alumínio que, neste caso, é um aglomerado fraco de cristais, naturalmente levaria a uma redução na rigidez da estrutura. 2) O processo pelo qual a alumina hidratável consolida suspensões cerâmicas está baseado na geração e cristalização de um gel a base de boehmita (AlOOH) que reduz a porosidade da estrutura e restringe a mobilidade das partículas. Assim, composições com partículas de maior área superficial específica (como as aluminas finas) apresentariam maior ganho de resistência mecânica.

Figura 26: Porosidade total geométrica e propriedades mecânicas (E e σ_r) das amostras verdes/secas nos sistemas contendo alumina calcinada fina ou grossa com diferentes teores de $\alpha\text{-Al(OH)}_3$.

Figura 27: Microscopia eletrônica de varreduras das amostras verdes contendo alumina fina e diferentes proporções de Al(OH)_3 fino. a) 0,0% vol., b) 22,5% vol., c) 45% e d) 67,5% vol.

Figura 28: Microscopia eletrônica de varredura das amostras verdes contendo alumina grossa e diferentes proporções de Al(OH)_3 fino. a) 0,0% vol., b) 22,5% vol., c) 45% e d) 67,5% vol.

4.5.1.2 Amostras tratadas termicamente

A Figura 29 apresenta os resultados da dilatometria para os sistemas contendo alumina calcinada (fina ou grossa) com diferentes proporções de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fino. Durante o aquecimento inicial (200-350 °C) todas as amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentaram uma retração dimensional significativa (Fig. 29 b e d). Nesta faixa de temperatura, a desidroxilação e o aumento de densidade do $\text{Al}(\text{OH})_3$ foram responsáveis pela contração volumétrica das amostras, já acima de 1000 °C essa variação dimensional ocorreu devido à elevada reatividade e área superficial das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formadas a partir das fases de transição que favoreceram a densificação do sistema. Verificou-se também que quanto maior a proporção de $\text{Al}(\text{OH})_3$ no sistema mais intensa se tornou a retração linear (Fig. 29a e c) e a taxa de sinterização (Fig. 29b e d). Esses efeitos foram mais intensos no sistema contendo alumina fina, já que suas partículas são mais reativas e tem forte tendência a sinterizar com as partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ recém decomposto.

Figura 29: Dilatometria: a e b) Variação dimensional térmica e taxa de variação dimensional para o sistema com alumina fina e c e d) Variação dimensional térmica e taxa de variação dimensional para o sistema com alumina grossa.

A Figura 30 mostra os efeitos da adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ na porosidade total (PT) e módulo elástico (E) das estruturas contendo alumina calcinada (fina ou grossa) e diferentes proporções de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sinterizadas em diferentes temperaturas (1100 °C, 1300 °C e 1500 °C). Nesse caso, os ensaios de tensão de ruptura não foram realizados porque algumas amostras apresentaram tensão de ruptura muito elevada, impossibilitando que fossem testadas no mesmo equipamento e nas mesmas condições.

Com o aquecimento até 1100 °C, todas as composições contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentaram um aumento de porosidade total em relação às amostras verdes (Fig. 30a e c). Este fato foi associado à desidroxilação do $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ e à formação das aluminas de transição com alta concentração de defeitos (trincas e mesoporos) localizados em suas superfícies. Esses efeitos explicam ainda porque quanto maior a quantidade de $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ no sistema, maior a porosidade total obtida. Em relação ao módulo elástico, efeitos distintos foram observados para os dois sistemas. No sistema contendo ACF, as composições com 0,0% e 22,5 % de $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentaram ganho de resistência mecânica em relação às amostras verdes devido ao início da sinterização das partículas. Por outro lado, amostras com 45% e 67,5 %vol. de $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentaram um menor valor de módulo elástico. No primeiro caso, o ganho de resistência mecânica foi devido aos menores níveis de porosidade alcançados que favoreceu uma sinterização em menor temperatura. No segundo, o aumento da porosidade foi excessivamente alto, o que retardou o início da sinterização e ganho de resistência mecânica (YOSHIMURA et al., 2005). Para o sistema com alumina grossa todas as composições apresentaram queda de resistência mecânica em relação às amostras verdes. Nesse caso, as partículas de alumina calcinada grossa possuem menores áreas superficiais específicas e menores reatividades, portanto, até essa temperatura, mecanismos de sinterização estão em seus estágios iniciais, com pouca formação de pescoços entre as partículas, além disso, os hidratos que conferiam resistência mecânica nas amostras verdes e secas já passaram pelo processo de decomposição.

Acima de 1100 °C, mudanças nesse comportamento podem ser observadas. Para um mesmo teor de $\text{Al}(\text{OH})_3$, a redução da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização está associada à sinterização da matriz e ao desaparecimento das trincas e mesoporos localizados nas superfícies das partículas, o que proporciona maiores valores de módulo elástico (Fig.30b-d). Verificou-se

também que quanto maior a proporção de $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ no sistema mais intensa a taxa de sinterização e densificação da estrutura (Fig. 29a-d). Esses efeitos estão relacionados com a elevada área superficial e reatividade das partículas de alumina formadas da decomposição do $\alpha\text{-Al(OH)}_3$. No sistema com alumina calcinada fina esses efeitos foram muito mais intensos devido à presença de partículas mais reativas e com forte tendência à sinterização.

