

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PEDRO HENRIQUE LOPES CARDOSO

Obtenção de cerâmicas porosas no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg(OH)}_2$

São Carlos

2015



PEDRO HENRIQUE LOPES CARDOSO

Obtenção de cerâmicas porosas no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg(OH)}_2$

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Departamento de  
Engenharia de Materiais da  
Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Engenheiro de  
Materiais

Área de Concentração: Materiais  
Cerâmicos

Orientador: Prof. Assoc. Rafael  
Salomão

São Carlos

2015

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.

L2680

Lopes Cardoso, Pedro Henrique  
Obtenção de Cerâmicas Porosas no Sistema  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg(OH)<sub>2</sub> / Pedro Henrique Lopes Cardoso;  
orientador Rafael Salomão. São Carlos, 2015.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e  
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2015.

1. Cerâmicas porosas. 2. Hidróxido de Magnésio. 3.  
Hidróxido de Alumínio. 4. Espinélio. I. Título.

PEDRO HENRIQUE LOPES CARDOSO

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS NO SISTEMA  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg(OH)}_2$**

Relatório final, apresentado a Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Cerâmicos

São Carlos, 17 de julho de 2015.

## Formulário para relatório de defesa de TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

|                                     |   |  |                            |
|-------------------------------------|---|--|----------------------------|
| Aluno                               | Pedro Henrique Lopes Cardoso                                    |  | No. USP: 7591330           |
| Orientador ou resp. pela disciplina | Rafael Salomão  |  | No. USP: 6265000           |
| Titulo do TCC                       | Obtenção de cerâmicas porosas no sistema $Al_2O_3$ - $Mg(OH)_2$ |  |                            |
| Curso ou Ênfase                     | Engenharia de Materiais e Manufatura                            |  |                            |
| Disciplina                          | SMM0325 Trabalho de Conclusão de Curso                          |  |                            |
| Local da defesa:                    | Auditório do SMM  |  | Data de defesa: 17/07/2015 |

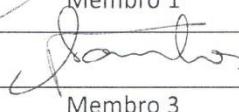
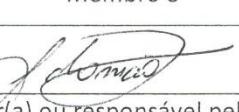
Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

| Membros da Comissão Julgadora | Vínculo        | Sigla Unidade | Nota |
|-------------------------------|----------------|---------------|------|
| Rafael Salomão                | Orientador     | SMM/USP       | 10.0 |
| Carlos Alberto Fortulan       | Especialista   | SEM/USP       | 10.0 |
| Fernando Santos               | Convidado Ext. | BUNTECH       | 10.0 |

|                 |   |
|-----------------|---|
| Média =         | 10  |
| Resultado final | ( ) Aprovado      (X) Necessita de ajustes      ( ) Reprovado |

Observações da Comissão Julgadora

Eu, Priscila Gomato, Auxiliar Acadêmico, lavrei o presente relatório que assino com os(as) Senhores(as). São Carlos, 17/07/2015

|   |                                       |
|---|---------------------------------------|
|  | Membro 2                              |
|  | Membro 4                              |
|  |                                       |
| Orientador(a) ou responsável pela disciplina  | Priscila Gomato<br>Auxiliar Acadêmico |

Dedico esse trabalho

A meu orientador e amigo Rafael Salomão, que não apenas colocou-me no caminho certo, mas trilhou-o comigo;

A todos os meus amigos que fizeram parte dessa conquista;

A meus pais, Paulo César Cardoso e Mary Nilza Garcia Lopes, por todo o esforço e dedicação que permitiu-me chegar até aqui;

A meus outros pais, José Celso Rocha e Carmen Lúcia Balak Pedroso Rocha, por toda ajuda nesse caminho, e antes dele;

A minha namorada, Natália Balak Pedroso Rocha, por estar ao meu lado sempre que precisei e por todo suporte e amizade.

### Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP pela infraestrutura;

Ao grupo de pesquisa SIMMaC, pelo oportunidade;

À Universidade de São Paulo;

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido;

Aos técnicos dos laboratórios pela contribuição ao trabalho;

À Almatis (Alemanha), à Alcoa Alumínio (Brasil) e à Magnesita Refratários SA (Brasil) pela doação das matérias primas.

## RESUMO

*Cerâmicas porosas encontram grande campo de aplicação como isolantes térmicos em processos industriais que envolvam geração, troca ou manutenção de calor. Esse bom desempenho se explica pelo fato desses materiais combinarem a baixa condutividade térmica dos materiais porosos com a elevada refratariedade das cerâmicas. Um ponto que ainda necessita aprimoramento em relação a seu desempenho é a manutenção da capacidade de isolamento térmico em temperaturas elevadas (acima de 1300°C) por longos períodos. Nesses casos, a densificação promovida pela sinterização, reduz a quantidade de poros, comprometendo seu desempenho. Trabalhos recentes indicam que a preparação de estruturas porosas a base de espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) apresentam boa resistência à densificação devido à inerente dificuldade de sinterização que este composto apresenta. Isso ocorre devido à expansão volumétrica que acompanha a formação deste composto e ao fato de ele permanecer como solução sólida em uma extensa faixa de composição e temperatura (favorecendo assim crescimento de grão em detrimento da sinterização). Embora esse efeito seja deletério em cerâmicas densas, pode ter grande aplicação tecnológica em estruturas porosas. Neste projeto, serão combinadas matérias primas que podem simultaneamente gerar poros (óxido de alumínio e hidróxido de magnésio) e formar espinélio após sua decomposição. Proporções desses materiais foram combinadas e preparadas, como suspensões aquosas, consolidadas por meio de moldagem direta e sinterizadas em diferentes temperaturas. Por meio de medidas de resistência mecânica, porosidade e tamanho de poros encontrou-se um ponto ótimo entre geração de poros (para uma boa capacidade de isolamento térmico) e sinterização (para garantir a resistência termomecânica durante o uso). Análise das amostras por difração de raios-X e microscopia eletrônica permitiram correlacionar as propriedades obtidas com a composição da amostra e sua microestrutura.*

*Palavras-chave: Cerâmicas porosas, hidróxido de magnésio, hidróxido de alumínio, espinélio.*



## ABSTRACT

*Porous ceramics find a wide range of applications as thermal insulators in industrial processes involving generation, exchange and maintenance of heat. This fine performance is explained by the fact that these materials combine the low thermal conductivity of porous materials with the high refractoriness of ceramics. A point that still needs improvement is the maintenance of capacity for thermal insulating at high temperatures (over 1300°C) for longs periods. In these cases, the densification promoted by sintering, reduces the amount of pores, compromising its performance. Recent studies indicate that spinel-porous structures based ( $MgAl_2O_4$ ) show good densification resistance due to their inherent difficulty for sintering. This is due to the volumetric expansion that follows the formation of this compound and the fact that it stays as solid solution in a widerange of compositions and temperatures (thus promoting grain growth at the expense of sintering). Although this effect is deleterious in dense ceramics, it can have useful technological application in porous structures. In this work, it was combined raw materials (aluminum oxide and magnesium hydroxide) that, simultaneously, can generate pores and originate spinel after its decomposition. Contents of this materials were combined to generate aqueous suspensions, consolidated by direct molding and sintered at different temperatures. By measurements of mechanical strength, porosity was found out by means of mechanical strength and porosity measurements. Analysis of the samples by X-ray diffraction allow correlate the properties obtained with the composition of the sample. Properties, microstructure and composition were related using X-ray diffraction and scanning electron microscopy.*

**Key-words:** Porous ceramics, magnesium hydroxide, aluminum hydroxide, spinel.



## Sumário

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1.     | Introdução e Justificativa .....  | 15 |
| 1.1.   | Considerações Gerais.....   | 15 |
| 1.2.   | Síntese da bibliografia fundamental .....   | 16 |
| 1.2.1. | Cerâmicas macroporosas: métodos de preparação .....                                   | 16 |
| 1.2.2. | Cerâmicas porosas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ..... | 21 |
| 1.2.3. | Cerâmicas porosas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Hidrotalcita .....              | 22 |
| 1.2.4. | Cerâmicas porosas no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Espinélio .....                | 24 |
| 2.     | Objetivos .....   | 25 |
| 3.     | Metodologia .....   | 27 |
| 5.     | Conclusões .....  | 49 |
| 6.     | Referências .....   | 53 |



## 1. Introdução e Justificativa

### 1.1. Considerações Gerais

Cerâmicas porosas são comumente utilizadas como isolantes térmicos graças a uma vantajosa combinação da elevada refratariidade e inércia química das cerâmicas com a baixa condutividade térmica da fase porosa. 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 são apresentados <sup>[1-21]</sup>. No entanto, a ampliação de seu uso em ambientes que envolvam a exposição prolongada a altas temperaturas (acima de 1300°C, como no caso de aplicações nas indústrias siderúrgicas e de cimento) durante vários meses, ainda esbarra em duas principais limitações: 1) a baixa resistência termomecânica devido à elevada porosidade (em especial, naqueles materiais com fração volumétrica de poros acima de 50 %) e 2) a redução de porosidade e consequentemente à perda da capacidade de isolamento térmico causadas pelos fenômenos de sinterização que se aceleram e se intensificam fortemente acima de 1100°C. Resultados da literatura <sup>[17,22]</sup> mostraram que a combinação de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) com geradores de poros à base de hidrotalcita ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ) ou hidróxido duplo lamelar (HDL) pode resultar em estruturas de elevada porosidade (acima de 50 %) e com baixa tendência a sinterizar mesmo em temperaturas elevadas (1500-1650°C). Esse fenômeno está associado a dois efeitos: 1) A decomposição térmica da hidrotalcita libera grande quantidade de água e  $CO_2$ , fazendo com que haja uma grande contração volumétrica nessas partículas, gerando poros quando incorporadas em uma matriz densa. 2) Após sua decomposição, a reação de formação de espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) é acompanhada de uma considerável expansão volumétrica devido à sua menor densidade, que dificulta a densificação das partículas. Além disso, por ser uma solução sólida extensa (em composição e temperatura), o espinélio possui dificuldade intrínseca em se densificar. Assim, esse composto possui simultaneamente os elementos necessários para a formação de poros e para sua preservação em altas temperaturas.

No entanto, a hidrotalcita ainda é um composto cuja obtenção em grandes quantidades possui custos elevados. Embora alguns estudos busquem <sup>[17]</sup> rotas mais eficazes e menos custosas para a síntese de hidrotalcita, esse composto ainda apresenta baixa disponibilidade

comercial. Em comparação, o hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), que possui uma estrutura semelhante à da hidrotalcita, pode ser mais facilmente obtido, em muitos casos *in natura*, a partir do mineral brucita, ou de água do mar<sup>[23]</sup>. Considerando-se que este também é um composto hidroxilado que se decompõe em temperaturas da ordem de 300°C, é de grande interesse tecnológico traçar uma comparação com a hidrotalcita e outros formadores de poros (como o hidróxido de alumínio,  $Al(OH)_3$ ) nessa aplicação<sup>[22]</sup>.

## *1.2. Síntese da bibliografia fundamental*

### *1.2.1. 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 com tamanho médio de poros (DP) acima de 50 nm (para as mesoporosas:  $50 > DP > 2$  nm e para as microporosas:  $DP < 2$  nm). 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<sup>[4, 5, 7, 8, 10, 11, 13-16]</sup>.

