UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAFAEL SALOMÃO

Nova rota de síntese de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a partir de suspensões aquosas de MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$ e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas

São Carlos
2012

Rafael Salomão

Nova rota de síntese de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a partir de suspensões aquosas de MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$ e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas

Tese apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo para
Obtenção do Título de Livre-Docente

Área do Conhecimento: Engenharia e Ciência dos Materiais

São Carlos
2012

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S171n Salomão, Rafael
 Nova rota de síntese de hidrotalcita
 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)4\text{H}_2\text{O}$) a partir de suspensões aquosas de
 MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$ e sua utilização em cerâmicas porosas para
 isolamento térmico em altas temperaturas / Rafael
 Salomão. -- São Carlos, 2012.

 Tese (Livre-Docência- Engenharia e Ciência dos
 Materiais) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
 Universidade de São Paulo, 2012.

 1. Hidrotalcita. 2. Cerâmicas porosas. 3. Óxido de
 magnésio. 4. Hidróxido de alumínio. I. Título.

Dedicatória

À família Fernandes Salomão

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) pela infraestrutura e disponibilidade de tempo e recursos técnicos e administrativos para a realização deste Projeto.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq, Processos 472046/2008-0; 577221/2008-6; 306325/2008-0; 306036/2011-8; 470981/2011-3), Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processos 2004/14655-0; 2010/19274-5), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo (PRP-USP) pelos recursos financeiros e bolsas.

Aos colegas docentes e técnico-administrativos do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos, em especial: os ceramistas Prof^a. Dra. Vera L. Arantes e Prof. Dr. Eduardo B. Ferreira.

Às empresas Almatís (Brasil e EUA), Alcoa Alumínio (Brasil) e Magnesita Refratários S.A. (Brasil) pela generosa doação das matérias primas utilizadas.

À Universidade Federal do ABC: Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS) e Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados (PPG-NaMA), onde este Projeto teve seu início.

Às orientadas e orientados de pós-graduação (Mitzi H. Wakamatsu, MSc.; Jamile Brandi, MSc.; Luciana M. Milena, MSc.; Adriane D.V. de Souza, MSc.; Cezar A. Carvalho, Leandro Fernandes) e graduação (Maria Anita Negretti; Patrícia F. Cruvinel; Katarine O. Guimarães; Rafael A. Regattieri; Pedro Henrique Cardoso; Isadora Dias) cujo trabalho e dedicação tanto contribuíram para esse Projeto.

Em especial:

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos), ex-professor, ex-orientador, ex-supervisor, colega e mentor, pelas incansáveis horas de discussão e filosofia.

A minha esposa, musa e inspiração diária, Patrícia.

EPÍGAFRE

*When the ebbing tide retreats
Along the rocky shoreline
It leaves a trail of tidal pools
In a short-lived galaxy
Each microcosmic planet
A complete society*

*A simple kind mirror
To reflect upon our own
All the busy little creatures
Chasing out their destinies
Living in their pools
They soon forget about the sea*

(N. Peart, "Natural Science", *Permanent Waves*, 1979)

RESUMO

SALOMÃO, R. Nova rota de síntese de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a partir de suspensões aquosas de MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$ e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas. 2012, 74 p., Tese (Livro-Docência), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Cerâmicas porosas são comumente utilizadas como isolantes térmicos graças à vantajosa combinação da elevada refratariedade e inércia química das cerâmicas com a baixa condutividade térmica da fase porosa. A ampliação de seu uso em ambientes que envolvam a exposição prolongada a altas temperaturas (acima de 1200°C durante vários meses, como no caso de aplicações nas indústrias siderúrgicas e de cimento) ainda esbarra na baixa resistência termomecânica e na perda da capacidade de isolamento térmico causadas pelos fenômenos de densificação que se intensificam acima de 1100°C . A combinação de óxido de alumínio (Al_2O_3) com geradores de poros à base de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) pode resultar em estruturas de elevada porosidade (acima de 50 %) mesmo em temperaturas elevadas ($> 1100^\circ\text{C}$). Esse efeito está associado à reação expansiva de formação de espinélio (MgAl_2O_4) e à sua dificuldade intrínseca em densificar. Assim, a grande vantagem desse sistema é que o mesmo composto responsável pela geração de grande quantidade de poros também contém em sua composição química os elementos necessários para preservá-los durante a sinterização. Além disso, devido às similaridades físico-químicas com o óxido de alumínio, suspensões cerâmicas estáveis podem ser preparadas pelos métodos convencionais. A hidrotalcita é um composto sintético, geralmente obtido por métodos de coprecipitação a partir de sais solúveis de Mg e Al. Esses métodos requerem reagentes de pureza analítica, apresentam alto custo, baixo volume de produção e a presença de cátions residuais (Na^+ e K^+) que necessita uma etapa de purificação. Considerando sua utilização em larga escala em isolantes térmicos, verifica-se a necessidade de desenvolvimento de novas rotas de síntese mais eficazes e de menor custo para esse composto. Trabalhos recentes na literatura verificaram que a hidrotalcita pode ser formada a partir da combinação de óxido de magnésio (MgO) e hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) em suspensões cerâmicas, em grandes volumes e sem necessidade de etapas posteriores de purificação, no processo chamado cohidroxilação.

Nesta Tese, foi avaliado o potencial da hidrotalcita sintetizada por meio de cohidroxilação para uso como agente porogênico em cerâmicas porosas. Foram determinadas as melhores condições para maximizar o rendimento da reação de formação da hidrotalcita, por meio de testes termogravimétricos, medida da distribuição de tamanhos de partículas, difração de raios-X e microscopia eletrônica. Em seguida, o material sintetizado foi incorporado em uma matriz de alumina densa, compactado em prensa isostática e, após sinterização, estruturas porosas foram obtidas. Verificou-se que a relação $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ nesse sistema é fundamental para manutenção das propriedades (porosidade, contração volumétrica e resistência mecânica) em altas temperaturas e que o sistema à base de hidrotalcita apresentou resultados bastante superiores à referência $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$ em relação ao nível máximo de porosidade alcançado e sua manutenção após sinterização a 1500°C .

Palavras-chave: hidrotalcita, cerâmicas porosas, óxido de magnésio, hidróxido de alumínio.

ABSTRACT

SALOMÃO, R. Novel methodology for hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) synthesis from aqueous suspensions of MgO and $\text{Al}(\text{OH})_3$ and its application in porous ceramics for high temperature thermal insulation. 2012, 74 p., Tese (Livre-Docência), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Porous ceramics are widely employed as thermal insulators due to their combination of high refractoriness, chemical inertness and low thermal conductivity. Nevertheless, two important limitations reduce their potential use in high-temperature long-term applications: their low thermomechanical strength due to the high porosity and the loss of insulation capacity that follows the densification phenomena occurring above 1100°C . The combination of Al_2O_3 and hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) based pore generators results in high porosity (above 50 %) even above 1100°C . This effect can be explained through the expansive formation of spinel (MgAl_2O_4) and its intrinsic sintering resistance. Therefore, in this system, the same compound that generates high porosity also contains in its composition the elements required to preserve it at high temperature. Besides this, because of its similarity with Al_2O_3 , it can be produce as aqueous suspensions using conventional methods.

Hydrotalcite is a synthetic compound, usually attained through coprecipitation methods, using soluble salts of Mg and Al. These methods employ high purity and costly reactants, have low output and commonly present residual contamination by Na^+ and K^+ ions. For purposes of using hydrotalcite as raw material for thermal insulation, more effective and lower costs synthesis methods are required. Recent works in literature presented a process known as *cohydroxilation* by which hydrotalcite can be formed combining MgO and $\text{Al}(\text{OH})_3$ in aqueous suspension, with large output and without needing of further purification steps.

In the present Thesis, the potential use of hydrotalcite, synthesized by cohydroxilation, as pore generator in porous ceramics was evaluated. The best conditions to maximize the outcome of the hydrotalcite formation reaction was determined using thermogravimetric tests, particle size distribution measurements, X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. Following, this material was added to a dense Al_2O_3 matrix in different proportions and compacted using isostatic pressing. After sintering, porous structures were attained. The $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio played a major rule in this system in order to preserve its properties (porosity, volumetric shrinkage and mechanical strength) at high temperatures. It was also observed that, in comparison to the Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ reference samples, those containing hydrotalcite presented high porosity specially after sintering at 1500°C .

Key-words: hydrotalcite, porous ceramics, magnesium oxide (MgO), aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

SUMÁRIO

1. Introdução e objetivos	23
2. Revisão crítica da literatura	27
2.1. Métodos de síntese de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	27
2.2. Cerâmicas macroporosas: métodos de preparação	32
2.2.1. Cerâmicas porosas no sistema Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$	37
2.2.2. Cerâmicas porosas no sistema Al_2O_3 -Hidrotalcita	38
3. Metodologia, resultados e discussões	41
3.1. Caracterização das matérias primas utilizadas	41
3.2. Cinética de hidroxilação das matérias primas isoladamente	44
3.3. Cinética de cohidroxilação	46
3.4. Caracterização das partículas de hidrotalcita obtidas	51
3.5. Efeito da concentração de sólidos da suspensão na formação da hidrotalcita	54
3.6. Utilizando as nanopartículas de hidrotalcita obtidas para obtenção de cerâmicas porosas	56
4. Considerações finais	65
5. Referências	67
6. Sobre o Autor	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da estrutura cristalina da hidrotalcita.	27
Figura 2: Etapas do processo de obtenção da hidrotalcita pelo método convencional da coprecipitação de sais solúveis.	28
Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de hidroxilação do MgO policristalino.	30
Figura 4: Representação do método da incorporação de espumógenos para produção de cerâmicas macroporosas.	33
Figura 5: Representação do método da decomposição de precursores orgânicos para produção de cerâmicas macroporosas: a) técnica convencional e b) após heterocoagulação.	35
Figura 6: Representação do método da decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados ou carbonatados para produção de cerâmicas macroporosas.	36
Figura 7: Diagrama de equilíbrio do sistema MgO-Al ₂ O ₃ .	39
Figura 8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as várias matérias primas utilizadas.	42
Figura 9: Distribuição discreta de tamanhos de partículas para as matérias primas utilizadas.	43
Figura 10: Avaliação da cinética de hidroxilação do MgO e Al ₂ O ₃ isoladamente por medida de condutividade iônica, em diferentes temperaturas.	45
Figura 11: Avaliação da cinética de hidroxilação do MgO e Al ₂ O ₃ isoladamente por termogravimetria, em diferentes temperaturas.	46
Figura 12: Grau de hidroxilação (teórico e experimental) para diversas combinações de matérias primas (após 7 dias a 50°C).	48
Figura 13: Difração de raios-X para as diferentes combinações de matérias primas.	49
Figura 14: Diagrama de Pourbaix para alumínio e magnésio metálicos [60].	50
Figura 15: Grau de hidroxilação (teórico e experimental) para diversas combinação de MgO e Al(OH) ₃ (após 7 dias).	50
Figura 16: Distribuição de tamanho de partícula para as várias matérias primas utilizadas e para a hidrotalcita produzida (60%MgO-40%Al(OH) ₃ , após 3 h a 150°C).	52
Figura 17: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a) a hidrotalcita obtida (60%MgO-40%Al(OH) ₃ , após 3 h a 150°C) por	53

cohidroxilação e b) referência analítica obtida por coprecipitação.