Figura 30: Porosidade total geométrica (PTG) e Módulo elástico (E) das amostras contendo diferentes proporções de Al(OH)_3 verde e tratado termicamente de 1100 °C a 1500 °C.

As Figuras 31a-m e 32a-m apresentam, respectivamente, as microestruturas das cerâmicas com diferentes proporções de Al(OH)_3 formadas após a sinterização de 1100 a 1500 °C para o sistema com ACF e ACG. Em 1100 °C, os dois sistemas apresentaram uma mudança de microestrutura de um compacto poroso de partículas relativamente densas, composto principalmente por partículas de alumina calcinada da matriz (Figs. 31a e 32a) para um compacto ainda mais poroso, composto de partículas de alumina calcinada rodeadas por uma grande quantidade de partículas de Al(OH)_3 recém decomposta (Figs. 31b e d e 32b e d). Os altos

níveis de porosidade total (Fig. 30a e c) desenvolvidos até 1100 °C para todas as composições contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ podem ser explicados através de dois aspectos dessas microestruturas: 1) A alta porosidade inicial formada entre as partículas (devido à pouca compactação) dificultou a densificação e 2) Após a intensa perda de massa que acompanha a desidroxilação do $\text{Al}(\text{OH})_3$, as partículas de alumina de transição com grandes concentrações de trincas e mesoporos foram formadas. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 1300 °C, efeitos distintos foram observados para os dois sistemas. No sistema com ACF houve grande perda de porosidade total enquanto no sistema com ACG a porosidade se manteve praticamente constante (Fig. 30a e c). As imagens de MEV do sistema com ACF (Fig. 31f-h) demonstram que nessa temperatura as partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ descompostas praticamente não apresentam mais mesoporos e trincas superficiais, diferentemente do sistema com ACG (Fig 32f-h). Isso sugere que o tamanho médio das partículas de alumina calcinada da matriz pode ter influenciado no processo de transformação de fases das aluminas de transição.

Em 1500 °C, todas as amostras tornaram-se mais densas e resistentes (Fig. 30a-d), sendo esses efeitos mais intensos no sistema com ACF. As imagens de MEV do sistema com ACF (Fig 31i-m) demonstram que houve intensa densificação e crescimento de grão, que corroboram com os resultados da Figura 30a. No outro sistema, as partículas de alumina de transição com alta concentração de defeitos deram origem a pequenas partículas arredondadas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig 32j-m) que tem forte tendência de sinterizar com a matriz de alumina calcinada, entretanto a densificação ocorreu com menor intensidade.

Para compreender o impacto da microestrutura no desenvolvimento das propriedades termomecânicas, os resultados de módulo elástico (Fig. 30b e d) das amostras sinterizadas foram novamente apresentados em função da porosidade total (Fig. 30a e c) na Figura 33. Nos dois sistemas, para uma mesma temperatura de sinterização, quanto maior o teor de $\text{Al}(\text{OH})_3$ maior o nível de porosidade total e menores os valores de módulo elástico. Entretanto, quando diferentes granulometrias (ACF ou ACG) e temperaturas de sinterização são consideradas, amostras com níveis de porosidade similares apresentam diferentes valores de módulo elástico. Por exemplo, considerando-se as composições: i) 22,5 %vol. de HA sinterizada em 1100 °C para o sistema com ACF e ii) 22,5 %vol. de HA sinterizada a 1300 °C para o sistema com ACG, ambos apresentaram porosidade total próximo de

55 % com valores de módulo elástico de 8,5 GPA e 4,5 GPa, respectivamente. Os mesmos valores de porosidade são justificados pela adição de quantidades iguais de agente porogênico (22,5 %vol.) e também porque os dois sistemas encontram-se nos estágios iniciais de sinterização. Devido à maior reatividade das partículas de alumina calcinada fina, o início da sinterização ocorreu em temperaturas menores e o empescoamento entre as partículas foi mais efetivo, o que possibilitou maiores valores de módulo elástico. Outro efeito importante foi observado com a variação da temperatura de sinterização para uma mesma composição. Para o sistema com ACG (22,5 %vol. de HA), amostras sinterizadas em 1100 °C e 1300 °C também apresentaram PT ~55% com módulo elástico menor em 1100 °C. A Figura 32b mostra que apesar da grande proximidade das partículas de alumina calcinada entre si e com as partículas de aluminas de transição, as conexões entre elas ainda são muito fracas, indicando que nesta temperatura a sinterização foi menos efetiva, o que justifica o menor valor de módulo elástico. Por outro lado, verifica-se na Figura 32f, que as partículas de alumina de transição estão fortemente ligadas com a matriz de alumina calcinada, indicando que em 1300 °C a sinterização foi mais efetiva aumentando consideravelmente os níveis de módulo elástico (Fig. 33).

Figura 31: MEV das cerâmicas no sistema alumina fina, sinterizadas em 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C contendo diferentes proporções de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fino.

Figura 32: MEV das cerâmicas no sistema alumina grossa, sinterizadas em 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C contendo diferentes proporções de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fino.

Figura 33: Módulo elástico apresentado em função da porosidade total para amostras contendo alumina fina ou grossa, diferentes teores de Al(OH)_3 e sinterizadas em temperaturas distintas.