Neste Trabalho, 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, não necessidade de compactação e sinterização prévias, facilidade de instalação e menor impacto ambiental, quando se considera seu uso em aplicações de alta temperatura, em especial, isolamento térmico. São eles: 1) Incorporação de fases espumógenas<sup>[4, 5, 8, 13]</sup>, 2) Decomposição de precursores orgânicos<sup>[7, 14]</sup>; e c) Decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados<sup>[2, 3, 6, 19, 21]</sup>. 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 (Figura 1a e 1b). A suspensão então se une à fase líquida da espuma, ao redor das bolhas de ar e por meio da ação de agentes ligantes, previamente adicionados ao sistema, a suspensão é consolidada. A estrutura porosa sólida gerada passa, então, por processos de secagem (Figura 1c) e sinterização (Figura 1d). Bons

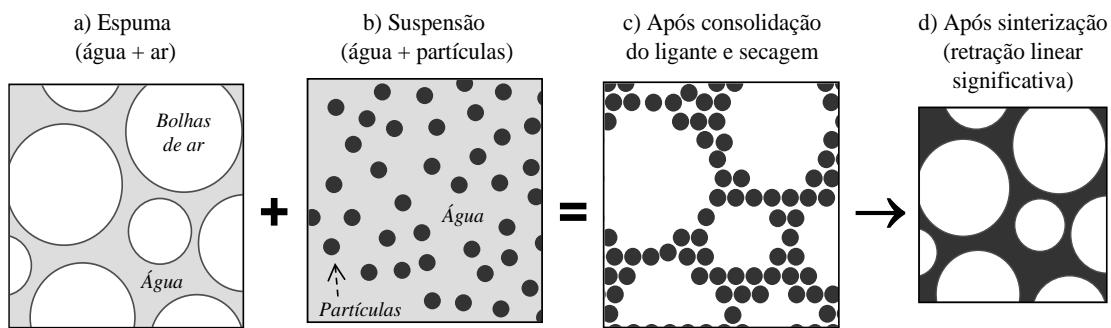


Figura 1: Representação do método da incorporação de espumógenos para produção de cerâmicas macroporosas.<sup>[24]</sup>

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 metilcelulose).<sup>[24]</sup>

Nas aplicações em larga escala, no entanto, as principais dificuldades desse método são garantir a reproduzibilidade 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. 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, 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 2a). 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 2b). Estruturas com porosidade orientada e porosidade totalmente aberta podem ser obtidas com uso de partículas com geometria fibrosa. 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: 1) 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. 2) 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 2b).

Na variante desse processo conhecida como heterocoagulação, essas dificuldade são parcialmente contornadas. Por meio de ajuste do pH das suspensões, da distribuição de tamanho de partícula e do uso de aditivos surfactantes catiônicos e aniónicos, 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 (Figura 2c e 2d). No entanto, a necessidade de um cuidadoso processo de dispersão e homogeneização, além da dificuldade de se remover os orgânicos ainda tornam esse processo pouco prático para aplicações em larga escala.

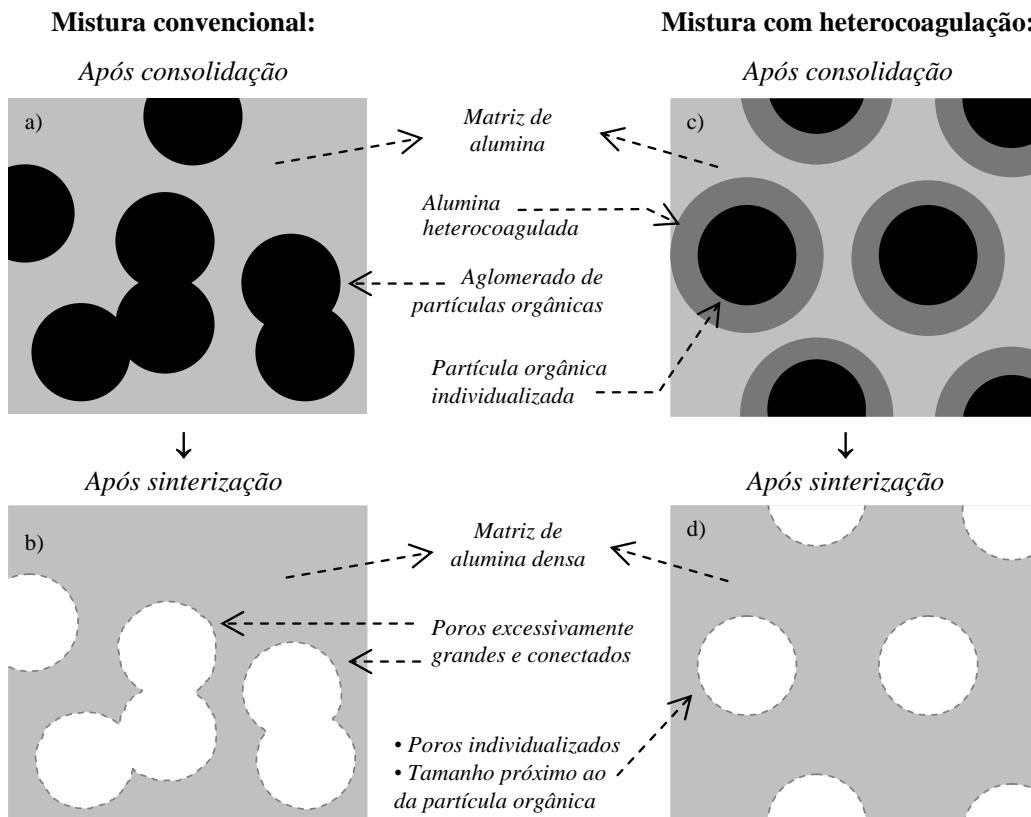


Figura 2: Representação do método da decomposição de precursores orgânicos para produção de cerâmicas macroporosas: a-b) técnica convencional e c-d) após heterocoagulação.<sup>[24]</sup>

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,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , entre outros possíveis) são introduzidas na matriz cerâmica densa durante a mistura e consolidação das suspensões (Figura 3a).

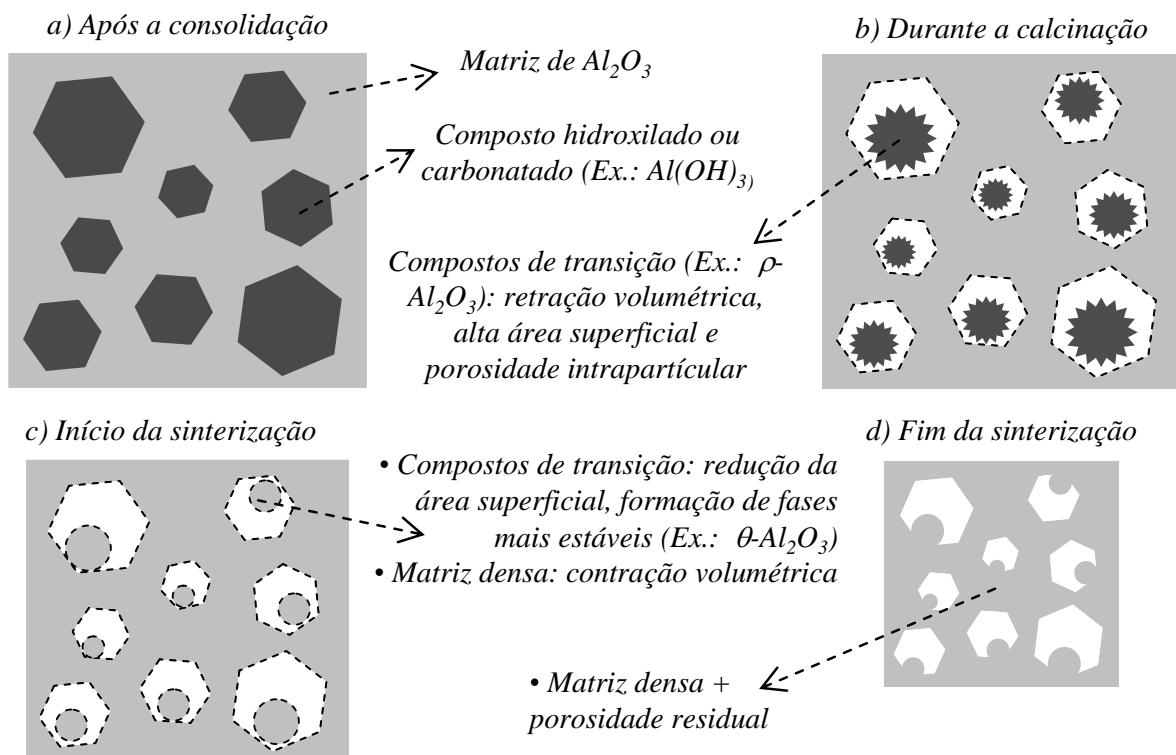


Figura 3: Representação do método da decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados ou carbonatados para produção de cerâmicas macroporosas.<sup>[24]</sup>

Durante o aquecimento inicial, dois mecanismos principais são responsáveis pela geração de grande quantidade de poros. 1) Uma fração da porosidade é decorrente da contração volumétrica que acompanha decomposição desses materiais, liberando o espaço ao redor das partículas (Figura 3b). 2) 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). Continuando o aquecimento, as fases de transição se estabilizam (Figura 3c), diminuindo sua área superficial. Cuidados necessários nesse método: i) rampas de aquecimento cuidadosas para evitar a pressurização da estrutura pelo vapor de água e ii) escolha racional dos compostos hidroxilados ou carbonatados para que não haja formação de fases de baixo 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, como significativa perda de porosidade (Figura 3d). 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.

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

Estruturas porosas obtidas a partir de óxido e hidróxido de alumínio (respectivamente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) tem forte apelo tecnológico pela facilidade de processamento que apresentam (mesmas condições de dispersão e ausência de fases de baixa refratariidade) e por seu baixo custo. 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  $\mu\text{m}$ , 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  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e é altamente poroso (poros internos da ordem de 50 a 200 nm já foram observados na literatura<sup>[6]</sup>). 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<sup>[6]</sup>).

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 bayerita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ):

|                |                     |                                  |                                  |                                  |                                  |                                  |
|----------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Fases:         | Al(OH) <sub>3</sub> | η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Transformação: | 250-500°C           | 500-600°C                        | 600-800°C                        | 800-1000°C                       | > 1000°C                         |                                  |

Acima de 1000°C, a formação de partículas muito pequenas de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oriundas da decomposição da bayerita 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.

Diversos trabalhos apontam soluções para minimizar a forte tendência à sinterização nesses casos. 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 bayerita com menor área superficial. Essa substituição atrasa a formação da α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sup>[2, 3, 14, 21]</sup>.

### 1.2.3. Cerâmicas porosas no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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)<sup>[17,23]</sup>. Esse comportamento foi atribuído a vários efeitos complementares. 1) Devido à sua baixa densidade (~ 2,1 g/cm<sup>3</sup>), a decomposição da hidrotalcita libera grandes quantidades de água e CO<sub>2</sub>, gerando elevada porosidade na estrutura (Equação 1). 2) Como sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura (entre 250-600°C), a saída dos voláteis ocorre de maneira menos propensa a pressurizar a estrutura. 3) Finalmente, à medida que o aquecimento do material prossegue, a combinação de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes na estrutura da hidrotalcita e na matriz de alumina começa a gerar espinélio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) por

volta de 1200°C, na região dos poros recém formados (Equação 1). Por se tratar de um composto tipo solução sólida, com ampla faixa de solubilidade na faixa de temperatura de trabalho (900-1994°C) (Figura 4) 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.