Figura 18: Aspecto da secção transversal da amostra 60%MgO-40%Al(OH)₃, após 3 h a 150°C. 54

Figura 19: Efeito do teor de água na suspensão de 60%MgO-40%Al(OH)₃ para formação da hidrotalcita. 55

Figura 20: Porosidade aparente (a, b), retração volumétrica total (c e d) e resistência mecânica (compressão diametral) (e e f) para cerâmicas porosas à base de Al₂O₃ e contendo diferentes teores de ou Al(OH)₃ ou da hidrotalcita sintetizada (60%MgO-40%Al(OH)₃), respectivamente. 59

Figura 21: Aspecto das amostras contendo a) diferentes teores volumétricos de hidrotalcita e b) 70 %volume de Al(OH)₃ ou hidrotalcita sintetizada. 60

Figura 22: Variação dimensional linear obtida por meio de dilatometria para as amostras contendo 30%Al₂O₃-70%Al(OH)₃ (ai) e 30%Al₂O₃-70%Hidrotalcita (bi). Os quadros internos mostram a termogravimetria do Al(OH)₃ (aai) e hidrotalcita sintetizada (bii) puros. 61

Figura 23: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras contendo a) 30%Al₂O₃-70%Hidrotalcita e b) 30%Al₂O₃-70%Al(OH)₃, ambas sinterizadas a 1500°C, por 5 horas. 62

Figura 24: Difração de raios-X para as amostras contendo 70 %volume da hidrotalcita 60%MgO-40%Al(OH)₃ após tratamentos térmicos a a) 1100°C e b) 1500°C (S = espinélio (MgAl₂O₄) e P = periclásio (MgO)). 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das matérias primas utilizadas.	43
Tabela 2: Caracterização da hidrotalcita obtida.	52

ABREVIACÕES, COMPOSTOS E SBOLOS

Al_2O_3	xido de alumínio ou alumina
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alfa-alumina ou crindon
HDL	Hidróxido duplo lamelar
$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrotalcita de magnésio e alumínio
MgAl_2O_4	Espinélio de magnésio e alumínio
MgO	xido de magnésio ou periclásio
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3, \eta\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \delta\text{-Al}_2\text{O}_3, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Diferentes fases do óxido de alumínio
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hidróxido de alumínio
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	Gibbsita
OH^-	íon hidroxila
Mg^{2+}	íon magnésio
Al^{3+}	íon alumínio
$(\text{CO}_3)^{2-}$	íon carbonato
H_2O	gua
AlCl_3	Cloreto de alumínio
MgCl_2	Cloreto de magnésio
NaHCO_3	Bicarbonato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hidróxido de magnésio ou brucita
NH_4CO_3	Hidróxido de amnio
MgCO_3	Carbonato de magnésio
ρ	Densidade (em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
H_2	Hidrognio
D_p	Diâmetro médio de poros

CaCO_3	Carbonato de cálcio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
D_{50} e D_{90}	Diâmetro médio e máximo de partículas
C_{50}	Tamanho médio de cristalino
M_{Seca}	Massa após secagem a 200°C
M_{Calc}	Massa após calcinação a 900°C
GH_{Teor}	Grau de hidroxilação teórico
GH_{Exp}	Grau de hidroxilação experimental
60%MgO-40%Al(OH) ₃	Hidrotalcita formada a partir da combinação de 60 %massa de MgO e 40 %massa de Al(OH) ₃
ΔV	Retração volumétrica total
H_i, D_i	Altura e diâmetro inicial da amostra
H_F, D_F	Altura e diâmetro final da amostra
ΔL	Variação dimensional linear
L_i	Comprimento inicial
L_F	Comprimento final
dTG	Taxa de decomposição (%massa.min ⁻¹)

1. Introdução e objetivos

Cerâmicas porosas são comumente utilizadas como isolantes térmicos graças à vantajosa combinação da elevada refratariedade e inércia química das cerâmicas com a baixa condutividade térmica da fase porosa [1]. Devido a ela e à crescente demanda por soluções que minimizem o gasto energético em processos industriais, o potencial científico e tecnológico desses materiais tem sido vastamente explorado na literatura especializada, onde diversos materiais alternativos, métodos de produção e suas caracterizações foram explorados. No entanto, a ampliação de seu uso em ambientes que envolvam a exposição prolongada a altas temperaturas (acima de 1200°C durante vários meses, como no caso de aplicações nas indústrias siderúrgicas e de cimento) ainda esbarra em duas principais limitações: a baixa resistência termomecânica devido à elevada porosidade (em especial, naqueles materiais com fração volumétrica de poros acima de 50 %) e a redução de porosidade e conseqüentemente à perda da capacidade de isolamento térmico causadas pelos fenômenos de densificação que se aceleram e se intensificam fortemente acima de 1100°C [2-4].

Na tentativa de minimizar esses efeitos, verificou-se que a combinação de óxido de alumínio (Al_2O_3) com geradores de poros à base do hidróxido duplo lamelar (HDL) de alumínio e magnésio, conhecido com hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pode resultar em estruturas de elevada porosidade (acima de 50 %) e com baixa tendência a sinterizar mesmo em temperaturas elevadas (1500-1650°C) [4]. Esse efeito está associado à reação de formação da fase espinélio (MgAl_2O_4) que é acompanhada de uma considerável expansão volumétrica e que possui dificuldades intrínsecas em se densificar [5-7].

Pode-se verificar, portanto, a grande vantagem desse sistema: o mesmo composto que é responsável pela geração de grande quantidade de poros também contém em sua composição química os elementos necessários para preservá-los durante a sinterização. Balanceando-se o teor de hidrotalcita na matriz de alumina, pode-se controlar o teor de poros e espinélio formados, modulando a porosidade final da estrutura e sua resistência mecânica. Além disso, devido às similaridades físico-químicas do óxido de alumínio e a hidrotalcita, suspensões cerâmicas estáveis podem ser preparadas pelos métodos

convencionais e consolidadas com diferentes sistemas ligantes (alumina hidratável, *gelcasting* ou colagem de barbotina, por exemplo) ou em outros materiais cerâmicos (concretos e argamassas refratários).

Comercialmente, a hidrotalcita é obtida por métodos tipo coprecipitação a partir de sais solúveis de Mg e Al, em meios alcalinos [8-11]. A partir de mudanças nas concentrações de reagentes, pH da solução precipitadora e condições reacionais, diferentes tipos de partículas e nanopartículas podem ser obtidos. Esses métodos utilizam reagentes de pureza analítica, apresentam alto custo, baixo volume de produção e requerem de uma etapa posterior de filtração ou centrifugação, devido à presença de cátions residuais (Na^+ e K^+). Considerando seu uso na produção de isolantes térmicos em larga escala, fica clara a necessidade de desenvolvimento de novas rotas de síntese mais eficazes e de menor custo para esse composto.

Trabalhos recentes na literatura verificaram que nanopartículas de hidrotalcita podem ser formadas a partir da combinação de óxido de magnésio (MgO ou magnésia) e alumina hidratável ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou hidróxido de alumínio ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ou gibsita) em suspensões cerâmicas, em grandes volumes e sem necessidade de etapas posteriores de purificação [12]. Nesse processo, chamado *cohidroxilação*, a formação da hidrotalcita também é acompanhada de expansão volumétrica que naturalmente rompe as partículas formadas reduzindo o valor médio de tamanho de partícula em relação aos reagentes iniciais [12-14].

Considerando-se essas duas áreas do conhecimento (a) cerâmicas porosas à base de hidrotalcita e b) novos métodos de síntese desse composto), esta Tese teve como objetivos:

- i) Sintetizar e caracterizar nanopartículas de hidrotalcita pelo método da cohidroxilação, utilizando óxido de magnésio e hidróxido de alumínio, comparando-as com o composto de grau analítico, obtido por coprecipitação.**
- ii) Propor um mecanismo detalhado para a formação da hidrotalcita a partir do processo de cohidroxilação do MgO e Al(OH)_3 .**

iii) Avaliar o potencial da hidrotalcita sintetizada para uso como agente porogênico em cerâmicas porosas, por meio da determinação das fases formadas, medidas de porosidade total e aparente e resistência mecânica.

2. Revisão crítica da literatura

2.1. Métodos de síntese de hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$)

Diferentemente das argilas naturais, as hidrotalcitas não ocorrem de forma significativa na natureza [8,11]. Elas podem ser formadas quando íons metálicos divalentes (Exemplo: Mg^{2+} , Ca^{2+}), trivalentes (Exemplo: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) e ânions (Exemplo: $(OH)^-$, $(CO_3)^{2-}$) se encontram dissolvidos simultaneamente em meio aquoso [11]. Assim como nas argilas naturais, quando o equilíbrio químico é deslocado, a combinação de íons metálicos de diferentes valências gera uma estrutura lamelar com um desbalanceio de cargas em seu interior, que é compensado pela introdução de íons OH^- e CO_3^{2-} , gerando compostos com a fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ e estrutura cristalina mostrada esquematicamente na Figura 1 [8].

Figura 1: Esquema da estrutura cristalina da hidrotalcita.

Uma vez formadas, partículas com espessura de 10-45 nm e comprimentos de até 500 nm podem ser obtidas, dependendo das condições de síntese e dos tratamentos hidrotérmicos posteriores [15,16]. A hidrotalcita tem sido utilizada na forma de partículas micrométricas em inúmeras aplicações, destacando-se mecanismos tipo *drug delivery* em fármacos [17,18] e defensivos agrícolas [19], onde o componente de princípio ativo do medicamento ou herbicida é intercalado nas lamelas da hidrotalcita e

liberado em condições pré-determinadas. Também foi utilizada como adsorvente para remediação de área poluídas [20-22], agente ou suporte catalítico para inúmeras reações [23-29] e como aditivo para polímeros termoplásticos, onde atua como desabilitador de radicais livres (*acid scavengers*) e antichama [30].

Embora existam diversas variações e possibilidades, o método comumente utilizado na produção de nanopartículas de hidrotalcita é conhecido como coprecipitação (Figura 2).

Etapas	Observações
a) Solução de sais solúveis do cátion bivalente (Ex.: $6\text{MgCl}_2 \rightarrow 6\text{Mg}^{2+} + 12\text{Cl}^-$) e trivalente (Ex.: $2\text{AlCl}_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 6\text{Cl}^-$) com $\text{Mg}:\text{Al} = (3-2):1$ ↓	Excesso de Mg^{2+} ou Al^{3+} : hidrotalcita mais $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente
b) $6\text{Mg}^{2+}_{(\text{Aq.})} + 2\text{Al}^{3+}_{(\text{Aq.})} + 18\text{Cl}^{-}_{(\text{Aq.})} + \text{nH}_2\text{O}$ ↓	$\text{pH} \leq 7$ (Solução estável)
c) Aumento de pH (Ex.: adição de NaHCO_3) ↓	$(\text{CO}_3)^{2-}$ também pode ser fornecido a partir da dissolução do CO_2 do ar na água
d) $6\text{Mg}^{2+}_{(\text{Aq.})} + 2\text{Al}^{3+}_{(\text{Aq.})} + 18\text{Cl}^{-}_{(\text{Aq.})} + \text{mNa}^{+}_{(\text{Aq.})} + \text{m}(\text{CO}_3)^{2-}_{(\text{Aq.})} + \text{mOH}^-$ ↓	$\text{pH} \sim 10-12$ (Solução metaestável)
e) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{Precipitado})} + 18\text{NaCl}_{(\text{Dissolvido})}$ ↓	$\text{pH} \sim 10-12$ (Suspensão de hidrotalcita)
f) Purificação (Ex.: Centrifugação ou diálise) ↓	Remoção do NaCl da solução
g) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{Suspensão aquosa})}$ ↓	Partículas muito pequenas, irregulares e com baixa cristalinidade
h) Tratamento hidrotermal (Ex.: Autoclave) e secagem controlada (Ex.: liofilização) ↓	Aumenta a cristalinidade, estreita a distribuição de tamanho de partícula e previne formação de aglomerados
i) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{Seca})}$	Partículas de hidrotalcita secas

Figura 2: Etapas do processo de obtenção da hidrotalcita pelo método convencional da coprecipitação de sais solúveis.