4.5.1.3 Conclusões parciais

A adição de Al(OH)_3 à uma matriz de alumina calcinada (fina ou grossa) e a realização de tratamentos térmicos distintos permitiram obter estruturas com diferentes níveis de porosidade total, variação dimensional térmica e módulo elástico. De forma geral, nos dois sistemas estudados, quanto maior o teor de $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ maiores os níveis de porosidade, retração linear e redução de rigidez observados. Esse aspecto está associado à retração volumétrica que as partículas de Al(OH)_3 sofrem durante sua desidroxilação ao mesmo tempo em que a matriz de alumina calcinada se mantém estável. Em temperaturas acima de 1100 °C verificou-se que a redução de porosidade, a taxa de sinterização e o ganho de rigidez ocorreram de forma mais intensa no sistema contendo ACF e para as composições com maior teor de Al(OH)_3 . Esse comportamento está associado às partículas de alumina calcinada que possuem elevada área superficial específica e reatividade.

Esses efeitos são especialmente prejudiciais para aplicações que envolvam a exposição prologada em altas temperaturas, como no caso de indústrias siderúrgicas e de cimento. Observou-se ainda que estruturas com porosidades similares apresentam valores significativamente distintos de módulo elástico. A observação por microscopia eletrônica sugere que a interconectividade entre as partículas tenham afetado as propriedades mecânicas da estrutura.

4.5.2 Sistema ACG / HA: fino, médio ou grosso / AH

Nesta seção estudou-se o efeito do tamanho médio das partículas do agente porogênico na porosidade total, resistência mecânica e evolução microestrutural das cerâmicas contendo 22,5 %vol. de A.C.G, 67,5%vol. de H.A e 10 %vol. de AH nos estados verdes e tratadas termicamente de 1100 a 1500 °C. Essa composição foi escolhida com base nos resultados da seção 4.5.1, que mostrou ser a composição com maiores níveis de porosidade total após o tratamento térmico em 1500 °C.

4.5.2.1 Amostras verdes

A Figura 34 apresenta respectivamente a porosidade total, módulo elástico, resistência à compressão e tamanho médio de poros das estruturas verdes, contendo 22,5 % vol. de alumina grossa, 67,5% vol. de hidróxido de alumínio fino, médio ou grosso e 10% de alumina hidratável. Observou-se que as amostras contendo partículas finas ou médias de $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentaram valores muito similares de porosidade total (~50%) (Fig. 34a), módulo elástico (1 GPa) (Fig. 34b) e tensão de ruptura (0,35 MPa) (Fig. 34c), enquanto as amostras contendo partículas grossas foram menos porosas (~35%) e mais resistentes (9 GPa e 3 MPa) (Fig.34 a-c). Como discutido anteriormente na seção 4.5, este comportamento está fortemente relacionado com o teor de água inicial usado na preparação das suspensões. Como a composição contendo partículas grossas necessitou de menor quantidade de água para formar uma suspensão estável, suas partículas ficaram mais próximas, o que reduziu a porosidade e permitiu que os hidratos de alumina hidratável conferissem uma ligação mais eficiente, aumentando os níveis de resistência mecânica.

Em relação ao tamanho médio de poros, observou-se que para a composição contendo partículas grossas esse valor praticamente dobrou em relação

as composição contendo partículas finas ou médias (Fig. 34d). Esse efeito sugere que a eficiência no empacotamento das partículas pode ser reduzida mesmo com níveis de porosidade inferiores. Um efeito importante na diminuição do teor de água na preparação da suspensão e no pobre empacotamento das partículas é que torna o processo de secagem mais rápido e seguro. Como essas amostras são mais resistentes e tem menos vapor de água para ser retirado, os riscos de explosão durante o primeiro aquecimento são menores.

Figura 34: a) Porosidade total, b) Módulo elástico, c) Tensão de ruptura e d) tamanho médio de poros das amostras verdes contendo 67,5% de Hidróxido de alumínio fino, médio ou grosso.

4.5.2.2 Amostras tratadas termicamente

O tamanho médio das partículas de hidróxido de alumínio afetou fortemente o desenvolvimento das propriedades físicas e microestruturas das cerâmicas durante os tratamentos térmicos. Dois efeitos principais podem ser destacados: 1) A interação entre a matriz de alumina calcinada grossa e as partículas (finas, médias ou grossas) de hidróxido de alumínio e 2) Diferentes níveis de porosidade total nas amostras no estado verde e seco.

l) Interação entre a matriz de alumina calcinada e o agente porogênico

Durante o primeiro aquecimento (de 250 a 350 °C), todas as amostras contraíram devido à redução de volume que as partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$