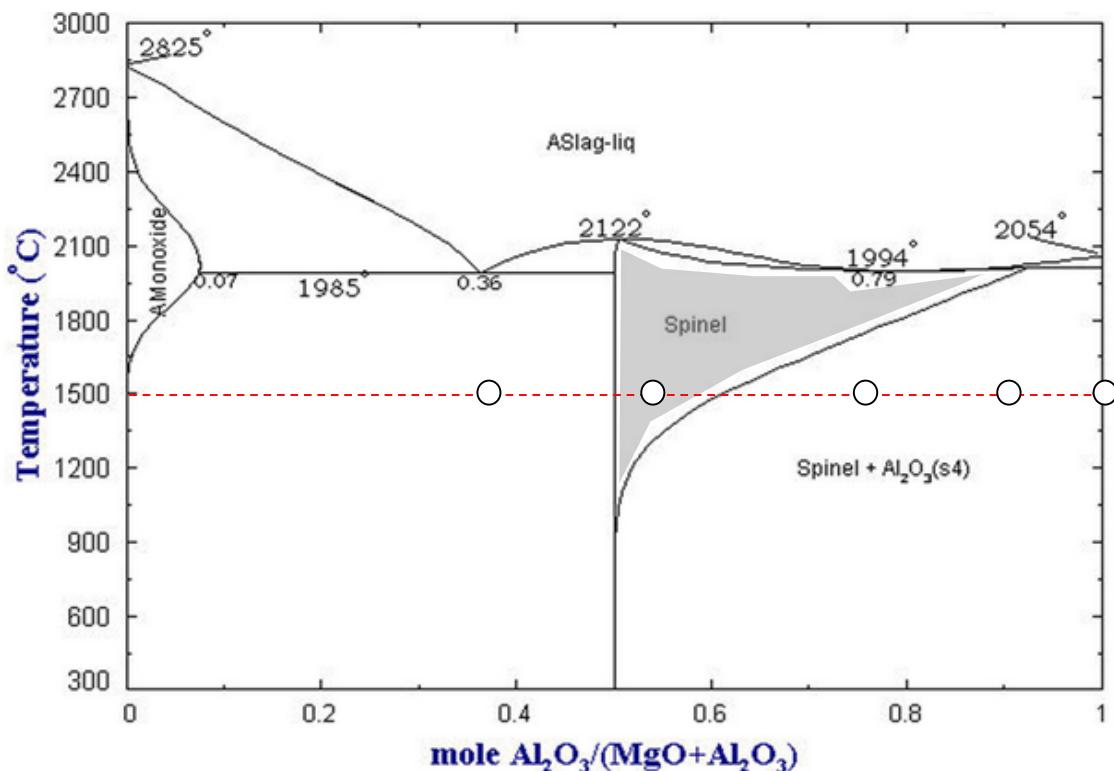
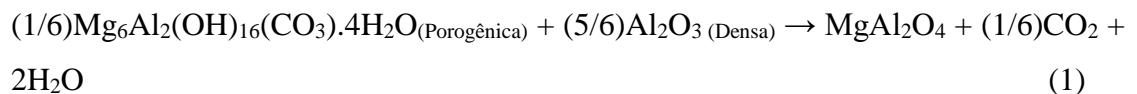


Figura 4: Diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . Observação: a linha pontilhada está sobre a temperatura de sinterização estudada (1500°C), com as composições estudadas em destaque.

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

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

O sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg(OH)}_2$  possui uma interessante combinação de propriedades. Enquanto o  $\text{Mg(OH)}_2$  pode ser utilizado com agente formador de poros após sua decomposição, a geração do espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , em temperaturas acima de 1200°C) pode reduzir a densificação preservando a porosidade<sup>[25, 26, 27]</sup>. Essa fase é caracterizada por apresentar uma estrutura cristalina cúbica e de fórmula geral  $\text{RO.R}_2\text{O}_3$  e que apresenta um aumento de volume em relação às outras fases o que dificulta sua sinterização.

É devido a essa combinação de propriedades que este trabalho se justifica e fundamenta. Os resultados obtidos aqui podem significar um grande avanço na obtenção de cerâmicas porosas, bem como trazer importantes melhorias para todos os setores industriais que tem suas atividades vinculadas a esses materiais.

## 2. Objetivos

Este trabalho, desenvolvido durante um projeto de iniciação científica (FAPESP, processo 2013/07306-8), se insere no Projeto Jovem Pesquisador Principal (coordenado pelo Prof. Dr. Rafael Salomão e apoiado pela FAPESP – processo 2010/19274-5 – “Nova rota de síntese de hidrotalcita e sua utilização para produção de estruturas cerâmicas porosas para isolamento térmico de alta temperatura”) como uma variável de comparação. No Projeto Principal, o gerador de poros é a hidrotalcita, um hidróxido misto de alumínio e magnésio, onde esses átomos metálicos se encontram previamente unidos na estrutura cristalina do composto. Nesta Proposta, as questões que se deseja responder são:

- *O hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ) pode ser usado para geração de uma estrutura porosa à base de espinélio ( $MgAl_2O_4$ )?*
- *Quais devem ser: i) as proporções ideais entre reagentes? ii) as condições adequadas de processamento via suspensões aquosas?*
- *Pode haver dificuldades de processamento (dispersão, principalmente)?*

Variando-se a relação molar de  $MgO/Al_2O_3$  no sistema e a temperatura de sinterização, será evidenciada a competição entre os mecanismos de geração de poroso (devido à decomposição do hidróxido) e de densificação (dificultada pela formação de espinélio). Espera-se encontrar um ponto ótimo que associe elevada porosidade e resistência mecânica.



### 3. Metodologia

Inicialmente foram realizados ensaios para caracterização das propriedades físicas das matérias primas que serão utilizadas durante as etapas posteriores do Projeto: alumina calcinada ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A-2G, Alcoa Alumínio, Brasil), hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>, Hydral 710, Almatis, Alemanha), alumina hidratável ( $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alphabond 300, Almatis, EUA) e hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>, M3O, Magnesita Refratários S.A., Brasil, MgO hidratado por 24 h a 150°C em autoclave).

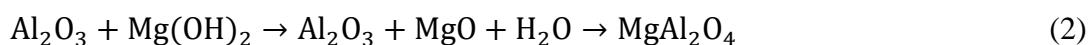
Nesses ensaios foram determinadas: a) distribuição de tamanho de partículas ( $\mu$ m, D<sub>50</sub> e D<sub>90</sub>) por meio de método eletroacústico (Equipamento DT1202, Dispersion Technology Inc., EUA); b) densidade real (g.cm<sup>-3</sup>) por picnometria de Hélio (Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, ASTM C1069-09); c) área superficial específica (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA); e d) perda ao fogo (% massa, após 5 h a 900°C, 5°C/min).

A investigação sobre a morfologia das partículas das matérias primas através de microscopia eletrônica de varredura (FEI 2013, EUA). As partículas foram misturadas em álcool isopropílico, dispersas com ultrassom por 2 minutos e gotejadas em uma placa de silício metálico. Após evaporação do orgânico, receberam recobrimento de filme de ouro para evitar carregamento de eletricidade estática.

Os teores ideais de dispersante (FS20, BASF, Alemanha) para cada matéria prima foram determinados utilizando-se um misturador mecânico (PowerVisc, IKA, Alemanha). Suspensões aquosas com 30 % vol. de sólidos foram preparadas (500 rpm, 5 minutos) para cada matéria prima inicialmente sem dispersante. Em seguida, mantendo-se essa rotação constante, alíquotas de FS20 (0,01 % massa em relação ao pó seco) foram adicionadas às suspensões. Após cada adição de dispersante e um período de homogeneização de 60 s, a viscosidade aparente ( $\eta$ ) da suspensão foi medida em um viscosímetro (Brookfield, LVDV-II+PRO, EUA), usando a configuração cilindros coaxiais com adaptador para pequenas amostras (barril: 19 mm de diâmetro por 65 mm de altura e ferramenta: 17,47 mm de diâmetro por 31,85 mm de altura) e uma taxa de cisalhamento constante de 50 s<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas após 60 s de estabilização. Durante as medidas, as suspensões foram mantidas a 25°C±0,5°C com uso de um banho térmico (Brookfield, TC550, EUA). Diferentemente de outros dispersantes, o FS20 não produz uma curva de viscosidade versus teor de aditivo com formato parabólico, como observada para acetato di-amônio ou poliacrilato de sódio, por exemplo. Assim, o teor ideal de

dispersante de cada matéria prima foi considerado como aquele responsável pela redução de 97 % da viscosidade inicial da suspensão sem dispersantes.

Uma vez caracterizadas as matérias primas, selecionou-se quais seriam as composições estudadas. As composições foram estabelecidas de modo que os sistemas contendo  $Mg(OH)_2$  ou  $Al(OH)_3$  (como referência) contivessem os mesmos teores volumétricos de agentes porogênicos, teor total de sólidos e permitissem a formação da fase espinélio após sinterização a 1500°C, segundo a equação 2:



Essas composições são apresentadas na Tabela 1, abaixo:

Tabela 1: Composições Testadas e seus respectivos comparativos.

| Matérias primas           | Referência (Sem agente porogênico) | Referência (com $Al(OH)_3$ ) |      |      | Amostras com $Mg(OH)_2$ |       |        |       |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|------|------|-------------------------|-------|--------|-------|
| Alumina calcinada (%vol)  | 90                                 | 67,5                         | 45   | 22,5 | 78,70                   | 67,10 | 43,40* | 27,70 |
| Alumina hidratável (%vol) | 10                                 | 10                           | 10   | 10   | 10                      | 10    | 10     | 10    |
| $Al(OH)_3$ (%vol)         | -                                  | 22,5                         | 45   | 67,5 | -                       | -     | -      | -     |
| $Mg(OH)_2$ (%vol)         | -                                  | -                            | -    | -    | 11,30                   | 22,90 | 46,60  | 62,30 |
| Água (%vol)               | 50                                 | 50                           | 50   | 50   | 50                      | 50    | 50     | 50    |
| FS20 (%massa seca de pó)  | 0,51                               | 0,55                         | 0,63 | 0,71 | 0,64                    | 0,68  | 0,71   | 0,75  |

(\*Composição com estequiometria 100% espinélio)

Para a preparação da suspensão primeiramente os pós ( $Al_2O_3 + Mg(OH)_2$  ou  $Al_2O_3 + Al(OH)_3$ ), água e dispersante foram misturados por 2 h em moinho de esferas (esferas de  $ZrO_2$ , 6mm,

razão 5:1). Em seguida, foi adicionada a alumina hidratável e a suspensão foi homogeneizada em misturador mecânico por 1 min a 1000 rpm. As amostras foram moldadas na forma de cilindros (20 x 20 mm, 20 x 80 mm e 6 x 8 mm) em cilindros de PVC e submetidas a alguns minutos em uma plataforma vibratória para auxiliar na expulsão das bolhas de ar, garantindo assim que a porosidade obtida fosse proveniente apenas da saída de água e da decomposição dos hidróxidos utilizados como agentes porogênicos.

As amostras foram curadas por 24 h a 50°C em ambiente fechado, por 24 h a 50°C em ambiente ventilado e, após desmoldagem, secas por 24 h a 120°C para que toda a água livre fosse retirada do sistema.

Após o período de secagem, as amostras foram pesadas e medidas (as medições foram feitas diametralmente e longitudinalmente em três pontos distintos do corpo de prova, e assim foi feita uma média das medidas para utilização nos ensaios para a determinação da porosidade, do módulo elástico e da resistência mecânica).

Para a medida do Módulo Elástico (E) utilizou-se o equipamento Soneslastic (ATCP Engenharia Física, Brasil), que permite a medida por meio da técnica de excitação por impulso amostras cilíndricas de 20 x 80 mm de acordo com a norma ASTM C 1198-91. Utilizou-se picnometria de hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) para a determinação da densidade do material em pó ( $\rho$ ) para a medição da Porosidade Total Geométrica. A massa do corpo de prova foi mensurada numa balança de precisão. Com os dados de massa e densidade foram calculadas as densidades aparentes (DA); com as quais é calculada a Porosidade Total Geométrica, segundo a equação 3, descrita abaixo:

$$PTG(\%) = 100\% \cdot (1 - DA/\rho) \quad (3)$$

A obtenção dos dados de Resistência Mecânica ( $\sigma_R$ ) foi feita com a realização de ensaios de compressão uniaxial em cilindros de 20 x 20 mm até a sua ruptura em equipamento MTS TESTSTAR, com taxa de deformação de 1mm/min. Os ensaios descritos foram conduzidos em todas as amostras, tanto verdes como depois de sinterizadas. Para as amostras que foram sinterizadas, o ciclo do tratamento térmico é descrito a seguir: aquecimento de 0,5°C/min até 600°C e de 2°C/min até 1500°C por 5 h; resfriamento de 5°C/min até a temperatura ambiente.

A dilatometria das amostras (6 x 8 mm) foi realizada em um equipamento DIL402C (Netzsch, Alemanha).