Inicialmente, prepara-se uma solução aquosa de sais com cátions metálicos bivalentes e trivalentes (em geral, MgCl_2 e AlCl_3), mantendo-se uma razão molar $\text{Mg}:\text{Al}$ igual a (3-2):1 (Figura 2a). Essa razão molar dos cátions define o grau de substituição dos íons bivalentes por trivalentes nas camadas lamelares de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Em faixas de $\text{pH} \leq 7$ (Figura 2b), a solução permanece estável e os cátions permanecem dissolvidos. Em seguida, o pH da solução é cuidadosamente aumentado para induzir a precipitação da hidrotalcita (Figura 2c e 2d) (NaHCO_3 ou NH_4HCO_3 são freqüentemente utilizados pois

além de alterar o pH também servem de fonte de ânions (CO_3^{2-}). Por meio da mudança da faixa de pH, temperatura do meio, concentração dos reagentes e velocidade de agitação, o processo de nucleação-crescimento das partículas precipitadas pode ser controlado e partículas com diferentes tamanhos e formas podem ser obtidas [15,16]. Ao fim da reação, o contra-íon usado para aumentar o pH (Na^+ , nesse caso) ainda permanece em solução e é preciso que seja retirado, geralmente por meio de processos de centrifugação, diálise ou ultrafiltração (Figura 2e e 2f). Em seguida, a aplicação de tratamentos hidrotermais pode aumentar a cristalinidade das partículas e refinar sua distribuição de tamanho de partícula (Figura 2g e 2h). A obtenção final do pó seco requer uma secagem cuidadosa, por exemplo, por liofilização ou *spray-drier*, devido à forte tendência à aglomeração das partículas (Figura 2i).

Considerando a aplicação da hidrotalcita em matrizes cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas, duas importantes dificuldades podem ser apontadas nesse processo. A primeira diz respeito à presença residual de impurezas alcalinas (Na, K e Li, principalmente), que, juntamente com os componentes da hidrotalcita podem formar compostos de baixo ponto de fusão e refratariedade. A segunda está relacionada à baixa produtividade e altos custos desse método comparados àqueles referentes às outras matérias primas empregadas na indústria de materiais refratários. Essas limitações motivaram diversos grupos de pesquisa a explorar rotas alternativas de síntese para hidrotalcita.

Um dos pontos fundamentais desses trabalhos foi a busca por fontes de íons Al^{3+} e Mg^{2+} que não produzissem contra-íons deletérios à refratariedade do sistema Al-Mg-O, ou que pudessem ser facilmente eliminados da suspensão (por exemplo, por meio de evaporação) ou ainda que pudessem permanecer na suspensão sem atrapalhar sua aplicação tecnológica (por exemplo, OH^- ou $(\text{CO}_3)^{2-}$). Considerando esses requisitos, as reações hidroxilação dos próprios metais ou seus óxidos e de dissolução de seus hidróxidos ou carbonatos tornaram-se fortes candidatos a serem utilizados nesse processo, sendo chamados de *fontes limpas* [31-35].

De forma geral, as fontes limpas são formas reativas dos óxidos de magnésio e alumínio ou suas formas metálicas. Esses compostos, em contato com água, liberam íons Al^{3+} e Mg^{2+} tendo como contra-íons OH^- e H^+ ou ainda a evolução de H_2 . Devido a isso, em uma reação muito similar à coprecipitação convencional, a hidrotalcita poderia ser

formada, utilizando o CO_2 dissolvido na água e tendo H_2O e/ou H_2 como únicos subprodutos da reação. A principal dificuldade em relação a essas fontes limpas é que sua reatividade nem sempre é elevada o suficiente para gerar grandes quantidades de íons Al^{3+} e Mg^{2+} como fariam facilmente os sais solúveis do processo convencional.

Como o magnésio metálico tem custo elevado e é facilmente inflamável e o hidróxido ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e carbonato (MgCO_3) de magnésio são pouco solúveis em água, a busca por possíveis fontes limpas para íons Mg^{2+} foi direcionada para o MgO [32,35]. Esse óxido possui forte tendência à hidroxilação relacionada à grande diferença de eletronegatividade entre seus componentes. Esse mecanismo tem sido descrito por um processo de dissolução-precipitação (Equações 1 e 2 e Figura 3) [36-43]:

Figura 3: Representação do mecanismo de hidroxilação do MgO policristalino.

Durante a hidroxilação do MgO , uma alta concentração de íons Mg^{2+} se encontra dissolvida na água e um significativo aumento no pH da suspensão (acima de 10-11) pode ser observado devido à dissolução de íons OH^- [43]. Além disso, como há uma diferença significativa de densidade entre óxido ($\rho_{\text{MgO}} = 3,5 \text{ g.cm}^{-3}$) e hidróxido ($\rho_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 2,4 \text{ g.cm}^{-3}$), uma vez formada uma camada inicial de brucita na superfície da partícula de MgO (Figuras 3i e 3.2i), tensões de tração são induzidas na superfície da

partícula. O microtrincamento gerado expõe as camadas mais internas de MgO não reagido, sucessivamente (Figura 3.3i), fazendo com que a reação ocorra com grande rendimento e velocidade na maioria dos casos (Figura 3.4i) [36,38,41].

No caso das fontes limpas de íons Al^{3+} , a seleção de candidatos é ainda mais complexa. Apesar do custo elevado e da geração de hidrogênio, o pó de Al metálico é uma fonte adequada de íons Al^{3+} durante sua hidroxilação [44]. Dependendo das condições de temperatura e pH, diversos produtos podem ser formados:

Reações de hidroxilação de Al metálico em presença de MgO ou mesmo de Mg metálico foram descritas como precursores da formação de hidrotalcita [34]. Devido à baixa solubilidade dos compostos à base de Al formados e do MgO utilizado, tratamentos hidrotermais geralmente são necessários para acelerar o processo.

O óxido de alumínio (Al_2O_3 ou alumina) na sua forma cristalina mais estável ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) possui baixíssima reatividade com água, pouco se dissolvendo, exceto em pH's extremos. Neste caso, a solução encontrada foi a utilização das chamadas *aluminas de transição*, isto é, fases de menor cristalinidade e estabilidade da alumina. Essas aluminas de transição são produzidas a partir da calcinação rápida e incompleta do hidróxido de alumínio (dependendo da velocidade de calcinação, podem ser obtidos compostos totalmente amorfos, como a $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) [2,14]. Devido à sua elevada área superficial e estrutura rica em defeitos, elas podem se dissolver parcialmente liberando íons Al^{3+} . No entanto, logo após a dissolução, géis à base de boehmita e pseudo-boehmita se formam ao redor das partículas reduzindo sua solubilidade (com o passar do tempo, esses géis se cristalizam como gibsitita e a hidratação é totalmente interrompida) [12,14]. Devido a isso, novamente torna-se necessária a utilização de tratamentos hidrotermais ou variações de pH (acidificação) para reativar ou acelerar as reações de dissolução [31-33].

A fonte limpa de íons Al^{3+} menos explorada na literatura para essa finalidade é o hidróxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ou gibsita) [35]. Devido a seu caráter anfótero, em presença de meio fortemente alcalino, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ se hidroxila e dissolve rapidamente segundo as expressões:

Reações desse tipo são comumente empregadas na purificação de bauxita para obtenção do $\text{Al}(\text{OH})_3$, utilizando-se NaOH como agente alcalinizante. Neste caso, é razoável supor que a alcalinização do meio reacional pela hidroxilação do MgO possa causar efeitos semelhantes no $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Por se tratar de compostos de custos bastante acessíveis, o sistema $\text{MgO-Al}(\text{OH})_3$ é um forte candidato a ser utilizado como fonte limpa de íons Mg^{2+} e Al^{3+} na geração de hidrotalcita por cohidroxilação. Como poucos trabalhos na literatura investigaram essa hipótese, esta Tese teve como um de seus objetivos propor um mecanismo detalhado para essa reação, determinar as variáveis de maior importância e comparar os produtos obtidos com aqueles produzidos a partir da rota convencional por coprecipitação.

2.2. Cerâmicas macroporosas: métodos de preparação

Estruturas cerâmicas macroporosas podem ser definidas como aquelas formadas por um sistema bifásico contendo uma matriz cerâmica densa, geralmente contínua, e uma fase porosa (mínimo de 50 %volume) com tamanho médio de poros (D_p) acima de 50 nm (para as mesoporosas: $50 > D_p > 2$ nm e para as microporosas: $D_p < 2$ nm) [1]. Tais estruturas podem ser obtidas a partir de uma ampla variedade de métodos e suas variações, levando a um grande número de possibilidades em relação à quantidade, geometria, percolação e distribuição de tamanho de poros. Diversos trabalhos de revisão sobre esses materiais podem ser encontrados na literatura recente, descrevendo em detalhes os mecanismos de geração de poros e as propriedades das estruturas obtidas [1,45,46]. Nesta Tese, a revisão da literatura será direcionada a três métodos de produção de cerâmica macroporosa utilizando-se suspensões aquosas. Esses métodos vêm ganhando importância tecnológica nos últimos anos devido à maior liberdade de projeto, à não necessidade de compactação e sinterização prévias e à facilidade de

instalação e menor impacto ambiental, quando se considera seu uso em aplicações de alta temperatura, em especial, isolamento térmico. São eles: a) incorporação de fases espumógenas; 2) decomposição de precursores orgânicos; e c) decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados. Esses métodos são criticamente avaliados a seguir, considerando-se aspectos como capacidade de geração de altos valores de porosidade, facilidade de aplicação, sensibilidade às condições de processo e rendimento. É importante mencionar que estruturas obtidas a partir da compactação de fibras cerâmicas e particulados não-sinterizados são classificadas como outro tipo de sistema e não serão abordados nessa análise.

No *método da incorporação de espumas*, uma fase espumógena à base de água e surfactantes e uma suspensão de partículas cerâmicas são individualmente preparadas e, em seguida, misturadas [1,45,47-49] (Figura 4a e 4b). A suspensão então se une à fase líquida da espuma, ao redor das bolhas de ar. Por meio da ação de agentes ligantes previamente adicionados ao sistema, a suspensão é consolidada, gerando uma estrutura porosa sólida após a secagem (Figura 4c) e sinterização (Figura 4d). Bons resultados foram obtidos por meio deste método para estruturas porosas à base de óxido de alumínio (porosidades da ordem de 80-90 % com valores elevados de resistência mecânica), principalmente com usos de aditivos para manter a integridade da espuma após a mistura com a suspensão cerâmica (entre eles viscosificantes à base de carboximetilcelulose).

Figura 4: Representação do método da incorporação de espumógenos para produção de cerâmicas macroporosas.

Nas aplicações em larga escala, no entanto, as principais dificuldades desse método são garantir a reprodutibilidade e estabilidade da espuma e 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 outros tipos de nanopartículas) como elemento simultaneamente surfactante / estabilizante da espuma / fração sólida da estrutura porosa [48,49]. O reduzido tamanho e elevada energia de superfície das nanopartículas faz com que possam atuar como surfactante, produzindo fases espumógenas, sem necessidade de adição de outros surfactantes. Além disso, por se tratar de partículas sólidas, promovem uma intensa estabilização da espuma, em relação às moléculas orgânicas convencionais, por meio de uma estruturação mecânica. Finalmente, a alta eficiência de empacotamento dessas nanopartículas faz com que a parede sólida ao redor da bolha de ar seja fina, praticamente esférica e estanque, gerando uma grande porcentagem de poros fechados e com elevada resistência mecânica. Neste caso, a grande limitação do método é a baixa velocidade da secagem por liofilização, necessária para preservar a organização das partículas.