experimentaram durante sua decomposição (Fig. 35a-b). Como já demonstrado na seção 4.4, essa contração volumétrica é proporcional à concentração de $\text{Al}(\text{OH})_3$ na composição. Como neste estudo a concentração de $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi fixa em 67,5 %vol. para todas as amostras, as diferenças nos níveis de contração volumétrica podem estar associadas com as variações em seus tamanhos médio. No sistema contendo partículas grossas, a contração volumétrica foi menor que aqueles com partículas finas ou médias. Uma possível explicação para esse efeito, é que esse sistema é composto por unidades grandes de $\text{Al}(\text{OH})_3$ pouco numerosas. Assim, sua influência sobre a matriz de alumina calcinada seria menor quando comparado com os sistemas contendo partículas finas ou médias de $\text{Al}(\text{OH})_3$, que são compostos por unidades menores e mais numerosas de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figura 35: Análises de dilatométrica das estruturas porosas contendo 67,5%vol. de $\text{Al}(\text{OH})_3$ com diferentes tamanhos médios de partículas.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1100 °C (Fig. 37a-c) demonstram que após a desidroxilação, as partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ desenvolveram uma microestrutura composta por trincas e mesoporos (muito similar aquelas apresentadas nas figuras (14d, 15d e 16d), ao mesmo tempo em que se observou os primeiros sinais de sinterização da matriz de alumina calcinada. Esses resultados indicaram, que até essa temperatura, a matriz de alumina calcinada e as partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ evoluíram praticamente independentes, o que justifica o aumento nos níveis de PT (Fig. 36a) e perda de resistência mecânica (Fig. 36b-c) de todas as composições em relação as amostras verdes. Nessa temperatura, todas as amostras apresentaram tamanho médio de poros muito similar (0,4 μm , Fig. 36d). Esse efeito, em combinação com as imagens de microscopia eletrônica de varredura e os resultados mostrados na figura 13c, sugerem que a maioria dos poros presentes nas estruturas estão localizados dentro das partículas de $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ decompostas.

Para as amostras sinterizadas em 1300 °C e 1500 °C, os poros tornaram-se maiores (Fig. 36d) e menos abundantes (Fig. 37d-i), o que resultou em menores níveis de porosidade total e ganho de resistência mecânica (Fig. 36a-c). As estruturas contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ grosso desenvolveram grandes agregados porosos que ficam isolados da matriz e distribuídos aleatoriamente. Nas estruturas contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ fino, as partículas originadas após sua decomposição são altamente reativas e encontram-se misturadas aleatoriamente com a matriz de alumina calcinada. Isso leva a uma intensa densificação e ganho de resistência mecânica. O sistema com partículas médias de $\text{Al}(\text{OH})_3$ desenvolveu uma microestrutura intermediária, com pontos de sinterização entre os agregados porosos e as partículas da matriz.

II) Influencia do nível de porosidade nas amostras verdes e secas

Como discutido na seção 4.4, a quantidade de água adicionada na composição para a preparação das suspensões afetou os níveis de porosidade total das amostras verdes. Como o nível de compactação inicial das partículas afeta muito a sinterização, a quantidade de água também influencia as propriedades físicas e microestrutura após os tratamentos térmicos. Para destacar esse efeito, os resultados da Figura 36a foram rearranjados (barras verticais) para mostrar o valor da porosidade total alcançada em cada temperatura de tratamento térmico (1100 °C,

1300 °C e 1500 °C) menos o valor obtido nas amostras verdes e secas (exemplo: $PT_{1500\text{ °C}} - PT_{\text{verde}}$). Dessa forma, considerou-se apenas a porosidade proveniente da decomposição térmica do hidróxido de alumínio. Os resultados revelaram que as amostras contendo $Al(OH)_3$ grosso apresentaram maiores níveis de porosidade total em todas as temperaturas e ainda perderam menos porosidade com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode ser justificado porque partículas grosseiras são pouco reativas e apresentam baixa tendência à sinterização. Esses efeitos também são responsáveis por sua menor rigidez (Fig. 36b e c), variação dimensional térmica (Fig. 35) e maiores tamanhos médios de poros (Fig. 36d)

Figura 36: a) Porosidade total geométrica, b) Resistência a compressão, c) Módulo elástico e d) Tamanho médio de poros das estruturas contendo 67,5 %vol. de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fino, médio e grosso.

Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura das estruturas porosas contendo 67,5% de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (fino, médio e grosso) e sinterizadas em 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C.

4.5.2.3 Conclusões parciais

A adição de partículas de hidróxido de alumínio com diferentes tamanhos médios (1 μm, 10 μm e 100 μm) em matriz cerâmica de alumina calcinada produziram estruturas com altos níveis de porosidade total (50-70%) e boas propriedades mecânicas. Suas propriedades físicas foram fortemente afetadas pelo tamanho médio das partículas do agente porogênico, porosidade inicial das amostras verdes e secas e temperatura de tratamento térmico. A composição contendo partículas grossas apresentou maior nível de porosidade total em 1500 °C, mais resistência à densificação e contração linear, entretanto, seu nível de resistência mecânica foi o menor. As composições contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ fino ou médio

exibiram maiores taxas de sinterização e densificação devido à elevada reatividade das partículas formadas após a decomposição térmica do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Como resultado, essas amostras apresentaram menores níveis de porosidade e melhores propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

5.0 CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados indicaram que o hidróxido de alumínio tem grande potencial na geração de poros em matrizes de alumina calcinada. A evolução das propriedades físicas e microestrutura final formada dependem de diversos fatores como teor adicionado, temperatura máxima de sinterização e da relação entre as granulometrias da matriz de alumina calcinada e do agente porogênico. Variando-se esses parâmetros, estruturas com elevada porosidade (acima de 60 %) e resistência à ruptura por compressão (acima de 10 MPa) foram obtidas.