Os ensaios de Difração de Raios-X (DRX) foram realizados em amostras sinterizadas moídas em almofariz ( $D_{part.} < 100\mu\text{m}$ ). As fases formadas em cada composição foram identificadas por meio de difração de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação  $\text{K}\alpha = \text{Cu}$ ,  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ,  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  e velocidade de varredura  $2^\circ/\text{min}$ ). A análise dos resultados foi feita com base no banco de dados JCPDS para alumina, o espinélio e a magnésia (JCPDS 46-1212 – Córindon, JCPDS 77-0435 – Espinélio, JCPDS 4-0829 – Periclásio, respectivamente), buscando-se indentificar o ponto de ocorrência do espinélio e determinar quando ocorre o excesso de cada uma das fases de origem.

As observações das microestruturas das amostras foram feitas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, FEI, Inspect F-50, Holanda, Laboratório de Microscopia Eletrônica, Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos, CTMH). Avaliação das imagens geradas pelo MEV ajuda na compreensão dos fenômenos sofridos pela microestrutura e observação da sinterização.

#### 4. Resultados e Discussões

A Tabela 2 mostra o resultado das caracterizações físicas das matérias primas testadas.

Tabela 2: Propriedades das matérias primas utilizadas neste estudo.

|  | a) Alumina calcinada (AC)   | b) Hidróxido de alumínio (HA)   | c) Alumina hidratável (AH)  | d) Mg(OH) <sub>2</sub> (HM) |
|--|---|---|---|-----------------------------|
| Composição química (%massa, valores típicos)                       | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 99.4;<br>Na <sub>2</sub> O: 0.30;<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.04;<br>SiO <sub>2</sub> : 0.08 | Al(OH) <sub>3</sub> : 99.7;<br>Na <sub>2</sub> O: 0.256;<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.007;<br>SiO <sub>2</sub> : 0.004 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 88,00;<br>Na <sub>2</sub> O: 0,6;<br>SiO <sub>2</sub> : 0,3;<br>CaO: 0,1 | 99.2<br>Mg(OH) <sub>2</sub> |
| Área superficial específica (BET; $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 1,8   | 4,2   | 189   | 5,8                         |
| Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ ; $D_{50}$ / $D_{90}$ )       | 3,89 / 22,79  | 10,1 / 29,9   | 7,6 / 31,9  | 12,5 / 35,4                 |
| Densidade (picnometria de He, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )      | $3.97 \pm 0.05$   | $2.44 \pm 0.05$   | $2.71 \pm 0.05$   | $2.48 \pm 0.05$             |
| Perda ao fogo (%massa, 1000°C, 5 h)                                | 0.81  | 34.9  | 25-250°C: 4,5;<br>250-1000°C: 7,5   | 44,2                        |
| Teor ideal de FS20 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )               | 0,153   | 0,203   | 0,009   | 0,362                       |

a) A-2G, Alcoa, Brasil; b) Hydrogard, Alcoa Alumínio, Brasil; c) Alphabond 300, Almatis, EUA; d) QMA G200AR hidratada em autoclave (150°C, 24h), Magnesita Refratários S.A., Brasil.

As partículas utilizadas neste estudo possuem morfologia e características bastante distintas entre si (Figs. 5a-b, 5c-d, 5e-f, 5g-h, Tabela 2). A alumina calcinada (Fig. 5a-b) é obtida 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 5c-d) 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. A alumina hidratável (Figura 5e-f) é formada pela decomposição incompleta do  $\text{Al(OH)}_3$ , em temperaturas de 1100°C e usando taxas de aquecimento da ordem de 500°C/min (*flash calcination*). Devido a isso, a estrutura é formada por partículas irregulares, repletas de microtrincas. O  $\text{Mg(OH)}_2$  (Figura 5g-h) apresenta uma estrutura formada pela agregação de unidades menores formadas durante o processo de hidroxilação do  $\text{MgO}$ . Comportamentos similares podem ser encontrados na literatura <sup>[22]</sup>.

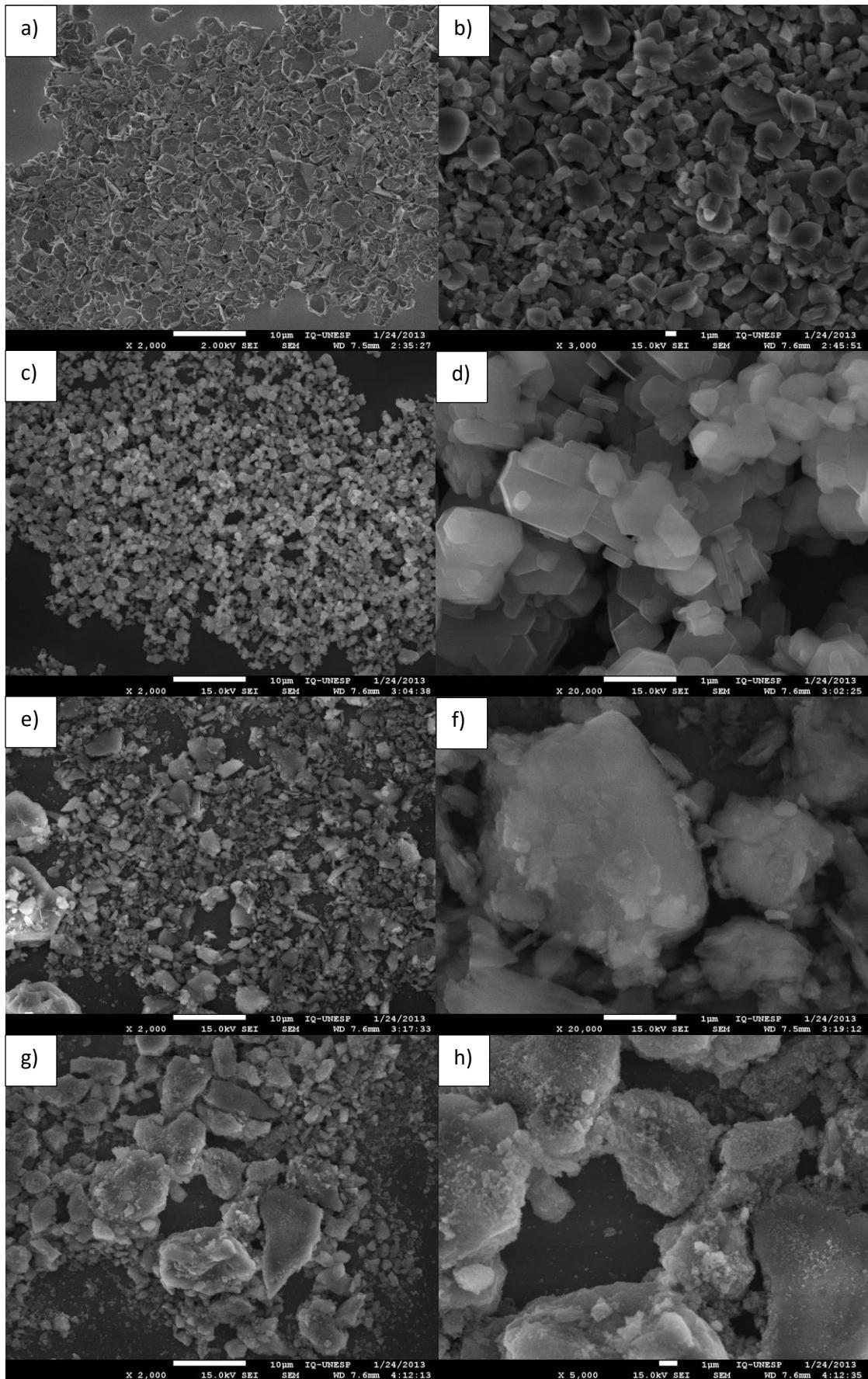


Figura 5: Microscopias eletrônicas de varredura para as matérias primas utilizadas no trabalho.

A Figura 6 mostra os resultados de medida de viscosidade aparente ( $\eta$ ) utilizados na determinação do teor ideal de dispersante para cada matéria prima.

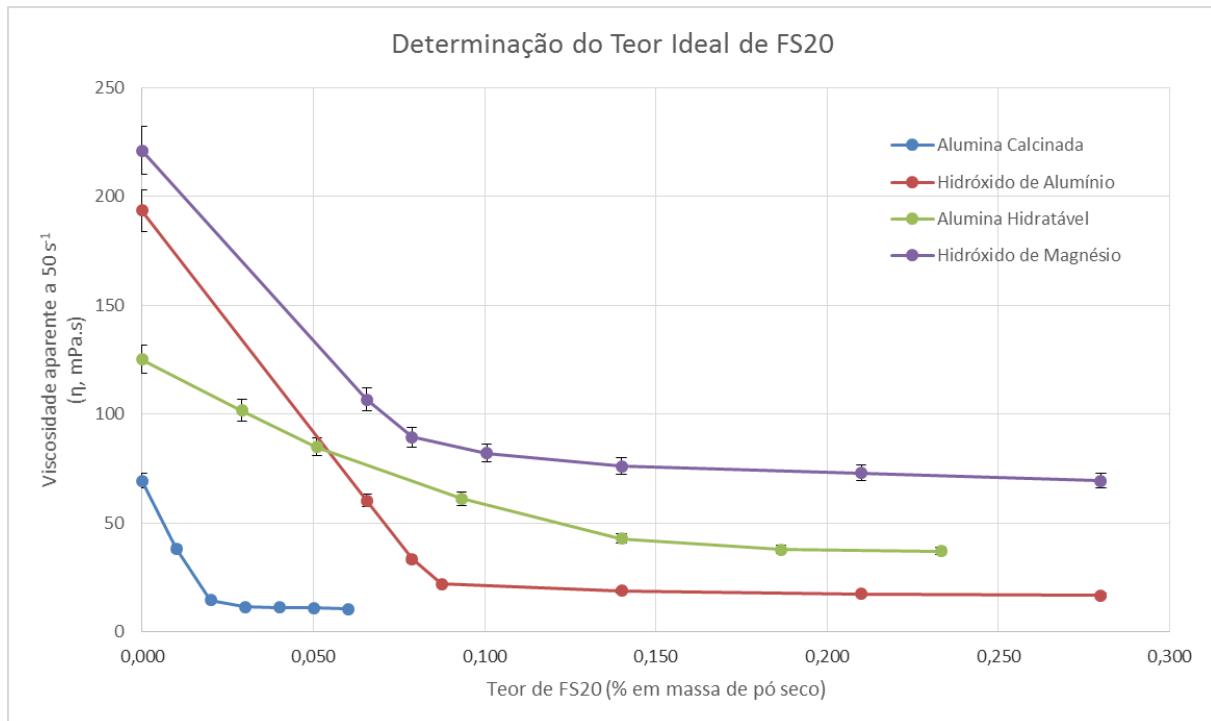


Figura 6: Determinação do teor ideal de dispersante para cada matéria prima por meio de medidas de viscosidade aparente.

A partir do critério arbitrário utilizado (97 % de redução na viscosidade da suspensão sem dispersante), foram determinados os seguintes teores para alumina calcinada (AC), hidróxido de alumínio (HA), alumina hidratável (AH) e hidróxido de magnésio (HM), respectivamente:  $0,153 \text{ mg.m}^{-2}$  (0,028 %massa de pó seco);  $0,203 \text{ mg.m}^{-2}$  (0,087 %massa de pó seco),  $0,009 \text{ mg.m}^{-2}$  (0,169 %massa de pó seco) e  $0,362 \text{ mg.m}^{-2}$  (0,210 %massa de pó seco).

A Figura 7, abaixo, mostra a porosidade total geométrica das amostras antes da sinterização. O comportamento aproximadamente constante das curvas indica que esse nível de porosidade é função principalmente do teor de água adicionado na preparação das amostras (50 vol%). Esse resultado é de grande importância para a análise, pois indica que os níveis finais de porosidade

total geométrica que se observa depois da sinterização deve ser resultante da decomposição do hidróxido e da formação do espinélio.