O método da *decomposição de precursores orgânicos* é um dos processos mais antigos e utilizados na produção de estruturas cerâmicas porosas. Ele consiste em misturar partículas orgânicas sólidas (como serragem, amido não dissolvido e polímeros em pó, por exemplo) ou gotículas de líquidos não miscíveis em uma suspensão cerâmica que é, em seguida, consolidada por meio da ação de ligantes (Figura 5a) [1,45,50-54]. Obtém-se assim um sistema bifásico composto pelas partículas orgânicas dispersas na matriz cerâmica contínua. Em alguns casos, solventes podem ser utilizados para remover a parte orgânica, mas é mais comum que durante o aquecimento inicial, as partículas orgânicas se decomponham ou evaporem e o volume originalmente ocupado por elas seja liberado (em geral abaixo de 400°C), permanecendo (pelo menos em parte) como poro após a sinterização (Figura 5b). Estruturas com porosidade orientada e porosidade totalmente aberta podem ser obtidas com uso de partículas com geometria fibrosa [54]. Nesse caso, a elevada razão de aspecto favorece a percolação da estrutura, mesmo com pequenos teores volumétricos de partículas.

Apesar das grandes vantagens, como a grande flexibilidade de composições que podem ser empregadas e a possibilidade de escolher a geometria e a quantidade de poros que serão formados, duas importantes limitações tornam esse método pouco efetivo. Primeiramente, como uma grande geração de calor e voláteis pode pressurizar e danificar a estrutura cerâmica, patamares de temperatura durante essa etapa e controle

do teor de oxigênio na atmosfera dos fornos são condições indispensáveis a esse processamento, para garantir a saída suave dos gases e que todo o material orgânico seja decomposto, respectivamente. Além disso, como o sistema é preparado na forma de suspensão, dificuldades de dispersão dessas misturas são freqüentes. Devido às diferenças de composição e estrutura cristalina, os sistemas dispersantes comumente utilizados em materiais cerâmicos podem não ser adequados à dispersão do particulado orgânico. Assim, é bastante comum que ocorra a geração de aglomerados volumosos de partículas orgânicas que levam à formação de poros excessivamente grandes (Figura 5b).

Figura 5: Representação do método da decomposição de precursores orgânicos para produção de cerâmicas macroporosas pela técnica convencional e heterocoagulação.

Na variante desse processo conhecida como *heterocoagulação*, essas dificuldade são parcialmente contornadas [51-53]. Por meio de ajuste do pH das suspensões, da distribuição de tamanho de partícula e do uso de aditivos surfactantes catiônicos e aniônicos, prepara-se inicialmente duas suspensões: uma com as partículas orgânicas carregadas positivamente, por exemplo; e outra, com partículas cerâmica carregadas negativamente. A mistura cuidadosa das duas suspensões permite que as partículas

inorgânicas (necessariamente de menor tamanho) recubram superficialmente as orgânicas, individualizando-as e aumentando a homogeneidade dos poros [51-53] (Figura 5c e 5d). 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.

Dependendo do precursor orgânico escolhido nesse método, voláteis potencialmente tóxicos podem ser produzidos em grande quantidade durante sua queima/evaporação. Essa preocupação motivou estudos que buscaram alternativas menos agressivas para os geradores de poroso. Assim, de maneira similar, no método da *decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados (ou carbonatados)*, essas partículas (por exemplo, argilas, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , entre outros possíveis) são introduzidas na matriz cerâmica densa durante a mistura e consolidação das suspensões (Figura 6a) [2-4,55].

Figura 6: Representação do método da decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados ou carbonatados para produção de cerâmicas macroporosas.

Durante o aquecimento inicial, dois mecanismos principais são responsáveis pela geração de grande quantidade de poros. Uma fração da porosidade é decorrente da contração volumétrica que acompanha decomposição desses materiais, liberando o

espaço ao redor das partículas (Figura 6b). A outra provém da elevada quantidade de defeitos, trincas e irregularidades superficiais observados na superfície das partículas do material recém-decomposto (chamadas *fases de transição*, pois tem estrutura cristalina híbrida).[1-4] Continuando o aquecimento, as fases de transição se estabilizam (Figura 6c), diminuindo sua área superficial. Cuidados necessários nesse método são o uso de rampas de aquecimento cuidadosas para evitar a pressurização da estrutura pelo vapor de água e a escolha racional dos compostos hidroxilados ou carbonatados para que não haja formação de fases de baixo ponto de fusão devido a reações 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, podem ser facilmente incorporados em diversas matrizes cerâmicas (inclusive concretos refratários isolantes), utilizando-se os mesmos sistemas de dispersão e de ligantes. Apesar dessas vantagens, uma importante dificuldade pode ser introduzida pela geração de fases de transição: eles possuem forte tendência a promover sinterização da fase densa do material, com significativa perda de porosidade (Figura 6d). Esse ponto é particularmente prejudicial nos sistemas compostos por óxido e hidróxido de alumínio, quando expostos a temperaturas acima de 1100°C por longos períodos, como será visto a seguir.

2.2.1. Cerâmicas porosas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$

Estruturas porosas obtidas a partir de óxido e hidróxido de alumínio (respectivamente, Al_2O_3 e Al(OH)_3) tem forte apelo tecnológico pela facilidade de processamento que apresentam (mesmas condições de dispersão e ausência de fases de baixa refratariedade) e por seu baixo custo [2-4]. Durante sua decomposição (250-400°C), o hidróxido de alumínio (HA) sofre uma contração volumétrica de aproximadamente 60 %, gerando poros com dimensões da ordem de 100 nm a 10 μm , dependendo de sua granulometria inicial. Além disso, após essa reação, o composto de transição formado é rico em defeitos, possui elevada área superficial (acima de 100 m^2/g) e é altamente poroso (poros internos da ordem de 50 a 200 nm já foram observados na literatura) [2,56-58]. A combinação desses dois mecanismos pode gerar estruturas com porosidade entre 50-80

%, após sinterização a 1000-1100°C, variando-se o teor de HA adicionado à formulação (valores de até 70 % de HA podem ser encontrados na literatura) [4].

No entanto, quando a temperatura de sinterização ultrapassa esses valores, há uma significativa redução de porosidade que ocorre mais intensamente nas amostras com maior teor de HA. Essa redução está associada à seqüência de transformações de fases que acompanha a decomposição da gibsita (α -Al(OH)₃) [57,58]:

Acima de 1000°C, a formação de partículas muito pequenas de α -Al₂O₃ oriundas da decomposição da gibsita aumentam significativamente a força motriz para a sinterização, reduzindo a porosidade. Outro efeito adicional observado é a redução de resistência mecânica, já que o tamanho dos poros formados nesse caso aumenta, embora sua porcentagem total diminua [4].

Diversos trabalhos apontam soluções para minimizar a forte tendência à sinterização nesses casos [4,6]. Um dos métodos avaliados na literatura, com modesto sucesso quando as cerâmicas porosas são submetidas por longos períodos a altas temperaturas, é o uso de partículas de gibsita com menor área superficial. Essa substituição atrasa a formação da α -Al₂O₃, diminuindo assim a força motriz para sinterização. Outros trabalhos investigaram a introdução de elementos que dificultem a sinterização e a conversão da alumina de transição em alumina alfa, como por exemplo, a dopagem do sistema com MgO. Além do inconveniente de requerer matérias primas de elevadíssima pureza, considerando-se o sistema todo (matriz mais formadores de poros), essa inibição de sinterização também reduz a resistência mecânica de forma generalizada, dificultando sua aplicação.

2.2.2. Cerâmicas porosas no sistema Al₂O₃-Hidrotalcita

A combinação de óxido de alumínio com formadores de poros à base de hidrotalcita pode gerar estruturas de elevada porosidade (entre 50-80 %) e com baixa tendência a sinterizar mesmo em temperaturas elevadas (1500-1650°C) [4]. Esse comportamento foi

atribuído a vários efeitos complementares. Devido à sua baixa densidade ($\sim 2,1 \text{ g/cm}^3$), a decomposição da hidrotalcita libera grandes quantidades de água e CO_2 , gerando elevada porosidade na estrutura. Como sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura (entre $250\text{-}600^\circ\text{C}$) [9], a saída dos voláteis ocorre de maneira menos propensa a pressurizar a estrutura. Finalmente, à medida que o aquecimento do material prossegue, a combinação de MgO e Al_2O_3 presentes na estrutura da hidrotalcita e na matriz de alumina começa a gerar espinélio (MgAl_2O_4) por volta de 1200°C , na região dos poros recém formados (equação 7).

Por se tratar de um composto tipo solução sólida, com ampla faixa de solubilidade na faixa de temperatura de trabalho ($900\text{-}1994^\circ\text{C}$) (Figura 7, [59]) e apresentar uma significativa expansão volumétrica no momento de sua formação, o espinélio possui forte tendência a crescimento de grãos e baixa força motriz para sinterização e densificação [5-7].

Figura 7: Diagrama de equilíbrio do sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [59].

Embora esse ponto cause consideráveis dificuldades de processamento de peças densas à base de espinélio (muito utilizadas em refratários estruturais e dispositivos óticos), no caso de cerâmicas porosas, ele permite que a porosidade da estrutura seja preservada.

3. Metodologia, resultados e discussões

Este projeto utilizou diversas técnicas de caracterização e condições de tratamento e ensaio. Devido a isso, para facilitar a compreensão da análise dos resultados, cada conjunto de experimentos será descrito como uma seqüência de metodologia experimental e apresentação dos resultados e discussões.

3.1. Caracterização das matérias primas utilizadas

As matérias primas utilizadas nesta Tese (Tabela 1) foram caracterizadas em relação a a) distribuição de tamanho de partículas (ASTM C1070-01, equipamento Zetasizer NanoZS, Malver), b) densidade (picnometria de Hélio, equipamento Ultrapicnometer, DP Union), c) área superficial específica (adsorção de N₂, método BET, norma ASTM C1069-09, equipamento Gemini 2370, Micrometrics), d) difração de raios-X (Simens D5000, Kristalloflex 710, K α = Cu, filtro = Ni) e medida de tamanho médio de cristal pela equação de Scherer e e) perda de massa a 110°C (umidade) e a 1100°C (decomposição dos hidróxidos). Também foi realizada a inspeção das matérias primas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL30 FEG).

As partículas utilizadas neste estudo possuem morfologia e características bastante distintas entre si (Figuras 8 e 9, Tabela 1). O óxido de alumínio (neste caso também conhecido como alumina calcinada, Figura 8a) é obtido nessa granulometria por meio da moagem de um bloco maior e, devido a isso, suas partículas têm formato anguloso resultante de múltiplas fraturas. Já o hidróxido de alumínio (Figura 8b) foi obtido a partir da precipitação de uma solução de aluminato de sódio em meio ácido. Esse processo faz com as partículas tenham menos defeitos, geometria mais homogênea e hábito cristalino típico na forma de placas hexagonais. Para ambas as fontes de Al³⁺ verifica-se que suas elevadas estabilidades químicas podem estar associadas ao fato de que o tamanho médio de cristalito (C₅₀, Tabela 1) é igual ou próximo ao tamanho médio das partículas (portanto sem grande quantidade de contornos de grão).

Tabela 1: Características das matérias primas utilizadas.

Matérias Primas	Fontes limpas de íons Mg^{2+}		Fontes limpas de íons Al^{3+}	
	¹ Óxido de magnésio (MgO)	¹ Hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$)	² Óxido de alumínio (Al_2O_3)	³ Hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$)
Composição (%massa, típica)	98.9 MgO	99.2 Mg(OH) ₂	99.8 α -Al ₂ O ₃	99.5 Al(OH) ₃
Tamanho de partícula (D_{50}/D_{90} , μm)	12 / 25	4.1 / 8.6	0.5 / 1.2	0.9 / 2.5
Densidade ($g.cm^{-3}$)	3.55	2.48	3.90	2.43
Área superficial específica ($m^2.cm^{-3}$)	3.8	5.8	7.2	4.3
Tamanho de cristalito médio (C_{50} , μm)	12.8	9.2	0.9	2.1
Umidade (%peso, 24h a 110°C)	1.2	0.5	0.4	0.4
Perda de ignição (%massa, 110-1100°C)	0.9	30.8	0.8	35.5

1) Magnesita Refratários S.A., Brasil; 2) CT3000SG, Almatís, EUA; 3) Hydral 710, Almatís, EUA

Figura 8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as matérias primas utilizadas.