Amostras contendo partículas finas de alumina calcinada e hidróxido de alumínio, embora apresentem poros muito pequenos e boas propriedades mecânicas em temperatura intermediárias (até 1100°C), não são adequadas para aplicações que envolvam a exposição prologada em altas temperaturas (por exemplo, isolamento térmico em indústrias siderúrgicas e de cimento). Isso porque a elevada reatividade de suas partículas tem forte tendência à sinterização, o que leva a uma diminuição considerável nos níveis de porosidade final. Por outro lado, composições contendo partículas de alumina calcinada grossa e 67,5 % de hidróxido de alumínio (fino, médio e grosso) apresentaram níveis de porosidade total, resistência mecânica e tamanho médio de poros adequados para esse tipo de aplicação. Entretanto, o sistema contendo 67,5 % de hidróxido de alumínio grosso é o mais promissor, já que além dessas características, apresenta também resistência à densificação mesmo em temperaturas elevadas.

Foi observado que a alumina hidratável, utilizada como ligante, desempenha papel de grande importância no desenvolvimento da microestrutura desses materiais, particularmente em temperaturas abaixo de 1000 °C. A utilização de 10 %vol. desse ligante na preparação das composições contendo alumina fina ou grossa foi adequado para preparar suspensões moldáveis, com resistência mecânica suficiente para não causar o rompimento da estrutura durante primeiro estágio de aquecimento (até 900 °C).

Do ponto de vista tecnológico, a substituição de partículas finas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ por partículas grossas pode promover os seguintes benefícios na produção de refratários monolíticos para possível aplicação em isolamento térmico: a) facilidade de mistura e dispersão, b) alta resistência à densificação em temperaturas elevadas e c) custo competitivo. Por outro lado, sistemas contendo partículas finas, que

apresentam melhores propriedades mecânicas, podem ser empregados em isolamento secundário (como isolante estrutural com níveis de porosidade entre 20-30 %) ou como agregados porosos leves para sistemas refratários.

6.0 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- i) Realizar experimentos de condutividade térmica para verificar o potencial das diferentes composições tratadas termicamente em 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C em isolamento térmico;
- ii) Realizar experimentos adicionais para verificar a estabilidade dos poros (quantidade e características) com a temperatura e o tempo de exposição.
- iii) Preparar composições contendo somente partículas de Al(OH)_3 fino e grosso e ligante hidráulico para verificar a evolução microestrutural desse sistema, bem como os níveis de porosidade e resistência mecânica alcançado após tratamentos térmicos em elevadas temperaturas.
- iv) Preparar as mesmas composições estudadas nesta tese por meio de prensagem uniaxial e avaliar a influência do tipo de compactação na evolução microestrutural e propriedades mecânicas das estruturas.
- v) Estudar o comportamento porogênico do hidróxido de alumínio em outras matrizes cerâmicas, como por exemplo, MgO ou hexaluminato de cálcio.

7.0 REFERÊNCIAS

AN, L.; et al. (1996). Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 0, p. 3223-3229.

ANANTHAKUMAR, S.; et al. (2001). Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder. **Ceramics International**, v. 27, n. 1, p. 231-237.

ASMANI, M.; et al. (2001). Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p. 1081-1086.

BAI, J. (2010). Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α - Al_2O_3 . **Ceramics International**, v. 36, n. 0, p. 673-678.

BANERJEE, S.; et al. (1998). Recent developments in monolithic refractories. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 77, n. 10, p. 59-64.

BAYLEY, J.T.; et al. (1968). Sintered spinel ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 1025-1029.

BHATTACHARYA, I.N.; et al. (2004). Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 33, n. 4, p. 211-219.

BRAULIO, M.A.L.; (2009). From macro to nanomagnesia: designing the in situ spinel expansion. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 91, v. 9, p. 3090-3093.

BROWN J.F., et al. (1953). The thermal decomposition of the aluminotrihydrate gibbsite, **Journal of the Chemistry Society**. v. 0, n.0, p. 84-88.

BURTIN, P.; et al. (1987). Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: kinetic model and interpretation, **Applied Catalysis**, v.34, n. 1-2, p. 239-254.

CARDOSO, F. A.; et al. (2004). Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 5, p. 797-802.

CARDOSO, F. A.; et al. (2004). Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 5, p. 797-802.

CARDOSO, F. A.; et al. (2004). Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2073-2078.

CARLOS, M.O.; et al. (2005). Cerâmicas porosas obtidas por heterocoagulação. **Cerâmica**, v. 318, n. 51, p. 78-84.

COONEY, F.; et al. (1991). Bayerite, nordstrandite, gibbsite, brucite, and pseudoboehmite in discharged caustic waste from campbell island, southwest pacific. **Clays and Clay Minerals**, v. 39, n. 1, p. 103-107.

CORONAS, J.; et al. (1994). Methane oxidative coupling using porous ceramic membrane reactors. **Chemistry Engineer Society**, v. 49, n. 12, p. 2005-2013.

DENG, Z. Y.; et al. (2001a). Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, p. 2638-44.

DENG, Z. Y.; et al. (2001b). High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 485-491.

GALLO, J.B. *Fisico-quimica de superficies e a estabilidade de suspensões aquosas de alumina alfa*. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia de Materiais – Ufscar, 2003.

GAN, B. K.; et al. (2009a). 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**, v. 42, n. 4, p. 697-705.

GITZEN, W.H., et al. Alumina as Ceramic Material, **The American Ceramic Society**, Westerville, 1970.

GONZENBACK, U.T.; et al. (2007a). Processing of particle-stabilized wet foams into porous ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3407-3414.