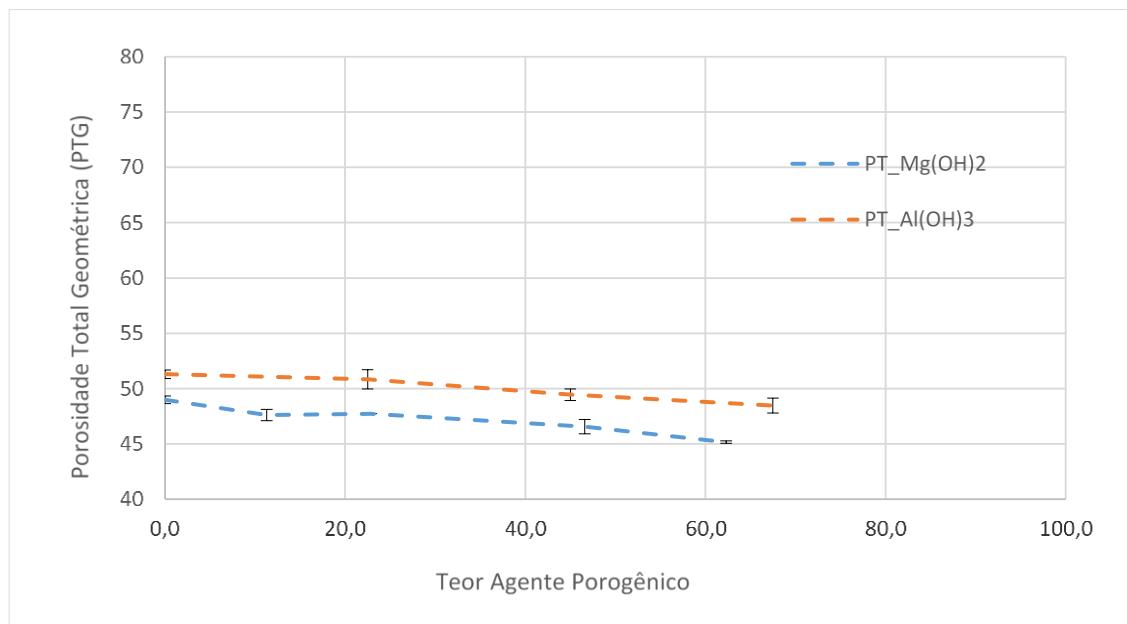
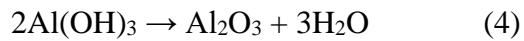


Figura 7: Porosidade Total Geométrica das amostras verdes e secas.

A Figura 8, abaixo, mostra os resultados obtidos após a sinterização a 1500°C das amostras. Nas amostras contendo  $\text{Al(OH)}_3$  observa-se que a Porosidade Total Geométrica aumenta continuamente com o volume de agente porogênico. Também são observadas quedas continuas do Módulo Elástico e da Resistência Mecânica. Esse comportamento está associado à decomposição do  $\text{Al(OH)}_3$ , segundo a equação (4):



que leva à formação de poros pela contração do  $\text{Al(OH)}_3$  e pela geração de micro-poros na superfície da partícula recém decomposta (aluminas de transição).<sup>[6,19]</sup>

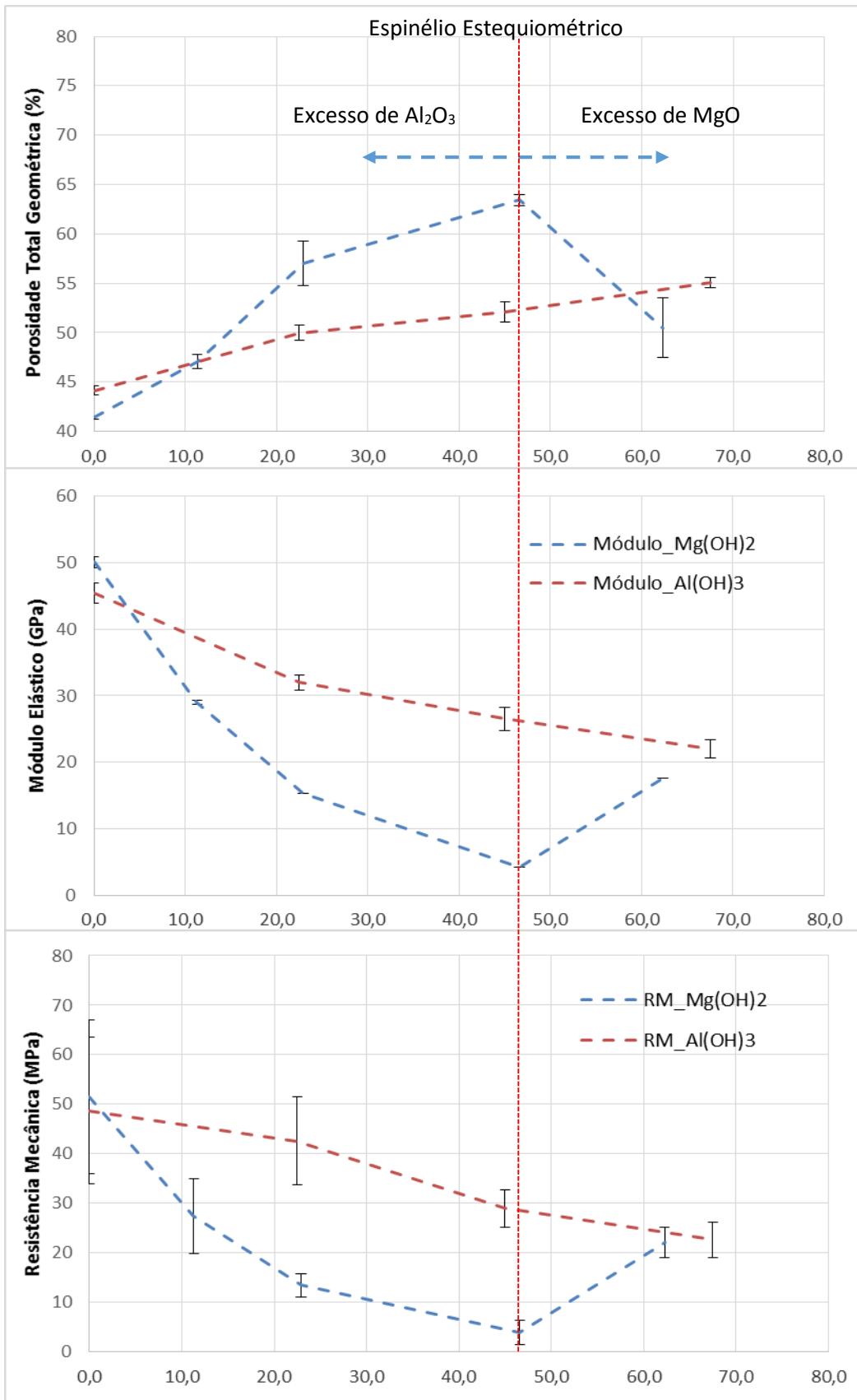


Figura 8: Propriedades e Características das amostras sinterizadas a 1500°C em função do teor de Agente Porogênico adicionado: a) Porosidade Total Geométrica; b) Módulo Elástico; c) Resistência Mecânica.

Nas amostras com  $Mg(OH)_2$  um comportamento distinto foi observado: valores máximos de Porosidade Total Geométrica e mínimos de Módulo Elástico e Resistência Mecânica foram obtidos pela amostra com 47 vol% de agente porogênico. É essa razão entre as quantidades de  $Mg(OH)_2$  e  $Al(OH)_3$  que leva a formação estequiométrica da fase espinélio que apresenta grande expansão volumétrica em relação aos seus antecessores; como a formação do espinélio é acompanhada de um alto valor de porosidade, observa-se, no ponto estequiométrico, os menores valores de Módulo Elástico ( $E$ ) e Resistência Mecânica ( $\sigma_R$ ).

A Figura 9, abaixo, traz os resultados do ensaio de dilatometria conduzido nas amostras até 1500°C para avaliação dos comportamentos de sinterização.

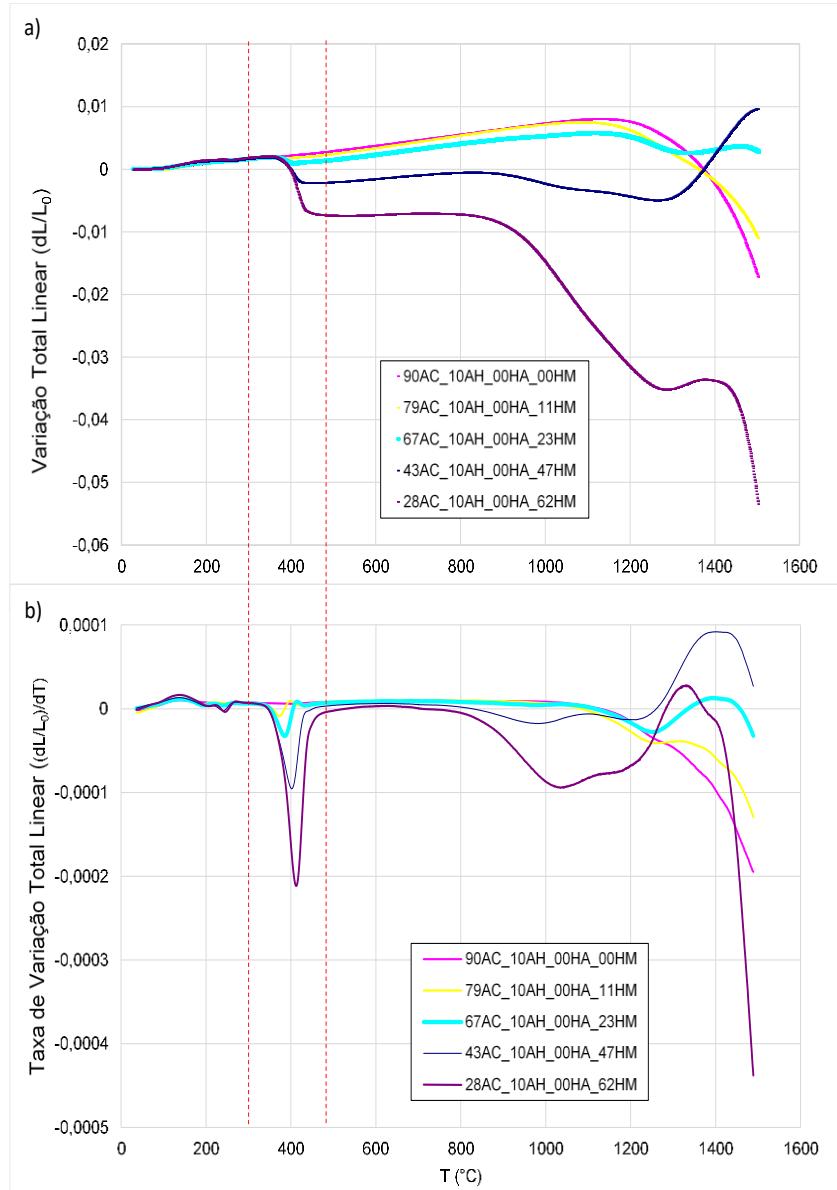


Figura 9: Resultados do Ensaio de Dilatometria conduzidos até 1500°C.

Pode-se observar, primeiramente, entre a região destacada na Figura 9 (9a e 9b) a ocorrência do primeiro evento térmico que foi identificado como sendo correspondente à decomposição do Hidróxido de Magnésio: quanto maior o teor de agente porogênico, maior a contração nessa faixa de temperatura. Outro ponto importante a ser ressaltado é o comportamento da composição com 23 vol% de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ). Observa-se que essa composição apresenta a interessante característica de sofrer pequenas variações em suas dimensões inicial e final. Além disso, para essa composição, a Taxa de Variação Total Linear também é menor que para as demais. Finalmente, um destaque para a curva correspondente à composição com 47 vol% de  $Mg(OH)_2$ : durante o aquecimento até 1300°C, a amostra não apresentou grandes variações, principalmente quanto à Taxa de Variação Total Linear. No

entanto, acima desta temperatura, observa-se que a amostra apresenta um aumento em suas dimensões, o que indica que a densificação durante a sinterização pode ter sido contrabalanceada pela formação expansiva do espinélio.