Figura 9: Distribuição de tamanhos de partículas para as matérias primas utilizadas.

A elevada área superficial das partículas de MgO (Figura 8c, Tabela 1) não pôde ser atribuída a um reduzido tamanho de partícula, mas às imperfeições na superfície. Observa-se grande irregularidade superficial devido ao método de obtenção (calcinação da magnesita, MgCO_3), que forma trincas durante a saída dos voláteis. Seu correspondente hidroxilado (Figura 8d), revela que parte dessa morfologia se mantém mesmo após a reação com água. Outro ponto interessante ressaltado na Figura 9 é que o Mg(OH)_2 obtido apresentou tamanhos de partícula (D_{50} e D_{90}) significativamente menores que seu precursor MgO. Esse efeito pode ser explicado pelo mecanismo descrito na Figura 3 onde a formação do hidróxido menos denso que seu óxido precursor causa o rompimento sucessivo das partículas, inicialmente nos contornos de grão e, em seguida, em unidades cada vez menores. Comportamentos similares podem ser encontrados na literatura [35,60].

3.2. Cinética de hidroxilação das matérias primas isoladamente

Para determinar as melhores condições de formação da hidrotalcita, medidas prévias de grau de hidroxilação (por termogravimetria e condutividade iônica) foram conduzidas com os óxidos sendo hidratados isoladamente para obter informações em relação à sua cinética de hidroxilação. Para a termogravimetria, foram preparadas suspensões com 50 %massa de sólidos em água deionizada sem uso de dispersantes. Essa fração de sólidos,

para ambos os óxidos, é cerca de duas vezes a quantidade de água necessária para atingir a estequiometria das reações de hidroxilação:

Essa condição foi escolhida para que não houvesse influência da pequena perda de água que eventualmente pode ocorrer durante o tempo de hidroxilação. As suspensões foram submetidas a tratamentos térmicos de 10°C a 150°C por períodos de até 7 dias (para a temperatura de 150°C uma autoclave foi utilizada por um período de 0,5 a 5 h). Em intervalos regulares, amostras foram retiradas, secas a 110°C por 24 h e pesadas (M_{Seca}) e em seguida, calcinadas a 900°C por 5 horas, e novamente pesadas (M_{Calc}). A partir desses valores foi calculado o grau de hidroxilação (GH, %massa) utilizando-se a expressão:

$$\text{GH} = 100\% \times \frac{(M_{\text{Seca}} - M_{\text{Calc}})}{M_{\text{Calc}}} \quad (10)$$

Para cada óxido, o valor de GH experimental (GH_{Exp}) foi comparado com o valor teórico que seria obtido supondo a total hidroxilação do material (GH_{Teor} : 44,66 % para o MgO e 52,94 % para o Al_2O_3).

Para as medidas de condutividade iônica das suspensões (50 %massa) em função do tempo, foi utilizado um condutivímetro microprocessado (CG2000, Gehaka, Brasil, com célula de 10 mS.cm^{-1}) acoplado a um banho térmico (temperaturas entre 10 e 80°C) e sistema eletrônico de coleta de dados.

Embora o óxido de alumínio não tenha apresentado nenhum indício de hidroxilação significativo (Figuras 10 e 11), para o óxido de magnésio a variação da temperatura do tratamento térmico causou alterações bastante significativas na cinética da reação: quanto mais alta a temperatura de tratamento térmico, mais rápida e próxima da estequiometria a reação (em especial para a condição hidrotermal a 150°C). Trabalhos encontrados na literatura indicam que essa dependência da cinética de hidroxilação do MgO com a temperatura está associada à maior dissociação inicial de íons Mg^{2+} na água da suspensão [41,43,60]. A rápida saturação do meio leva à precipitação massiva de

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície das partículas de MgO . Devido à grande diferença de densidade entre óxido ($\rho_{\text{MgO}} = 3,5 \text{ g.cm}^{-3}$) e hidróxido ($\rho_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 2,4 \text{ g.cm}^{-3}$) de magnésio, a reação de hidroxilação é acompanhada por um significativo aumento de volume que leva a um microtrincamento generalizado na superfície das partículas de MgO [36-38,60]. A exposição de novas superfícies ainda não reagidas reinicia o processo, tornando-o assim autocatalítico (ver Figura 3).

Figura 10: Avaliação da cinética de hidroxilação do MgO e Al_2O_3 isoladamente por medida de condutividade iônica, em diferentes temperaturas.

Figura 11: Avaliação da cinética de hidroxilação do MgO e Al_2O_3 isoladamente por termogravimetria, em diferentes temperaturas.

A área superficial específica e o tamanho médio de cristalitos são outras variáveis de grande importância para a cinética de hidroxilação do MgO e outros óxidos [60]. Esses parâmetros definem a área de reação e fornecem um indicativo da reatividade do material (quanto menores os cristalitos, mais contornos e, conseqüentemente, maior a quantidade de áreas de elevada reatividade química). Assim, a inércia química observada para a alumina calcinada associa-se tanto à elevada estabilidade de sua fase majoritária ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) quanto ao tamanho de cristalito próximo ao tamanho médio da partícula

Como a formação da hidrotalcita depende simultaneamente da presença de íons Mg^{2+} e Al^{3+} , é razoável supor que temperaturas da ordem de 50°C ou mais serão necessárias para a hidroxilação do MgO e que a utilização do Al_2O_3 como fonte de Al^{3+} provavelmente não será efetiva, já que esse óxido não apresentou nenhuma reação significativa com a água nessas condições.

3.3. Cinética de cohidroxilação

O processo comumente utilizado para síntese da hidrotalcita é chamado coprecipitação, isto é, a partir de uma solução de sais de magnésio (MgCl_2 , por exemplo) e alumínio (AlNO_3 , principalmente), a precipitação deste composto é conseguida por meio de uma variação de pH (de ácido-neutro para altamente alcalino) [15,16]. Nesta Tese, esse método foi modificado para que os óxidos/hidróxidos se hidratassem simultaneamente e por isso foi chamado *cohidroxilação* [35].

A formação da hidrotalcita por meio da cohidroxilação acontece a partir de um processo de dissolução parcial dos óxidos/hidróxidos precursores seguido da precipitação do hidróxido misto. Devido a isso, a proporção ideal dos reagentes para formação da hidrotalcita pode não seguir o previsto pela estequiometria da reação. Dessa forma, três importantes variáveis foram avaliadas: a) composição dos reagentes (óxido ou hidróxido de magnésio e óxido ou hidróxido de alumínio); b) proporção dos reagentes (em misturas dos 4 candidatos variando de 10 a 90 %massa) ; c) temperatura da reação (10, 25, 50 e 150°C). Assim, a partir das misturas a seco, foram preparadas suspensões com 50 %massa de sólidos em água deionizada, sem uso de dispersantes. Essa fração de

sólidos, para ambos os óxidos, garante disponibilidade de cerca de duas vezes a quantidade de água necessária para atingir a estequiometria das reações de hidroxilação:

As suspensões foram submetidas a tratamentos térmicos de 10°C a 150°C por períodos de até 7 dias (para a temperatura de 150°C, uma autoclave foi utilizada por um período de 0,5 a 5 h). Em intervalos regulares, amostras foram retiradas, secas a 110°C por 24 h e pesadas (M_{Seca}) e em seguida, calcinadas a 900°C por 5 horas, e novamente pesadas (M_{Calc}). Para cada combinação de óxidos/hidróxidos, o valor de GH experimental (GH_{Exp}) foi calculado a partir da Equação 10 e comparado com o valor teórico que seria obtido supondo a total reação do material (GH_{Teor} : 75,62 %massa). É importante ressaltar que a hidrotalcita possui uma estequiometria fixa e, devido a isso, excessos de íons Mg^{2+} ou Al^{3+} resultam, respectivamente, em hidrotalcita mais hidróxido de magnésio ou mais hidróxido de alumínio [8,10,12,14]. A Figura 12 mostra os resultados de GH para diversas combinações das matérias primas testadas após 7 dias a 50°C.

Figura 12: Grau de hidroxilação (teórico e experimental) para diversas combinações de matérias primas (após 7 dias a 50°C).

A mistura de óxido de alumínio com MgO ou com Mg(OH)_2 produziu resultados bastante similares (Figura 12a e 12b). Esse comportamento pode ser explicado considerando-se os resultados das Figuras 10 e 11: como nessas condições o óxido de alumínio não reage com a água e o MgO se encontra totalmente hidroxilado (na forma de Mg(OH)_2), obteve-se na verdade uma mistura ponderada de óxido de alumínio e hidróxido de magnésio. De forma similar pode ser explicada a Figura 12c: uma vez pré-formados o Mg(OH)_2 e o Al(OH)_3 nenhum indício de reação para formação de um composto misto foi observado. Essa hipótese pode ser comprovada por meio dos pontos experimentais que recaíram sob a linha que representa o $\text{GH}_{\text{Teórico}}$ obtido com para uma mistura ponderada desses hidróxidos e dos padrões de difração de raios-X apresentados na Figura 13 (para a composição 60 % Mg(OH)_2 – 40 % Al(OH)_3). Esses resultados indicam também que é condição fundamental para formação da hidrotalcita que os íons Mg^{2+} e Al^{3+} estejam simultaneamente presentes na reação e que se um dos óxidos for inerte e/ou insolúvel não haverá formação deste composto.

Figura 13: Difração de raios-X para as diferentes combinações de matérias primas.

Em presença de água o MgO começa a se hidroxilar como descrito pela Equação 1 e no diagrama de Pourbaix para o magnésio, apresentado na Figura 14a [61]. Nesse processo, uma grande quantidade de íons Mg^{2+} e OH^- é liberada na suspensão, alcalinizando o meio. Embora o óxido de alumínio não se hidrate nas condições testadas, o hidróxido de alumínio apresenta considerável solubilidade em pH's alcalinos, como mostrado pelo Diagrama de Pourbaix do alumínio [61], apresentado na Figura 14b, ocorrendo assim a liberação simultânea íons Mg^{2+} (pela hidroxilação do MgO) e Al^{3+} (pela dissolução do $\text{Al}(\text{OH})_3$). Embora esses íons possam coexistir e reagir em pH's ácidos e neutros, em ambientes alcalinos a precipitação na forma de hidróxido duplo é favorecida por meio do deslocamento de equilíbrio químico, como descrito na Equação 4, formando a hidrotalcita. É importante mencionar que a baixíssima solubilidade de hidrotalcita em meios alcalinos [8,11] impede um novo deslocamento de equilíbrio químico e sua dissolução.

Figura 14: Diagrama de Pourbaix para a) magnésio e b) alumínio metálicos [61].

Um comportamento distinto foi observado na Figura 12d, onde a mistura de óxido de magnésio e hidróxido de alumínio resultou em um grau de hidroxilação superior ao previsto para a simples mistura mecânica desses hidróxidos. Como os maiores valores de GH_{Exp} foram obtidos para as composições com ~ 60 %massa de MgO (e como essa razão está muito próxima do valor estequiométrico) essa composição foi investigada por difração de raios-X (Figura 13) e a formação de hidrotalcita foi confirmada (o pico intenso em 12° é bastante característico da hidrotalcita e sua posição indica a estrutura

lamelar do composto). Outro aspecto interessante a ser observado na Figura 13 é o quase total desaparecimento dos picos de difração referentes ao MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ no difratograma dessa composição. Embora essa técnica de caracterização não possa ser utilizada de forma diretamente quantitativa nessa configuração, ela sugere que o MgO e o $\text{Al}(\text{OH})_3$ tenham sido quase que totalmente consumidos na formação da hidrotalcita e permitem determinar o mecanismo de formação da hidrotalcita por cohidroxilação.