GONZENBACK, U.T.; et al. (2007b). Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p.16-22.

GOODBOY, K.P., et al. (1990). **Production processes, properties, and applications for activated and catalytic aluminas**, in: L.D. Hart (Ed.), **Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook**, The American Ceramic Society, Westerville, p. 93-108.

HAMMEL, E. C.; et al. (2014). I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351-15370.

HART, L.D. **Alumina chemicals: Science and technology handbook**. Editora: The American Ceramic Society, ano 1990.

HONGO, Y (1988). ρ - alumina bonded castable refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 9, n.1, p.35-38,

INNOCENTINI, M. D. M., et al. (2001). Permeability of high alumina refractory castables based on various hydraulic binders, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 0, p. 1517-1521.

ISMAGILOV, Z.R.; et al. (1997). Porous alumina as a support for catalysts and membranes. Preparation and study. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 60, n. 2, p. 225-231.

JO, Y.M.; et al. (1997). Characterization of ceramic composite membrane filters for hot gas cleaning. **Power Technololy**, v. 9, n. , p. 55-62.

JOHN, D.L. **Química inorgânica: Não tão concisa**. Editora: Edgard Blucher, ano 1999.

KELLY, A., et al (2006). Why engineer porous materials? **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 364, n. 0, p. 5-14.

KINGERY, W. D.; et al. **Introduction to ceramics**. 2^a ed. New York: Wiley Interscience, 1976. p. 788-1016.

KWON, S.; et al. (2000). Sintering of mixtures of seeded boehmite and ultrafinealpha-alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 1, p. 82-88.

LANGE, F. F.; (1984). Sinterability of Agglomerated Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 2, p. 83-89.

LANGE, F. F.; (1989). Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 1, p. 3-15.

LEVIN, I.; et al .(1997). Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. **Acta Materials**, v. 45, n. 9, p. 3659-3669.

LEVIN, I.; et al. (1998). Metastable polymorphs: crystal structures and transition sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 1995-2012.

LI, S.; et al. (2007). Effects of composition and temperature on porosity and pore size distribution of porous ceramics prepared from $\text{Al}(\text{OH})_3$ and kaolinite gangue.

Ceramics International, v. 33, n. 4, p. 551-556.

LI, S.; et al. (2008). Processing and microstructure characterization of porous corundum-spinel ceramics prepared by in situ decomposition pore-forming technique.

Ceramics International, v. 34, n. 5, p. 1241-1246.

LIU, Y.F.; et al. (2001). Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting. **Ceramics international**, v. 27, n. 1, p. 1-7.

LYCKFELDT, O.; et al. (1998). Processing of porous ceramics by starch consolidation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 2, p.131-140.

MA, W. P.; et al. (1999). Mechanisms of reaction of hydratable aluminas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 453-456.

MA, W.; et al. (1999). Mechanisms of Reaction of Hydratable Aluminas. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 453-56.

MISTA, W.; et al. (1999). Rehydration of transition aluminas obtained by flashcalcination of gibbsite. **Thermochimistry Acta**, v. 331, n. 1, p. 67-72.

MUSSELMAN, L.L.; et al. (1990). **Production processes, properties, and applications foraluminum-containing hydroxides**, in: L.D. Hart (Ed.), **Alumina Chemicals:Science and Technology Handbook**, The American Ceramic Society,Westerville, p. 75-92.

OLIVEIRA, I. R.; et al. (2007). Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 20-28.

ORTEGA, F. S.; et al. (1997a). Aspectos da Reologia e Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte I: Fundamentos. **Cerâmica**, v. 43, n. 279, p. 5-10.

ORTEGA, F. S.; et al. (1997b). Aspectos da Reologia e Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte II: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica. **Cerâmica**, v. 43, n. 280, p. 77-83.

OSTROWSKI, T.; et al. (1999). Evolution of Mechanical properties of porous alumina during free sintering and hot pressing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n.11, p. 3080-3086.

PINTO, U.A.; et al. (2000). Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers with mica and aluminum trihydrate, **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, n. 0, p. 257-260.

RACHER, R.; et al. (2005). Improved workability of calcia free alumina binder Alphabond for non-cement castables. 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories, Orlando, USA.

SALOMÃO, R.; et al. (2003). Concretos refratários contendo fibras poliméricas: correlação entre a permeabilidade e o comportamento de secagem. **Cerâmica**, v. 49, n. 311, p. 158-162.

SALOMÃO, R.; et al. (2011). Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics international**, v. 37, n. 328, p. 1393-1399.

SALOMÃO, R.; et al. (2013). Macrostructures with hierarchical porosity produced from alumina–aluminum hydroxide–chitosan wet-spun fibers. **Ceramics International**, v. 39, n. 0, p. 8227-8235.

SANTOS P.S.; et al. (2000). Standard transition aluminas: electronmicroscopy studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104-114.

SCHRAMM, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry, 2nd ed., Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 2000.

SHAH, S.R.; et al. (2008). Porous Al₂O₃-Spinel based polycrystals that resist free-sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 10, p. 3451-3454.

SMITH, D.S.; et al. (2003). Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 86, n. 1, p. 105-11.

SOUSA, L. L.; et al. (2015). Development of densification-resistant castable porous structures from *in situ* mullite. **Ceramics International**, v. 41, n. 0, p. 9443-9454.