Esses resultados apresentam importantes implicações tecnológicas:

- A manutenção de elevados níveis de Porosidade Total Geométrica mesmo após sinterização a 1500°C indica que o sistema tem grande potencial de uso para isolamento térmico;
- O fato de as estruturas não contraírem (ou até mesmo se expandirem) pode facilitar consideravelmente o processo de instalação desses materiais, evitando a geração de tensões residuais e trincamentos.

A Figura 10, abaixo, apresenta os resultados do DRX para o sistema estudado com todas as composições analisadas. Esses resultados mostram que realmente as alterações observadas nas propriedades mecânicas e no nível de porosidade anteriormente apresentados, são decorrência da decomposição do agente porogênico e posterior formação do espinélio. As curvas apresentadas na figura, apresentam teores crescentes de agente porogênico de baixo para cima. Em especial a curva da composição com 47 vol% de hidróxido de magnésio mostra que a transformação de fase foi completa e assim pode-se relacionar o elevado nível de porosidade observado para essa composição à formação do espinélio; que, por se tratar de uma fase menos densa, gera uma expansão volumétrica quando se forma.

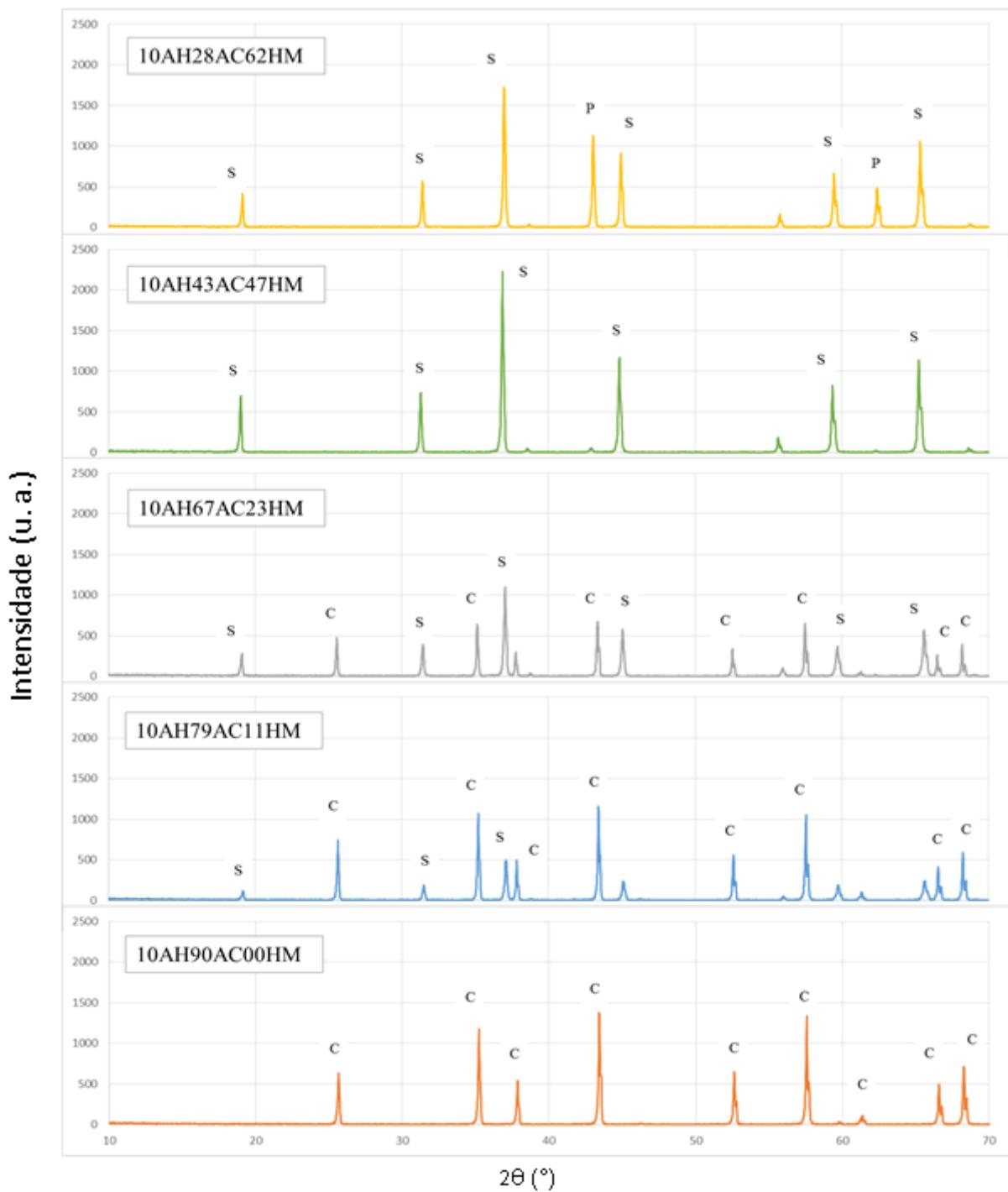


Figura 10: Resultados do DRX. Os picos estão identificados o segue: “C” para Córindon (JCPDS 46-1212); “S” para Espinélio (JCPDS 77-0435); “P” para Periclásio (JCPDS 4-0829).

As Figuras 11 a 16, apresentadas a seguir, mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1500°C.

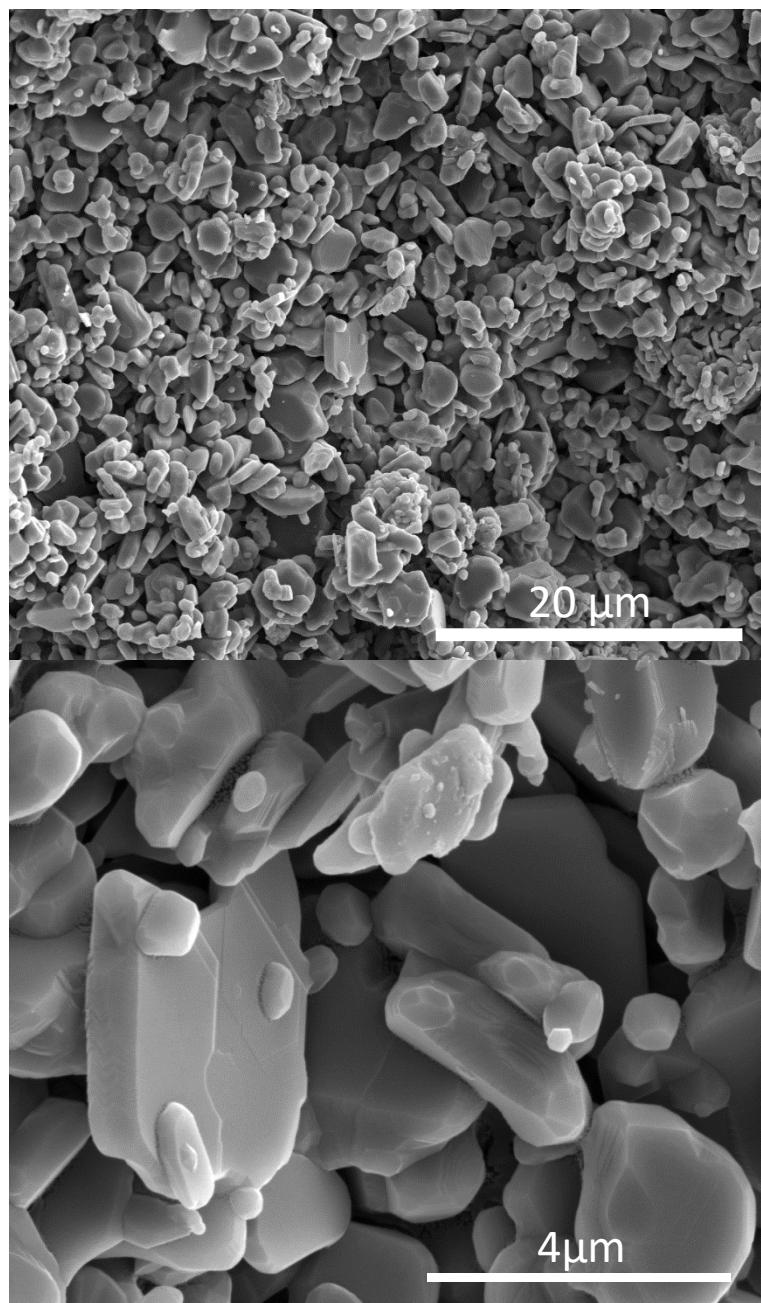


Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura – amostra referência com 0 % de Mg(OH)<sub>2</sub>.

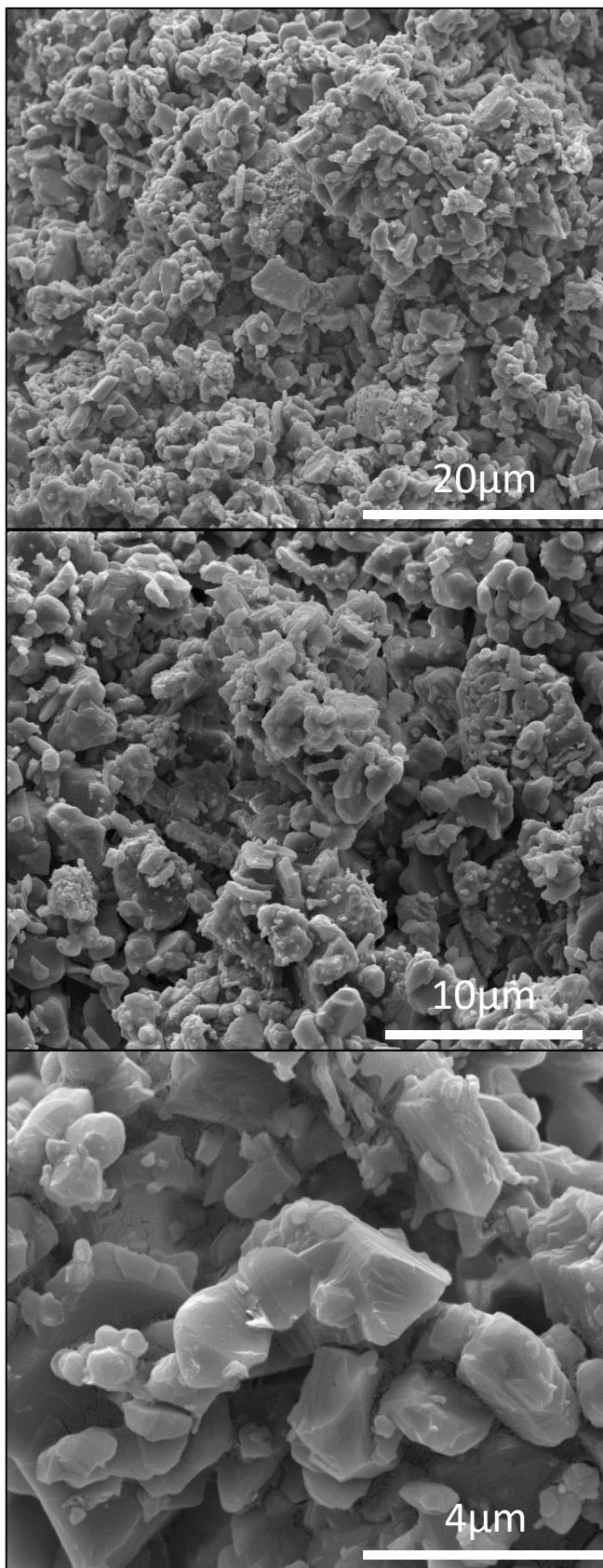


Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura - amostra com 11 % de  $\text{Mg(OH)}_2$ .