Para melhor explorar esses aspectos, suspensões com diversas proporções de MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (10-90 %massa) foram testadas em diferentes temperaturas (10-150°C). Os resultados de GH para esse sistema são apresentados na Figura 15.

Figura 15: Grau de hidroxilação (teórico e experimental) para diversas combinação de MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (após 7 dias).

De forma geral, as amostras tratadas em temperaturas mais baixas apresentaram valores menores de GH, provavelmente devido à redução da velocidade de hidroxilação do MgO . Entre as amostras tratadas a 50°C e 150°C, os maiores valores de GH foram obtidos para a amostra com composição 60% MgO -40% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (próximo à razão estequiométrica), atingido, respectivamente 91 % e 74 % do valor teórico esperado. Para as outras composições (com excesso de MgO ou de $\text{Al}(\text{OH})_3$), foram obtidas misturas de hidrotalcita mais $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e hidrotalcita mais $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente, com valores de GH também muito próximos ao teórico esperado.

3.4. Caracterização das partículas de hidrotalcita obtidas

Uma amostra da hidrotalcita sintetizada (contendo 60 %massa de MgO e 40 %massa de Al(OH)₃, hidratada a 150°C por 3 h) e outra de hidrotalcita de grau analítico (Sigma, Alemanha) foram caracterizadas em relação à: a) distribuição de tamanho de partículas (segundo a norma ASTM C1070-01, equipamento Zetasizer NanoZS, Malver), b) densidade (picnometria de Hélio, equipamento Ultrapicnometer, DP Union), c) área superficial específica (método BET, norma ASTM C1069-09, equipamento Gemini 2370, Micrometrics) e d) perda de massa a 1100°C. Também foi realizada a inspeção da amostra sintetizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL30 FEG).

A amostra de hidrotalcita sintetizada pelo método da cohidroxilação apresenta características semelhantes às obtidas para o composto de grau analítico (obtido pela técnica tradicional de coprecipitação de sais e liofilização), principalmente em relação a tamanho de partícula, densidade e perda ao fogo (Tabela 2 e Figura 16).

Tabela 2: Caracterização da hidrotalcita obtida.

Características	Hidrotalcita (Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O)	
	Sintetizada	¹ Referência (reagente grau analítico)
Composição (%massa)	60 MgO	61,3 MgO
	40 Al(OH) ₃	38,7 Al(OH) ₃
Tamanho de partícula (D ₅₀ /D ₉₀ , nm)	180 / 250	80 / 150
Densidade (g.cm ⁻³)	2,10	2,09
Área superficial específica (m ² .cm ⁻³)	28	56
Perda de ignição (%peso, 110-1100°C)	71,66	77,81
¹ Sigma, Alemanha.		

As diferenças em relação ao tamanho médio de partícula podem se explicar considerando-se que, embora o princípio físico-químico seja semelhante, as condições de coprecipitação e envelhecimento das partículas foram distintas. Pode-se observar ainda que o tamanho médio das partículas de hidrotalcitas obtida foi consideravelmente menor (180 nm) que aqueles observados para os reagentes (12 µm e 0,9 µm, respectivamente para MgO e Al(OH)₃) (Figura 16). Como não houve nenhuma etapa de moagem ou desaglomeração durante o processo de síntese, esse reduzido tamanho de partícula para a hidrotalcita, bem como sua morfologia homogênea e com hábito

cristalino de placas hexagonais (Figura 17), corrobora a proposta de mecanismo sugerida onde esse composto é obtido a partir da co-dissolução e co-precipitação dos reagentes. Esse comportamento apresenta uma importante consequência tecnológica, já que processos de moagem convencionais dificilmente atingem essa faixa de tamanho de partícula sem introduzir severa contaminação no sistema.

Figura 16: Distribuição de tamanho de partícula para as várias matérias primas utilizadas e para a hidrotalcita produzida (60%MgO-40%Al(OH)₃, após 3 h a 150°C).

Figura 17: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a) a hidrotalcita obtida (60%MgO-40%Al(OH)₃, após 3 h a 150°C) por cohidroxilação e b) referência analítica obtida por coprecipitação.

Na Figura 18, pode-se observar o aspecto da secção transversal da amostra 60%MgO-40%Al(OH)₃, logo após sua síntese (após 3 h a 150°C). Observa-se um interessante

efeito de textura na forma de folhas na parte inferior da amostra. Aspectos similares têm sido descrito na literatura como *efeito memória* das partículas de hidrotalcita [16,17]. Devido à sua elevada razão de aspecto e flexibilidade, uma vez formadas em uma determinada posição, deformações mecânicas de curta extensão provocam a laminação do material em sua tentativa de retornar à posição original. Esse aspecto encontra-se em estudo atualmente no Grupo de Pesquisa do Autor desta Tese.

Figura 18: Secção transversal da amostra 60%MgO-40%Al(OH)₃, após 3 h a 150°C.

3.5. Efeito da concentração de sólidos da suspensão na formação da hidrotalcita

Diversas variáveis que podem afetar o rendimento da reação de formação da hidrotalcita por cohidroxilação, como por exemplo, granulometria das matérias primas precursoras, adição de dispersantes e outros aditivos, agitação, pH do meio e a própria exotermia da reação, entre outros, estão em estudo no Grupo de Pesquisa do Autor atualmente. Nesta Tese, o teor de sólidos da suspensão precursora foi avaliado por se tratar de um importante parâmetro tecnológico. Suspensões preparadas com alto teor de sólidos tendem a se mais viscosas e difíceis de preparar, manipular e transportar; por outro lado, quanto maior o conteúdo de água no sistema maior o gasto energético com aquecimento e secagem ao fim do processo.

Para avaliar o impacto da concentração de sólidos na suspensão precursora, a composição 60%MgO-40%Al(OH)₃ foi preparada com diferentes teores de água, desde o mínimo necessário para molhar toda a superfície das partículas (12,54 %massa) até cerca de 2,5 vezes o teor estequiométrico para a reação. Seu grau de hidroxilação (GH_{Exp}) foi medido após 7 dias a 50°C, segundo o procedimento descrito nas seções anteriores.

Quantidades de água abaixo do mínimo estequiométrico (28,94 %massa) reduziram os níveis do grau de hidroxilação a valores inferiores à metade do valor teórico (GH_{Teor}), como esperado; teores maiores, no entanto, não afetaram significativamente o rendimento da reação (Figura 19). Como a reação de cohidroxilação ocorre por um processo de dissolução-precipitação de íons, tanto o MgO, quanto o Al(OH)₃ possuem solubilidade bastante reduzida em água, mesmo em condições hidrotermais. Dessa forma, mesmo que mais água esteja disponível para receber os íons dissolvidos, sua quantidade global durante o período de dissolução continua reduzida e cinética da reação não se altera. Além disso, a etapa de precipitação da hidrotalcita ocorre em parte na superfície das partículas precursoras, de modo que, com o tempo, a difusão dos íons fica cada vez mais difícil, limitando o rendimento da reação.

Figura 19: Efeito do teor de água na suspensão de 60%MgO-40%Al(OH)₃ para formação da hidrotalcita.

Em relação aos parâmetros do processo de síntese, pode-se afirmar ainda que a utilização do teor de água estequiométrico mínimo não é recomendada, pois, pequenas

perdas de água por secagem acidental podem ocorrer, comprometendo o rendimento da reação. Por outro lado, quantidades excessivas de água, tornariam o processo dispendioso pelo gasto de energia, sem qualquer benefício significativo.

3.6. Utilizando as nanopartículas de hidrotalcita obtidas para obtenção de cerâmicas porosas

A hidrotalcita sintetizada (60%MgO-40%Al(OH)₃, 50 %massa de água, autoclavada a 150°C, por 3 horas) ou o volume equivalente de Al(OH)₃ (utilizado como referência de comparação) foram misturados a seco com óxido de alumínio em proporções entre 10 e 97 %volume (as amostras contendo 97 %volume de geradores de poros receberam apenas a adição de 3 %volume do ligante alumina hidratável, como visto a seguir). Em seguida, para cada composição foi preparada uma suspensão aquosa contendo 30 %volume de sólidos, 0,05 %massa de acetato de diamônio (DAC, Labsynth, Brasil) como dispersante e uma razão de esferas de alumina (1,5 cm de diâmetro) igual a 5:1. Esse conjunto foi colocado em um moinho de esferas por 2 horas para homogeneização. Após esse período, as suspensões receberam a adição de 3 %volume (base seca) de alumina hidratável (Alphabond 300, Almatiss, Alemanha), para atuar como ligante, e permaneceram no moinho de bolas por mais 10 minutos. Ao fim deste período, as amostras foram moldadas na forma de cilindros de 25 mm × 25 mm (para medida de porosidade, resistência mecânica e retração volumétrica total) e curados em ambiente ventilado a 50°C por 24 horas. Após a desmoldagem e secagem a 110°C por 24 horas, as amostras foram prensadas isostaticamente a 100 MPa, por 5 minutos. A sinterização dessas amostras foi conduzida a 1100°C e 1500°C (1°C/min até 600°C, 2°C/min até 800°C, 5°C/min até 1100°C ou 1500°C, patamar de 5 horas e resfriamento a 2°C/min até temperatura ambiente).

Essa escolha dessas temperaturas de sinterização foi baseada em dois momentos bastante distintos do processamento e em relação às condições de uso desses materiais. A temperatura de 1100°C representa o início dos fenômenos de sinterização, densificação e crescimento de grão. Em relação a outros sistemas óxidos, permite que materiais como silicato de cálcio ou magnésio e mesmo porosos à base de Al(OH)₃ seja utilizados por períodos relativamente longos, por exemplo, em aplicações como a fusão

de alumínio metálico e processos petroquímicos. A 1500°C, por outro lado, não apenas tais fenômenos de sinterização tornam-se mais intensos e rápidos, como a velocidade de reações no estado sólido (como a formação de espinélio, por difusão mútua de íons Mg^{2+} , Al^{3+} e O^{2-}) e potencial presença de fases líquidas aumentam consideravelmente. Neste caso, as aplicações típicas envolvem isolamento térmico siderúrgico e na produção de cimento.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas por meio de medidas de porosidade aparente (ASTM C373-88, Método Padrão para Absorção de Água, densidade do bulk, Porosidade Aparente e Gravidade Específica Aparente de Produtos Cerâmicos Sinterizados) utilizando etanol como fluido de imersão. Sua resistência mecânica foi medida por compressão diametral (ASTM C496-90) em um equipamento MTS 810 TestStarII, com uma taxa de aplicação de carga de 15 N.s⁻¹. Cinco amostras foram testadas para cada composição e temperatura de queima. A retração volumétrica total (ΔV , %volume) foi calculada medindo-se as dimensões médias das amostras antes (V_i) e após (V_F) o tratamento térmico e usando a expressão 12

$$\Delta V = 100\% \times \frac{\left[\left(H_i \cdot \pi \cdot D_i^2 / 4 \right) - \left(H_F \cdot \pi \cdot D_F^2 / 4 \right) \right]}{\left(H_i \cdot \pi \cdot D_i^2 / 4 \right)} \quad (12)$$

onde H e D são, respectivamente, a altura e o diâmetro médio das amostras cilíndricas (três medidas foram tomadas para cada dimensão em cada amostra) e os expoentes i e F representam os estados inicial e final, respectivamente. Os resultados de porosidade aparente, resistência mecânica e retração volumétrica são apresentados como valores médios com os respectivos desvios-padrão na Figura 20. O aspecto dessas amostras pode ser visto na Figura 21.