STUDART, A. R.; et al. (2006). Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789.

VAIDYA, S.D., et al. (2001). Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique. **Journal of Physics and Chemistry of solids**, v. 32, n. 0, p. 977-986.

VANCE, M. W.; et al (1995). Use of hydratable alumina binders in refractory compositions and related applications, Pittsburgh: Alcoa Industrial Chemicals, Internal Report, 47p.

VIVALDINI, D.O. Engenharia de microestrutura de cerâmicas porosas. Dissertação (mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais – Ufscar, São Carlos, 2012.

WEFERS, K.; et al (1987). **Oxides and hydroxides of aluminium**. Alcoa technical paper. n.19, Alcoa Laboratories, Pittsburgh.

YAN, W.; et al. (2011). Effect of particle size on microstructure and strength of porous spinel ceramics prepared by pore-forming *in situ* technique. **Bulletin Materials Society**, v. 34, n. 5, p. 1109-1112.

YAN. W.; et al. (2011). Effect of particle size on microstructure and strength of porous spinel ceramics prepared by pore-forming *in situ* technique. **Bulletin Materials Science**, v. 34, n. 5, p. 1109-1112.

YOSHIMURA, H. N.; et al. (2005). Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, v. 51, n. 0, p. 239-251.

ZHOU, R. S.; et al. (1991). Structure and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. **Acta Crystallography**, v.B 47, n. 1, p. 617-630.

APÊNDICES

Publicações relacionadas com a tese

Artigo I

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) 803–812

ELSEVIER

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Characterization of aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) for use as a porogenic agent in castable ceramics

Adriane D.V. Souza^a, Cezar C. Arruda^a, Leandro Fernandes^a, Maria L.P. Antunes^b,
Pedro K. Kiyohara^c, Rafael Salomão^{a,*}

^a Materials Engineering Department, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13566-590 São Carlos, SP, Brazil

^b Environmental Engineering Department, UNESP – Universidade Estadual Paulista, Avenida Três de Março 511, Sorocaba, SP, Brazil

^c General Physics Department, Physics Institute, University of São Paulo, Rua do Matão, Travessa R, 187 Cidade Universitária, CP 66318 São Paulo, SP, Brazil

Received 19 July 2014; received in revised form 4 September 2014; accepted 7 September 2014

Available online 26 September 2014

Abstract

Porous structures based on aluminum oxide-hydroxide ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$) show high refractoriness. Regarding their use as thermal insulators, the preparation of aqueous castable suspensions requires suitable conditions to produce stable co-dispersions and a deeper knowledge on their porogenic-sintering behaviors. This study reports on the characterization of a commercial grade of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and several transition phases of Al_2O_3 (attained through the calcination of $\text{Al}(\text{OH})_3$) aiming at their use as porogenic agents for castable porous ceramics. X-ray diffraction, thermogravimetry, Helium pycnometer method, specific surface area and electron microscopy were used. The dispersion and rheology of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 were investigated with pH variations and dispersants. Aluminum oxide and hydroxide particles showed high compatibility in aqueous medium and favored the preparation of suspensions. As porogenic agents, the transition phases showed a large quantity of meso-macro pores and a huge variation in the specific surface area, which highlight their potential to produce high refractoriness porous structures.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Aluminum hydroxide; Aluminum oxide; Transition phases; Dispersion; Rheology

Artigo II

+Model
JECs-9965; No. of Pages 12

ARTICLE IN PRESS

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society xxx (2015) xxx–xxx

ECSRS

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc Al_2O_3 – $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Based castable porous structures

A.D.V. Souza, L.L. Sousa, L. Fernandes, P.H.L. Cardoso, Rafael Salomão*

Materials Engineering Department, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

Received 6 August 2014; received in revised form 26 December 2014; accepted 2 January 2015

Abstract

Porous structures attained on the Al_2O_3 – $\text{Al}(\text{OH})_3$ system present great technological appeal due to their high refractoriness, chemical resistance, compatibility with biological tissues and competitive costs. Due to these features, they can be used in many applications such as thermal insulation, hot gas filtration and catalyst support. This study presents a novel route to produce large parts of this kind of structure based on castable aqueous suspensions of calcined alumina (α - Al_2O_3), aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and hydratable alumina (γ - Al_2O_3). After determination of the most favorable condition for dispersion, suspensions containing different proportions of calcined alumina, $\text{Al}(\text{OH})_3$ and hydratable alumina were cast and fired. Structures' sintering behavior was followed by dilatometry and porosity, pore size, mechanical strength, and elastic modulus measurements. Microstructure evolution was assessed using scanning electron microscopy. Varying the firing temperatures, several levels of total porosity were attained as well as a wide range of mechanical strength, rigidity and pore configuration.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Porous structures; Castables; $\text{Al}(\text{OH})_3$; Al_2O_3 ; Refractoriness

Artigo III

G Model
JECs-10374; No. of Pages 13

ARTICLE IN PRESS

Journal of the European Ceramic Society xxx (2015) xxx–xxx

Contents lists available at www.sciencedirect.com

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Evaluation of the porogenic behavior of aluminum hydroxide particles of different size distributions in castable high-alumina structures

Adriane D.V. Souza, Rafael Salomão*

Materials Engineering Department, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense 400, São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 September 2015