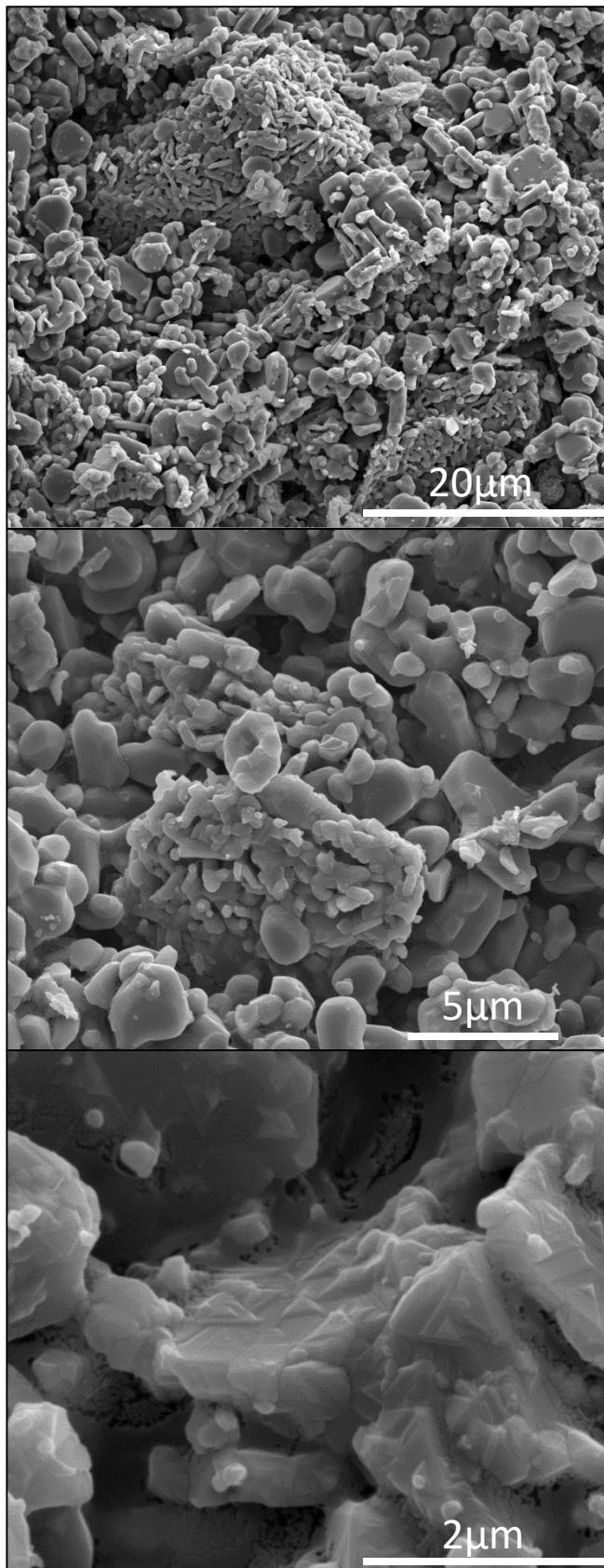


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura - amostra com 23 % de  $\text{Mg(OH)}_2$ .

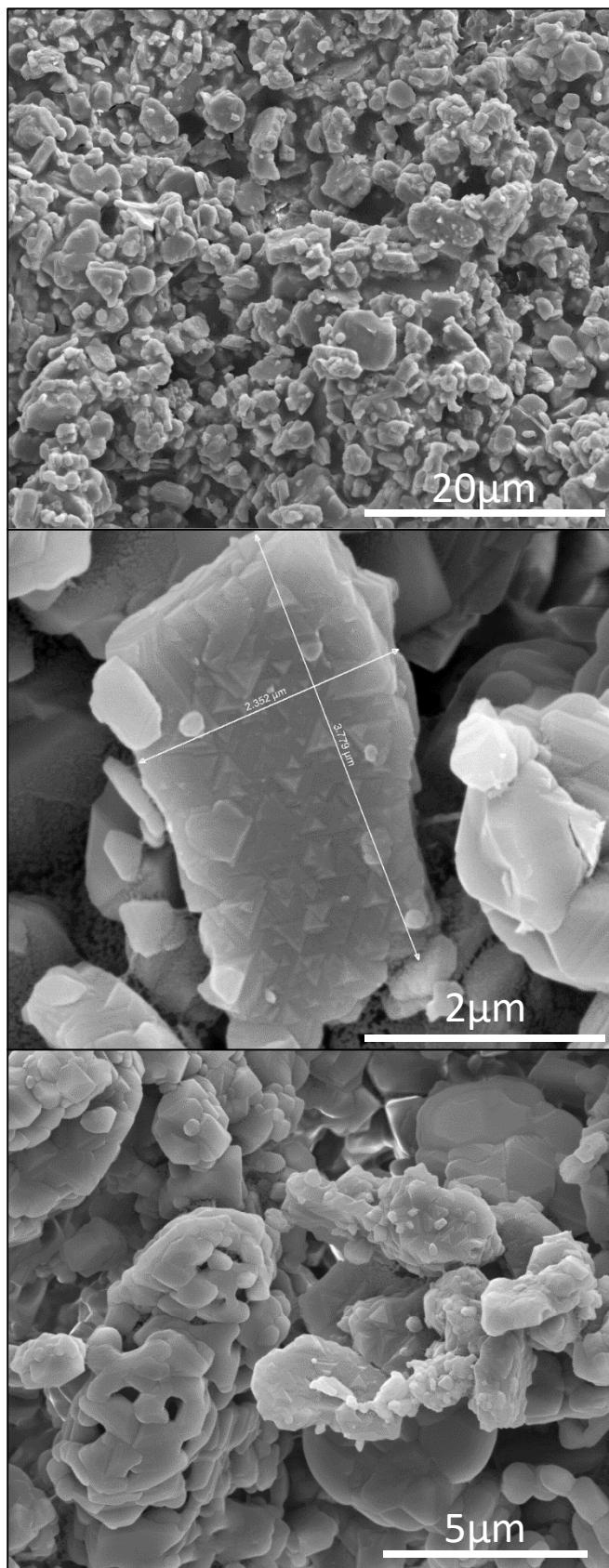


Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura - amostra com 47 % de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

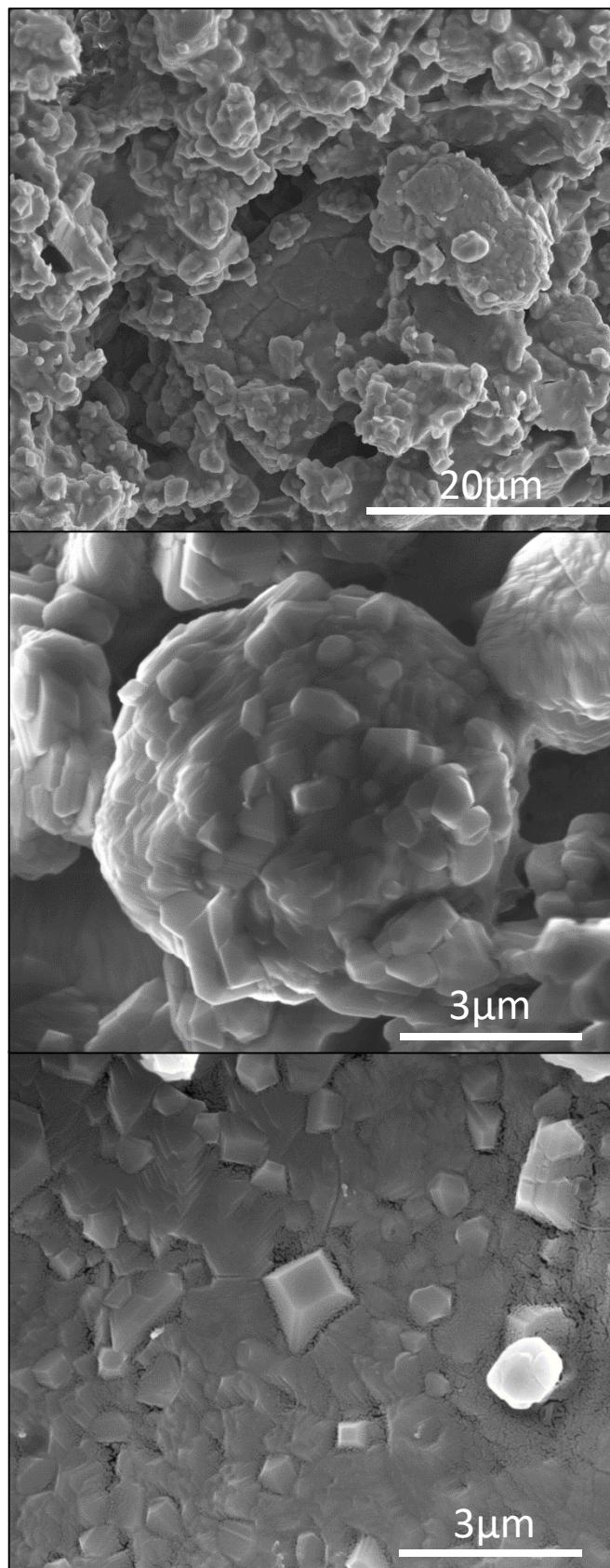


Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura - amostra com 62 % de  $\text{Mg(OH)}_2$ .

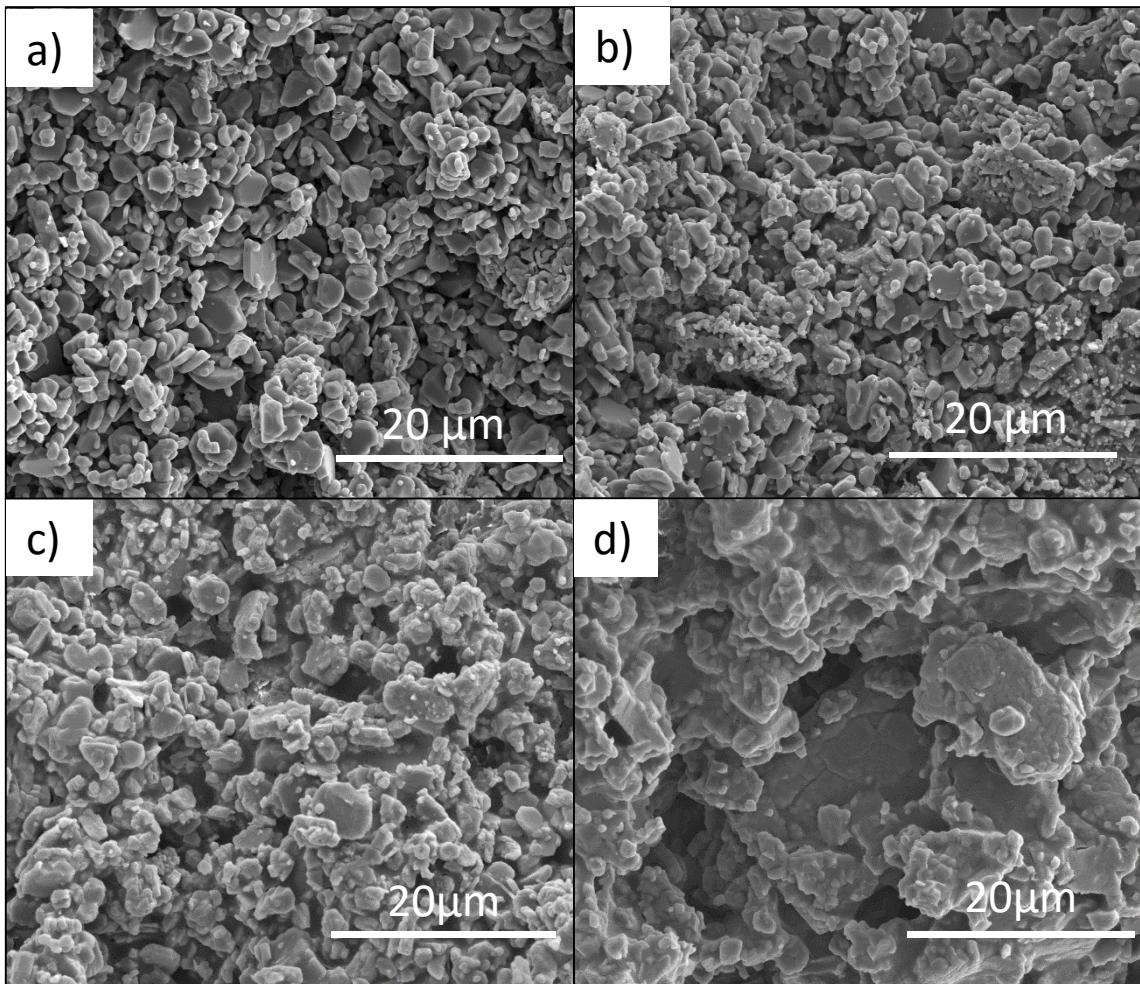


Figura 16: Microscopias eletrônicas de varredura; a) 00% de Mg(OH)<sub>2</sub>; b) 23% de Mg(OH)<sub>2</sub>; c) 47% de Mg(OH)<sub>2</sub>; d) 62% de Mg(OH)<sub>2</sub>.