Para o teste de dilatometria, amostras cilíndricas de 4 mm × 10 mm com composições contendo 70 %volume de hidrotalcita 60%MgO-40%Al(OH)₃ ou 70 %volume de Al(OH)₃ foram preparadas nas mesmas condições anteriores e testadas em um dilatômetro horizontal (DIL402C, Netzsch, Alemanha), até 1500°C (taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹). Esses resultados são apresentados na forma de curvas de variação dimensional linear (ΔL , adimensional)

(Figura 22), calculada a partir da equação 13, e sua derivada em função do tempo do ensaio, a taxa de variação linear dimensional ($\Delta L \cdot \Delta t^{-1}$, min^{-1}):

$$\Delta L = \frac{L_F - L_i}{L_i} \quad (13)$$

onde L é o comprimento da amostras e os expoentes i e F representam os estados inicial e final, respectivamente. Na Figura 22 é apresentada também a análise da hidrotalcita 60%MgO-40%Al(OH)₃ e do Al(OH)₃ puros por termogravimetria (STA 449F3, Netzsch, Alemanha, 10°C.min⁻¹, fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹, até 800°C).

As amostras contendo 70 %volume da hidrotalcita 60%MgO-40%Al(OH)₃ ou 60 %volume de Al(OH)₃, sinterizadas a 1100°C e 1500°C foram inspecionadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL30 FEG, 5000 vezes) (Figura 23) e, após serem trituradas em almofariz e peneiradas ($D_{\text{Partícula}} < 45 \mu\text{m}$), foram caracterizadas por meio de difração de raios-X (Simens D5000, Kristalloflex 710, $K\alpha = \text{Cu}$, filtro = Ni) (Figura 24).

Nas amostras contendo Al(OH)₃ e tratadas a 1100°C, quanto maior o teor de agente porogênico, maior o nível de porosidade (Figura 20a) e retração volumétrica total (Figura 20b) atingidos e, conseqüentemente, menor a resistência mecânica observada (Figura 20c). Naquelas com hidrotalcita, por outro lado, verifica-se que os maiores valores de porosidade (Figura 20d) e os menores níveis de resistência mecânica (Figura 20e) e retração linear (Figura 20f) foram apresentados pela amostra contendo 70 %volume de hidrotalcita. Na Figura 21 pode-se observar o aspecto macroscópico das amostras contendo diferentes teores de hidrotalcita (21a) e a comparação com a referência à base de Al(OH)₃ (21b).

O aumento da temperatura de sinterização para 1500°C reduziu simultaneamente os níveis de porosidade (Figura 20a) e resistência mecânica (Figura 20c) e aumentou a retração volumétrica total (Figura 20b) nas amostras com Al(OH)₃. Esse comportamento, registrado na literatura em sistemas semelhantes pode ser atribuído à mudança no tamanho e formato dos poros [2,4] e relacionado com as curvas dilatométricas e termogravimétricas apresentadas na Figura 22.

Figura 20: Porosidade aparente (a, b), retração volumétrica total (c e d) e resistência mecânica (compressão diametral) (e e f) para cerâmicas porosas à base de Al_2O_3 e contendo diferentes teores de ou Al(OH)_3 ou da hidrotalcita sintetizada (60% MgO -40% Al(OH)_3), respectivamente.

A decomposição do Al(OH)_3 (200-330°C, Figura 22ai) causa dois efeitos importantes: a grande perda de água gera uma retração nas partículas de Al(OH)_3 levando à contração da amostra (verificada pelo pico de taxa de variação dimensional linear na mesma faixa de temperatura) e as aluminas de transição formadas acima de 300°C apresentam elevada reatividade e morfologia irregular, favorecendo a densificação da estrutura [2-

4,57]. A combinação desses efeitos com a grande quantidade de poros formada faz com que haja coalescência de poros, aumentando seu tamanho médio, embora seu teor total diminua, afetando também a resistência mecânica do material. Esse efeito foi particularmente danoso nas amostras contendo 97 %volume de $\text{Al}(\text{OH})_3$, que devido à sua grande fragilidade, não pôde sequer ser manipulada e retirada inteira do forno.

Figura 21: Aspecto das amostras contendo a) diferentes teores volumétricos de hidrotalcita e b) 70 %volume de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou hidrotalcita sintetizada.

Nas amostras contendo hidrotalcita, resultados bastante distintos podem ser observados. Embora o aumento da temperatura de sinterização tenha reduzido o nível de porosidade (Figura 20d) e aumentado a retração volumétrica total (Figura 20e) e resistência mecânica (Figura 20f) para a maioria das amostras, para aquela contendo 70 %volume de hidrotalcita, praticamente não houve mudanças significativas nessas propriedades. A observação dessas amostras por microscopia eletrônica (Figura 23) corrobora o elevado

nível de porosidade nas amostras com hidrotalcita (23a), enquanto a amostra com $\text{Al}(\text{OH})_3$ revela uma estrutura bastante densa, indicando intenso processo de sinterização. Esse comportamento pode ser associado à composição química total dessas amostras e à reação descrita na Equação 7.

Figura 22: Variação dimensional linear obtida por meio de dilatometria para as amostras contendo 30% Al_2O_3 -70% $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ai) e 30% Al_2O_3 -70%Hidrotalcita (bi). Os quadros internos mostram a termogravimetria do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (aai) e hidrotalcita sintetizada (bii) puros.

A composição da amostra contendo 70 %volume de hidrotalcita com alumina calcinada permitiu que, após sua decomposição (175-500°C, Figura 22bi), as quantidades exatas de MgO e Al₂O₃ para formação de espinélio (MgAl₂O₄) fossem formadas e reagissem completamente. Essa hipótese é confirmada pelos resultados de difração de raios-X (Figura 24), que apontam esse composto como fase majoritária a 1100°C e única a 1500°C.

Figura 23: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras contendo a) 30%Al₂O₃-70%Hidrotalcita e b) 30%Al₂O₃-70%Al(OH)₃, ambas sinterizadas a 1500°C, por 5 horas (aumento de 5.000 vezes).

Como apresentado na seção 2.2.2, esse comportamento encontra similar entre estudos na literatura e pode ser explicado em termos da dificuldade intrínseca do espinélio para densificar [4-6] e da expansão volumétrica que segue sua formação [7]. Essa amostra *simultaneamente*: 1) Contém uma grande quantidade de hidrotalcita, levando a uma elevada perda de massa durante a decomposição térmica gerando altos níveis de porosidade. 2) Possui uma composição química capaz de gerar exclusivamente espinélio, que permite que essa elevada porosidade seja preservada em altas temperaturas. 3) A natureza expansiva dessa reação de formação minimiza a retração volumétrica total e contribui ainda mais na preservação dos poros. Esse último efeito

fica bastante evidente na imagem da Figura 21b e dilatograma da 22bii: em 1280°C o sistema pára de retrair e começa a se expandir até 1500°C, confirmando essa hipótese.

Figura 24: Difração de raios-X para as amostras contendo 70 %volume da hidrotalcita 60%MgO-40%Al(OH)₃ após tratamentos térmicos a a) 1100°C e b) 1500°C (S = espinélio (MgAl₂O₄) e P = periclásio (MgO)).

Outro ponto importante a ser destacado nesses resultados diz respeito às composições contendo 30 %volume e 97 %volume de hidrotalcita. Os baixos níveis de porosidade observados nesses casos estão associados ao grande excesso de α -Al₂O₃ e MgO, respectivamente, em relação à estequiometria do espinélio. Em altas temperaturas (acima de 1200°C), esses excessos de Al₂O₃ e MgO nas composições tendem a migrar para as regiões de contornos, precipitando-se na forma de coríndon e periclásio, restringindo o crescimento dos grãos e, assim, tornando a densificação mais intensa [5]. Essa estratégia (adicionar excesso de Al₂O₃ ou MgO a composições de espinélio

eletrofundido) é comumente utilizada em tijolos refratários densos justamente para facilitar sua densificação [7].

Finalmente, é importante ressaltar que, em relação às amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$, aquelas à base de hidrotalcita com composição total próxima ou igual à do espinélio (50 %volume, 70 %volume e 85 %volume) apresentaram maiores níveis de porosidade e resistência mecânica, com menor retração volumétrica total.

4. Considerações finais

Nesta Tese demonstrou-se a possibilidade de utilizar o composto hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), previamente sintetizado a partir de suspensões aquosas de óxido de magnésio (MgO) e hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), como agente porogênico em matrizes densas de óxido de alumínio (Al_2O_3) ou alumina.

O processo de cohidroxilação a partir de suspensões aquosas de MgO e $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentou excelente rendimento (aproximadamente 90 % do valor teórico esperado) e permitiu a formação de partículas de hidrotalcita ($D_{50} = 180 \text{ nm}$) com elevada cristalinidade e homogeneidade. Nesse processo, a rápida hidroxilação do MgO elevou o pH da suspensão favorecendo a dissolução do $\text{Al}(\text{OH})_3$. A dissolução simultânea desses íons em pH alcalino favorece a precipitação da hidrotalcita. A comparação com o reagente de grau analítico (sintetizado por processos de coprecipitação convencional) mostrou características bastante similares (densidade, área superficial e perda ao fogo). Verificou-se ainda que a temperatura do meio reacional e a proporção das fontes de íons Mg^{2+} e Al^{3+} são variáveis de grande importância para esse rendimento. O teor de água utilizado nas suspensões não apresentou influência significativa, desde que esteja acima do mínimo estequiométrico necessário para que a reação ocorra.

Devido às similaridades físico-químicas do óxido de alumínio e a hidrotalcita, suspensões estáveis desses materiais puderam ser preparadas pelos métodos convencionais e consolidadas com alumina hidratável como ligante. Após calcinação e sinterização, verificou-se a geração de estruturas com diferentes graus de porosidade, resistência mecânica e contração volumétrica total. Essas propriedades foram moduladas variando-se a proporção de hidrotalcita e alumina na composição. As composições cuja estequiometria se aproximaram da do espinélio de alumínio e magnésio (MgAl_2O_4) sofreram menor redução de porosidade e retração volumétrica mesmo após sinterização a 1500°C . Esse comportamento foi atribuído à dificuldade intrínseca que o espinélio possui em sinterizar (devido à complexidade de sua célula unitária e ao fato de ser uma solução sólida extensa) e à expansão volumétrica que ocorre localmente durante sua formação.

5. Referências

1. A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoot, L.J. Gauckler, *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review*, Journal of the American Ceramic Society 89 (6) (2006) 1771-1789.
2. Z. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, *High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $Al(OH)_3$* , Journal of the American Ceramic Society 84 (3) (2001) 485-491.
3. Z. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, *Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of hydroxide*, Journal of the American Ceramic Society 84 (11) (2001) 2638-2644.
4. R. Salomão, M.O.C. Villas-Bôas, V.C. Pandolfelli, *Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications*, Ceramics International 37 (2011) 1393-1399.
5. J.T. Bayley, R. Russel Jr., *Sintered spinel ceramics*, American Ceramic Society Bulletin 47 (11) (1968) 1025-1029.
6. S.R. Shah, A.H. Chokshi, R. Raj, *Porous Al_2O_3 -Spinel based polycrystals that resist free-sintering*, Journal of the American Ceramic Society 91 (10) (2008) 3451-3454.
7. M.A.L. Braulio, J.F.R. Castro, C. Pagliosa, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, *From macro to nanomagnesia: designing the in situ spinel expansion*, Journal of the American Ceramic Society 91 (9) (2009) 3090-3093.
8. W.T. Reiche, Anionic clay minerals, Chemtech 1 (1986) 58-63.
9. L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Kagunya, W. Jones, *Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material*, Journal Materials Chemistry 2 (10) (1992) 1069-1073.
10. C.P. Kelkar, A.A. Schultz L.A. Cullo, *Synthesis of hydrotalcite-like materials with a sheet-like morphology*. In: *Synthesis of porous materials – zeolites, clays and nanostructures*, Marcel Dekker Inc., EUA, 1997.
11. A. Vaccari, Layered double hydroxides: present and future, Applied Clay Science, 22 (1-2) (2002) 75-76.
12. R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: calcium aluminate cement and hydratable alumina*, Ceramics International 35 (8) (2009) 3117-3124.
13. K. Ghanbari, J.H. Sharp, W.E. Lee, *Hydration of refractory oxides in castable bond systems – I: alumina, magnesia, and alumina – magnesia mixtures*, Journal of the European Ceramic Society 22 (4) (2002) 495-503.