Received in revised form

14 November 2015

Accepted 18 November 2015

Available online xxx

Keywords:

Aluminum hydroxide

Aluminum oxide

Porous structures

Castable

Pore generator

ABSTRACT

The combination of Al_2O_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ produces high refractoriness porous structures. The evolution of these ceramics during the first heating is a competition between pore generation by $\text{Al}(\text{OH})_3$ dehydroxylation, and densification by sintering. Previous studies have reported the size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles affect both events. In this study, we evaluate the porogenic behavior of three grades of $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) of different average particle sizes (0.9, 10 and, 107 μm). The particles were thermally treated (300–1500 °C) for the investigation of changes in their physical properties and microstructures. Amounts of 67.5 vol% of each grade were added to aqueous castable alumina suspensions. After rheological tests and casting, the sintered samples (1100–1500 °C) were tested for porosity, pore size, and strength and examined by electron microscopy. The particles of the three grades exhibited similar evolution during thermal treatment. When they were added to the alumina matrix, structures of different porosity and strength were obtained.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Artigo I

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Ceramics International 41 (2015) 9443–9454

CERAMICS
INTERNATIONALwww.elsevier.com/locate/ceramintDevelopment of densification-resistant castable porous structures
from *in situ* mullite

Lucíola L. Sousa, Adriane D.V. Souza, Leandro Fernandes, Vera L. Arantes, Rafael Salomão*

Materials Engineering Department, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, Avenida Trabalhador São-carlense 400, São Carlos, SP, Brazil

Received 16 March 2015; received in revised form 30 March 2015; accepted 31 March 2015

Available online 11 April 2015

Abstract

Ceramic porous structures are technologically important materials for several high-temperature applications. Many recent studies have aimed at increasing their temperature of use and refractoriness, preserving their pores characteristics (content, shape, and permeability) and creating different forming and placing techniques. The present manuscript reports on the development of highly porous castable structures based on mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) formed *in situ* from calcined and hydratable alumina, aluminum hydroxide and amorphous silica. The evolution of their physical properties and microstructure during thermal treatment was evaluated by mechanical (compression strength and elastic modulus) and dilatometric tests, porosity measurements, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results indicate the mullite's intrinsic difficulty for densification (which is a detrimental effect in the production of dense parts) can be a powerful mechanism to prevent porosity loss at high temperatures.

© 2015 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: Porous ceramics; *In situ* mullite; Castable; Aluminum hydroxide; Amorphous silica

Artigo II

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Ceramics International 40 (2014) 14809–14815

CERAMICS
INTERNATIONALwww.elsevier.com/locate/ceramint

Novel insights into MgO hydroxylation: Effects of testing temperature, samples' volume and solid load

Rafael Salomão*, Cezar C. Arruda, Adriane D.V. Souza, Leandro Fernandes

Materials Engineering Department, São Carlos School of Engineering, Avenida Trabalhador São-carlense 400, São Carlos, Brazil

Received 2 June 2014; accepted 12 June 2014

Available online 20 June 2014

Abstract

Magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ or brucite) can be formed from the hydroxylation of magnesium oxide (MgO or magnesia). Depending on the application aimed, this reaction must either occur rapidly and in a controlled and efficient way (as in the production of anti-flame additives for polymer composites) or be avoided (as in magnesia-containing refractory bricks). Many studies have investigated the physical–chemical parameters of the magnesia particle that affect this reaction, namely: average particle and crystallite size, sintering degree, impurities, specific surface area and additives. An effect that has not been completely understood is the self-catalytic heat release that occurs during the reaction. It can significantly affect the hydroxylation test results and lead to inconsistent conclusions. In this study, the effects of heat release in magnesia hydration are investigated by temperature monitoring and thermogravimetry. Three main variables directly hamper the heat withdrawal and increase the samples' inner temperature: the nominal time–temperature conditions of the test, the volume of the samples and their solid load.

© 2014 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: Magnesium oxide; Hydroxylation; Temperature; Volume; Solid load

Artigo III

INTERCERAM – REFRACTORIES MANUAL II/2015
-- Licensed for Expert Fachmedien GmbH

REFRACTORIES

193

REVIEW PAPERS

R. Salomão*, A.D.V. Souza*, P.H.L. Cardoso*

A Comparison of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as Inorganic Porogenic Agents for Alumina

ABSTRACT

Castable porous ceramics combine the high refractoriness of ceramics, the useful characteristics of porous materials and the straightforward installation of castable systems. In this study, particles of aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) of similar average size were added separately to an alumina castable (up to 67 vol.-%). During thermal treatment (1100–1500 °C), variations occurred in their porosity levels, mechanical properties, phase composition and microstructure. These were related to physical-chemical changes and Al_2O_3 - MgO solid-state reactions. Both systems have potential to be technologically useful. AH-based structures showed intermediate levels of porosity (around 60 %) and higher compression strength (above 10 MPa), which enable them to be employed as sintered lightweight aggregates for refractory insulating mortars. The MH-based castables, on the other hand, exhibited higher porosity levels (above 60 %) and excellent dimensional stability. They can therefore be used as primary thermal insulators for long-life services at steelmaking, cement production and petrochemical plants.

KEYWORDS

porous ceramics,
alumina, aluminium
hydroxide, magnesium
hydroxide, spinel
INTERCERAM 64 (2015) [4-5]