Na Figura 11 e 16a) tem-se a microestrutura do sistema sem agente porogênico. Neste caso, observou-se o nível de porosidade mais baixo e encolhimento do corpo de prova (Figuras 9 e 10a, respectivamente). Na Figura 13 e 16b) tem-se a microestrutura do sistema com 23% vol. de Mg(OH)<sub>2</sub>. Os resultados anteriormente discutidos (Figuras 9 e 10c) mostraram porque essa composição foi considerada como aquela que apresentou melhor resultado dentre todas (nível de porosidade superior ao inicial e praticamente nenhuma alteração em suas dimensões); na Fig. 13, podemos observar que existem pescoscos de sinterização, o que ajuda a explicar o razoável nível de resistência mecânica que essa composição apresentou. Na Figura 14 e 16c) tem-se a microestrutura do sistema com 47 %vol. de Mg(OH)<sub>2</sub>, ou seja, a composição estequiométrica de formação do espinélio. Percebe-se que nesse caso não houve praticamente nenhuma densificação. Ainda é possível notar como o crescimento de grão foi intenso se comparado aos sistemas anteriores. Finalmente, a Figura 15 e 16d) apresenta a microestrutura do sistema com 62 %vol. de Mg(OH)<sub>2</sub>. Pode-se notar (Fig 15) que a matriz está mais densa que

os sistemas anteriores. Isso acontece pois há deposição de MgO nos contornos de grão, o que inibe seu crescimento e favorece a densificação.



## 5. Conclusões

Os ensaios propostos para a caracterização física das matérias primas foram realizados com sucesso, e seus resultados foram muito importantes nas determinações das porcentagens de dispersante que devem ser utilizadas na composição das suspensões, de modo que o processamento subsequente seja satisfatório. Os resultados mostram que é possível trabalhar com as matérias primas descritas para obter um sistema possível de ser moldado, desde que se faça a adição da quantidade correta de dispersante, ou seja, aquela que provoca uma redução de 97% do valor de sua viscosidade. Observou-se ainda que esse dispersante pode ser utilizado pois atende às condições (arbitrariamente estabelecidas) de processabilidade do material.

Os valores de densidade real, área superficial específica e a distribuição de tamanho de partículas são compatíveis com outros trabalhos encontrados na literatura. Os valores de densidade poderão ser utilizados na preparação das formulações com base volumétrica (mesmo teor de sólido nas suspensões e mesmo teor de diferentes agente porogênicos,  $\text{Al(OH)}_3$  ou  $\text{Mg(OH)}_2$ ). A área superficial específica e os testes reológicos permitiram determinar o teor ideal de dispersante para cada matéria prima. Dessa forma, suspensões aquosas estáveis de misturas desses componentes serão preparadas. A observação das partículas por MEV indicou que essas matérias primas foram obtidas por diferentes processos e serão úteis na identificação de cada componente na investigação das estruturas porosas.

A análise dos resultados dessa etapa do trabalho permite concluir que o sistema escolhido para obtenção de cerâmicas porosas pode ser efetivo para essa finalidade. A composição ainda permite variações para alcançar diversos níveis de porosidade de modo a atender necessidades de diferentes aplicações. Outro ponto importante que o trabalho permitiu verificar é a porosidade máxima que pode ser obtida nesse sistema: quando a composição têm as proporções estequiométricas da formação do espinélio observou-se que a porosidade atinge seu pico máximo que vem acompanhado da menor resistência mecânica e do menor módulo elástico obtidos no estudo. Tratando especificamente da composição com 23 %vol de Hidróxido de Magnésio, os resultados obtidos são interessantes para a aplicação na indústria cerâmica por apresentar alta estabilidade dimensional durante a sinterização. Esse efeito pode ser explorado, principalmente na indústria de refratários, por permitir um processamento mais preciso e peças com boa qualidade, por não ser necessário nenhum tipo de “compensação” do encolhimento durante a sinterização.

Sobre os resultados do DRX, pode-se concluir que realmente as fases que se esperava observar foram formadas, o que confirma a não densificação da estrutura durante o tratamento térmico graças à presença do espinélio.

Um ponto importante de ser ressaltado é que nas amostras em que houve excesso de MgO (após decomposição do Mg(OH)<sub>2</sub>) observou-se o comportamento oposto: enquanto que nas amostras cuja formação do espinélio é maximizada e a porosidade é mantida, as amostras que estão além do ponto estequiométrico (para o lado do MgO) apresentam uma densificação acentuada. O efeito do excesso de MgO é ainda mais intenso do que o de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no favorecimento da sinterização. Esse fato é explorado quando se deseja produzir tijolos densos a base de magnésio, no entanto se o objetivo for a produção de cerâmicas porosas, o efeito do excesso de MgO pode ser deletério para o nível de porosidade da peça.

As microscopias eletrônicas de varredura colaboraram na compreensão dos fenômenos estudados e das diferenças na microestrutura do material após sinterização.

Sobre as questões para as quais se buscava uma resposta no início do trabalho, conclui-se que:

- i) O hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) pode ser usado para geração de uma estrutura porosa à base de espinélio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)?
  - R.i: O hidróxido de magnésio pode sim ser usado para geração de uma estrutura porosa a base de espinélio;
- ii) Quais devem ser: i) as proporções ideais entre reagentes? ii) as condições adequadas de processamento via suspensões aquosas?
  - R.ii: O melhor resultado em termos de estabilidade dimensional e estrutural foram obtidos com o teor de 23 %vol de Hidróxido de Magnésio, nas condições descritas pela metodologia;
- iii) Pode haver dificuldades de processamento (dispersão, principalmente)?
  - R.iii: Não foram encontradas dificuldades durante o processamento, mas vale ressaltar a importância da remoção completa das bolhas de ar do sistema após a moldagem,

para garantir que se esteja avaliando apenas a porosidade deixada pela água da suspensão e o ganho de porosidade deixado pela decomposição do hidróxido.



## 6. Referências

- [1] BURTIN, P. et al. “Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: Kinetic model and interpretation”. *Applied Catalysis*, v. 34, n. 1-2, p. 239-254, 1987.
- [2] DENG, Z.; FUKASAWA, T.; ANDO, M. “High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of  $\text{Al(OH)}_3$ ”. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 3, p. 485-491, 2001.
- [3] DENG, Z.; FUKASAWA, T.; ANDO, M. “Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of hydroxide”. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 11, p. 2638-2644, 2001.
- [4] DHARA, S.; BHARGAVA, P. “A simple direct casting route to ceramic foams”. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 86, n. 10, p. 1645-1650, 2003.
- [5] GARRN, I. et al. “Clot-forming: the use of proteins as binders for producing ceramic foams”. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 3, p. 579-587, 2004.
- [6] SOUZA, A. D. V; SOUSA, L. L.; FERNANDES, L.; CARDOSO, P. H. L.; SALOMÃO, R. “ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al(OH)}_3$ -Based castable porous structures”. *Journal of the European Ceramic Society* v.35, p.1943-1954, 2015.
- [7] LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. “Processing of porous ceramics by starch consolidation”. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, n. 2, p. 131-140, 1998.
- [8] ORTEGA, F. S. et al. “Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams”. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 83, n. 1, p. 75-80, 2003.
- [9] CHEVALIER, E.; CHULIA, D.; POUGET, C.; VIANA, M., “Fabrication of porous substrates: a review of processes using pore forming agents in the biomaterial field”. *J.Phar.Sci.* 97 (3) (2008) 1135-1154.
- [10] ROSA, D. S.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. “Processamento e avaliação das propriedades de tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões”. *Cerâmica*, v. 52, n. 322, p. 167-171, 2006.

- [11] SALVINI, V. R. et al. “Fabricação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa por coagulação e gelificação da espuma cerâmica”. Em: Anais do 48º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2004, Curitiba, Paraná: Associação Brasileira de Cerâmica, 2004.
- [12] SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. “Optimizing permeability, mechanical strength of ceramic foams”. American Ceramic Society Bulletin, v. 79, n. 5, p. 49-63, 2000.
- [13] STUDART, A.R.; GONZENBACH, U.T.; TERBOORT, E.; GAUCKLER, L.J. “Processing routes to macroporous ceramics: a review”. Journal of the American Ceramic Society, v.89, p.1771-1789, 2006.
- [14] STUDART, A.R.; PANDOLFELLI, V.C.; TERVOOT, E.; GAUCKLER, L.J. “Gelling of alumina suspensions using alginic acid salt and hydroxyaluminum diacetate”. Journal of the American Ceramic Society, v.85, p.2711-2718, 2002.
- [15] TANG, F.; FUDOZI, H.; SAKKA, Y. “Fabrication of macroporous alumina with tailored porosity”. Journal of the American Ceramic Society, v. 86, n. 12, p. 2050-2054, 2003.
- [16] THIJS, I.; LUYTEN, J.; STEVEN, M. “Producing ceramic foams with hollow spheres”. Journal of the American Ceramic Society, v. 87, n. 1, p. 170-172, 2003.
- [17] SALOMÃO, R.; VILLAS BÔAS, M.O.C.; PANDOLFELLI, V.C. “Alumina-spinel based porous ceramics for high temperature applications”. Ceramics International v.37, p. 1393-1399, 2007.
- [18] ZHAO, J.; HARMER, M. P. “Effect of pore distribution on microstructure development: II first- and second-generation pores”. Journal of the American Ceramic Society, v. 71, n. 7, p. 530-539, 1988.
- [19] ZHOU, R.; SNYDER, R. L. “Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas”. Acta Crystallography, v. B47, p. 617-630, 1991.
- [20] BRANDI, J.; CARDOSO, P. H. L.; SALMÃO, R. “Gelcasting porous alumina beads of tailored shape and porosity” Ceramics International v.40, p. 16595-16601, 2014.
- [21] SOUSA, L. L. ; SOUZA, A. D. V. ; FERNANDES, L. ; Arantes, V.L. ; Salomão, Rafael . Development of densification-resistant castable porous structures from in situ mullite. Ceramics International, v. 41, p. 9443-9454, 2015.

- [22] ARRUDA, C. C.; CARDOSO, P. H. L.; DIAS, I.; SALOMÃO, R. "Hydrotalcite ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ): A Potentially Useful Raw Material for Refractories" *Interceram* v.62, p.187-191, 2013.
- [23] C. Henrist, J.-P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots "Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution" *Journal of Crystal Growth* p.321–330, 2003.
- [24] R. SALOMÃO, "Nova rota de síntese de hidrotalcita ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ) a partir de suspensões aquosas de  $MgO$  e  $Al(OH)_3$  e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas ", Tese de Livre-Docência, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (2013).
- [25] BAILEY, J. T.; RUSSELL JR, R. "Sintered Spinel Ceramics" *Ceramic Bulletin* v.47, n.11, p.1025-1029, 1968.
- [26] BAILEY, J. T.; RUSSELL JR, R. "Preparation and Properties of Dense Spinel Ceramics in the  $MgAl_2O_4$ - $Al_2O_3$  System" p.159-164, 1966.
- [27] BAILEY, J. T.; RUSSELL JR, R. "Magnesia-Rich  $MgAl_2O_4$  Spinel Ceramics" *Ceramic Bulletin*, v.50, n.5 p.493-496, 1971.