14. G. Ye, T. Troczynski, *Hydration of hydratable alumina in the presence of various forms of MgO*, *Ceramics International* 32 (2006) 257-262.
15. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*, *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.
16. E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações*, *Química Nova* 21 (3) (1998) 300-311.
17. D.G. Evans, X. Duan, *Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine*, *Chemical Communications* 5 (2006) 485-496.
18. F.P. Bonina, M.L. Giannossi, L. Medici, C. Puglia, V. Summa, F. Tateo, *Diclofenac-hydrotalcite: In vitro and in vivo release experiments*, *Applied Clay Science* 41 (2008) 165-171.
19. L. P. Cardoso, R. Celis, J. Cornejo, J. B. Valim, *Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006) 5968-5975.
20. M. C. Hermosín, I. Pavlovic, M. A. Ulibarri, J. Cornejo, *Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: sorption capacity and mechanism*, *Water Research* 30 (1) (1994) 171-177.
21. P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides*, *Journal of Colloid and Interface Science* 229 (3) (2000) 346-352.
22. T. Kameda, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki, *Synthesis of hydrotalcite from seawater and its application to phosphorus removal*, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 177 (2002) 1503-1506.
23. E. C. Kruissink, L. L. van Reijen, J. R. H. Ross, *Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature. Part I: Chemical composition and structure of the precipitates*, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 77 (1981) 649-663.
24. E. P. Giannelis, D. G. Nocera, T. J. Pinnavaia, *Anionic photocatalysts supported in layered double hydroxides: intercalation and photophysical properties of a ruthenium complex anion in synthetic hydrotalcite*, *Inorganic Chemistry* 26 (1987) 203.
25. S. Velu, C. S. Swamy, *Alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcites*, *Applied Catalysis A* 119 (2) (1994) 241-252.
26. J. M. L. Nieto, A. Dejoz, M. I. Vazquez, *Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite*, *Applied Catalysis* 132 (1) (1995) 41-59.
27. C. Cativiela, F. Figueras, J. I. García, J. A. Mayoral, M. M. Zurbano, *Hydrotalcite-catalyzed alkylation of 2,4-pentanedione*, *Synthetic Communications* 25 (11) (1995) 1745-1750.

28. J. N. Armor, T. A. Braymer, T. S. Farris, Y. Li, F. P. Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, C. S. Swamy, *Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams*, Applied Catalysis B: Environmental 7 (3-4) (1996) 397-406.
29. A. Brito, M. E. Borges, M. Garín, A. Hernández, *Biodiesel production from waste oil using Mg-Al layered double hydroxide catalysts*, Energy & Fuels 23 (2009) 2952-2958.
30. G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. De Lazzaro, M. Zammarano, *Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer*, Polymer Degradation and Stability 74 (2001) 457-464.
31. S.P. Newman, W. Jones, P. O'Connor, D.N. Stamires, *Synthesis of the 3R₂ polytype of a hydrotalcite-like mineral*, Journal of Materials Chemistry (Communication) 12 (2002) 153-155.
32. Z.P. Xu, G.Q. Lu, *Hydrothermal synthesis of layered Double hydroxides from mixed MgO and Al₂O₃: LHD formation mechanism*, Chemistry of Materials 17 (2005) 1055-1062.
33. S. Mitchell, T. Biswick, W. Jones, G. Willians, D. O'Hare, *A synchrotron radiation study of the hydrothermal synthesis of layered double hydroxide from MgO and Al₂O₃ slurries*, Green Chemistry 9 (2007) 373-378.
34. J.S. Valente, M.S. Cantu, F. Figueras, *A simple environmentally friendly method to prepare versatile hydrotalcite-like compounds*, Chemistry of Materials 20 (2008) 1230-1232.
35. R. Salomão, L.M. Milena, M.H. Wakamatsu, V.C. Pandolfelli, *Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors*, Ceramics International 37 (2011) 3063-3070.
36. G.K. Layden, G.W. Brindley, *Kinetics of Vapor-Phase Hydration of Magnesium Oxide*, Journal of the American Ceramic Society 46 (11) (1963) 518-522.
37. A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka, *Hydration Characteristics of Magnesia*, Taikabutsu Overseas 16 (3) (1995) 3-11.
38. S. Chatterji, *Mechanism of Expansion of Concrete due to the Presence of Dead-Burnt CaO and MgO*, Cement and Concrete Research 25 (1) (1995) 51-56.
39. A. Kaneyasu, S. Yamamoto, A. Yoshida, *Magnesia Raw Materials With Improved Hydration Resistance*, Taikabutsu Overseas 17 (2) (1996) 21-26.
40. A. Yoshida, T. Nemoto, A. Kaneyasu, *Evaluation Method for Hydration Resistance of Magnesia Fine Powder and Effect of B₂O₃ Content in Magnesia Raw Materials*, Proceeding of UNITECR' 03, Osaka, 433-436 (2003).
41. R. Salomão, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, *A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables*, Ceramics International 33 (2007) 803-810.

42. R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *Magnesia sinter hydration dehydration behavior in refractory castables*, *Ceramics International* 34 (2008) 1829-1834.
43. L.F. Amaral, I.R. Oliveira, E. Frollini, V.C. Pandolfelli, *Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration*, *Ceramics International* 36 (2010) 1047-1054.
44. V.G. Domiciano, R. Salomão, I.R. Oliveira, V.C. Pandolfelli, *Hydration of Aluminium Powder in High-Carbon Containing Refractory Castables*, *American Ceramic Society Bulletin* 84 (5) (2005) 9101-9105.
45. P. Colombo, *Conventional and novel processing methods for cellular ceramics*, *Philosophical Transaction of the Royal Society A* 364 (2006) 109-124.
46. D.J. Green, P. Colombo, *Celular ceramics: intriguing structures, novel properties and innovative applications*, *Materials Research Society Bulletin* 28(4) (2003) 296-300.
47. L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Negro, *Ceramic foams by powder processing*, *Journal of the European Ceramic Society* 18(9) (1988) 229-350.
48. U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoot, J.L. Gauckler, *Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams*, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (1) (2007) 16-22.
49. U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, D. Steinlin, E. Tervoot, J.L. Gauckler, *Processing of particle-stabilized wet foams into porous ceramics*, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (11) (2007) 3407-3414.
50. O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, *Processing of porous ceramics by starch consolidation*, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (2) (1998) 131-140.
51. M.O. Carlos, J.R. Garcia, I.R. Oliveira, R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *Cerâmicas porosas obtidas por heterocoagulação*, *Cerâmica* 318 (51) (2005) 78-84.
52. Y. Hotta, P.C.A. Alberius, L. Bergstrom, *Coated polystyrene particles as templates for ordered macroporous silica structure with controlled wall thickness*, *Journal of Materials Chemistry* 13 (3) (2003) 496-501.
53. F. Tang, H. Fudouzi, Y. Sakka, *Fabrication of macroporous alumina with tailored porosity*, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (12) (2003) 2050-2054.
54. R. Salomão, V.C. Pandolfelli, *Polypropylene fibers and their effects on processing refractory castables*, *International Journal of Applied Ceramics Technology* 4 (6) (2007) 496-502.
55. M. Rajamathi, S. Thimmaiah, P.E.D. Morgan, R. Seshadri, *Macroporous materials from crystalline single-source precursors through decomposition followed by selective leaching*, *Journal of Materials Chemistry* 11 (10) (2001) 2489-2492.
56. Y. Hongo, *ρ -Alumina bonded castables refractories*, *Taikabutsu Overseas* 9 (1) (1988) 67-72.

57. R. Zhou, R.L. Snyder, *Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transitions aluminas*, Acta Crystallography 47 (1991) 617-630.
58. W. Mista, J. Wrzyszc, *Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite*, Thermochemica Acta 331 (1) (1999) 67-72.
59. Diagrama de fase gerado pelo programa PhaseDiagram-Web: FactSage 6.3 (Base de dados: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Mg-O_MgO-Al2O3.jpg&dir=FToxid) (Acessado em 31 de Agosto de 2012).
60. S.D.F. Rocha, M.B. Mansur, V.S.T. Ciminelli, *Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 79 (8) (2004) 816-821.
61. M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Segunda Edição, National Association of Corrosion Engineers, EUA, 1974, p.456-490.

6. Sobre o Autor

Rafael Salomão, nascido em Araras (SP), casado e com 35 anos é Engenheiro de Materiais (Ênfase em Materiais Poliméricos, 1999). Realizou seu Mestrado em Engenharia de Materiais e Doutorado e Pós-Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos no Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM, Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa-UFSCar), coordenado pelo Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli.

Entre 2007 e 2010, foi professor Adjunto do curso de graduação em Engenharia de Materiais e da Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC (UFABC), em Santo André (SP). Desde 2010, é professor Doutor do curso de Engenharia de Materiais e Manufatura da Escola de Engenharia de São Carlos e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo.

É Bolsista de Produtividade em Pesquisa Nível 2 pelo Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) desde 2008 e autor e co-autor de mais de 60 publicações em periódicos nacionais e internacionais de seletiva política editorial. É coordenador do Grupo de Pesquisa em Soluções Integradas para Manufatura e Materiais Cerâmicos (SIMMaC). Suas linhas de pesquisa principais são: i) Cerâmicas refratárias porosas com estrutura hierarquizada para aplicações em altas temperaturas; ii) Desenvolvimento e caracterização de nanopartículas cerâmicas multifuncionais para compósitos poliméricos termoplásticos; iii) Suspensões cerâmicas contendo novos ligantes poliméricos (orgânicos e inorgânicos) e sua caracterização reológica; 4i) Ética & nanotecnologia: uma abordagem interdisciplinar.

É membro do Conselho Diretor da Associação Brasileira de Cerâmica (ABCCeram, 2010) e da Associação de Ex-Alunos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMAEx, 2012). Membro do Conselho Editorial das revistas *Interceram* e

Refractories Manual (2011) e *American Ceramic Society Bulletin* (American Ceramic Society, 2012). Revisor dos periódicos *Cerâmica* (2007), *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (2007), *Materials Research* (2009), *Ceramics International* (2010), *International Journal of Applied Ceramic Technology* (2010), *Journal of the European Ceramic Society* (2011) e *Journal of the American Ceramic Society* (2012).

É leitor compulsivo, entusiasta da divulgação do pensamento científico, músico multinstrumentista amador e culinária autodidata.

Doador de órgãos.

Contato:

Prof. Dr. Rafael Salomão

Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP). Avenida Trabalhador São-carlense, 400 CEP 13560-970 São Carlos, SP.

Telefone: (16) 33739576. E-mail: rsalomao@sc.usp.br

Plataforma Lattes (CNPq): <http://lattes.cnpq.br/6005194561707106>.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3392-6857>.

SCOPUS: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=7004514411>.

Researcher ID: <http://www.researcherid.com/rid/H-9026-2012>.

Página pessoal: <https://sites.google.com/site/rflslm/>.