

PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES DE HIDROTALCITA ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$) EM SISTEMAS REFRAATÓRIOS

¹P.H.L. Cardoso*, C.C. Arruda*, P.L. Di Lorenzo*, ²R. Salomão*
G. Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos”
(SIMMaC)

*Depto de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos
Avenida Trabalhador São-carlense 400, São Carlos, SP, Brasil

¹pedro.henrique.cardoso@usp.br e ²rsalomão@usp.br

RESUMO

Hidrotalcita, conhecida como hidróxido duplo lamelar de alumínio-magnésio, foi amplamente investigada na década passada devido às suas muitas aplicações em catálise, remediação de águas contaminadas e anti-chama em polímeros. Pode ser sintetizada usando reações de co-precipitação de sais solúveis de Al-Mg. Em concretos refratários, observou-se que a hidrotalcita era um subproduto da reação de hidroxilação entre sínter de magnésia e alumina hidratável ou cimento de aluminato de cálcio. Metodologias inovadoras foram recentemente desenvolvidas para produzir uma grande quantidade de hidrotalcita partindo de magnésia cáustica e hidróxido de alumínio. Considerando sua composição química ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$), 61 peso% MgO e 39 peso% Al_2O_3 , e os muitos avanços feitos em sua síntese, hidrotalcita apresenta um grande potencial para aplicação em refratários, especialmente aqueles envolvidos na geração in situ de espinélio ($MgAl_2O_4$). Esse artigo revisa criticamente a ocorrência de hidrotalcita nos refratários, os métodos de síntese mais efetivos, e apresenta alguns potenciais usos nessas aplicações.

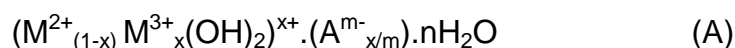
Palavras-chave: hidrotalcita, nanopartículas, cerâmicas porosas, MgO, $Al(OH)_3$

INTRODUÇÃO

O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDL’s) naturais ou sintéticos que contenham espécies aniônicas nos espaços entre camadas (1-3). Essa denominação surgiu em paralelo à expressão “argilas catiônicas” usada para materiais que são compostos por camadas carregadas negativamente, tal como $Al_2Si_2O_9H_4$ (com os cátions Al^{3+} ocupando o lugar do silício ou cátions bivalentes tais como Mg^{2+} , ou Ca^{2+} no lugar do alumínio) que tem cátions entre as camadas para neutralizar as cargas do aluminossilicato (4-6).

A síntese de HDL's começou em torno de 1930, usando reações de precipitação de sais diluídos de metais em meios alcalinos. Depois da Segunda Guerra Mundial, muitas pesquisas estudaram aspectos relacionados a sua estrutura, síntese e propriedades (7). Atualmente, muitos tipos de HDL's são usados em diversas aplicações dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas. Alguns exemplos de aplicações são: adsorventes de óleo, suportes para catalisadores, agentes de adsorção de efluentes industriais contendo surfactantes aniônicos, corantes e herbicidas ácidos, sensores em eletroquímica e retardante de chama em nanocompósitos poliméricos (5, 8, 9).

Os HDL's podem ser representados pela fórmula geral:



onde M^{2+} é um cátion metálico bivalente (por exemplo, Mg^{2+} ou Ca^{2+}), M^{3+} é um cátion metálico trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} ou Fe^{3+} , por exemplo), A^{m-} é um ânion intercalado com carga "m-" (usualmente $(CO_3)^{2-}$) e $0.20 \leq x \leq 0.33$. A estrutura cristalina de um HDL é ainda descrita por referência a estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$). Na brucita, os cátions de magnésio estão localizados no centro do octaedro, que tem as hidroxilas nos seus vértices. Esse octaedro compartilha suas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas unidas por ligações de hidrogênio. Nesse tipo de estrutura, quando cátions bivalentes são isomorficamente substituídos pelos trivalentes, as camadas geram uma carga residual positiva. A neutralidade eletrônica do sistema requer a presença de ânions e moléculas de água entre as lamelas, o que leva ao empilhamento das camadas do hidróxido duplo com uma região entre camadas ligeiramente ordenada. No caso do HDL, as lamelas não são unidas apenas pelas ligações de hidrogênio, como no caso da brucita, mas por atração eletrostática entre as camadas carregadas positivamente e os ânions que estão entre as camadas. Uma representação esquemática da estrutura de um HDL é mostrada na Figura 1.

Dentre os muitos HDL's, aqueles conhecidos como hidrotalcita de Mg-Al ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$) são os mais estudados e empregados em aplicações tecnológicas devido a sua fácil síntese e ampla gama de propriedades (1, 2, 5). Estudos recentes descobriram que esse tipo de hidrotalcita tem ainda grande

potencial para aplicações refratárias (10-15). Em concretos refratários, descobriu-se que a hidrotalcita pode ser formada como um subproduto da reação de hidroxilação entre síter de magnésia e alumina hidratável ou cimento de aluminato de cálcio. A pequena quantidade de hidrotalcita formada na superfície das partículas de magnésia atuaram como uma camada protetora, minimizando os efeitos deletérios da hidroxilação (12,13). A hidrotalcita pode ainda ser utilizada na manufatura de cerâmicas porosas devido à grande perda de massa (14) e a formação de fases altamente refratárias (em particular, espinélio $MgAl_2O_4$) (15) que acompanha sua decomposição térmica.

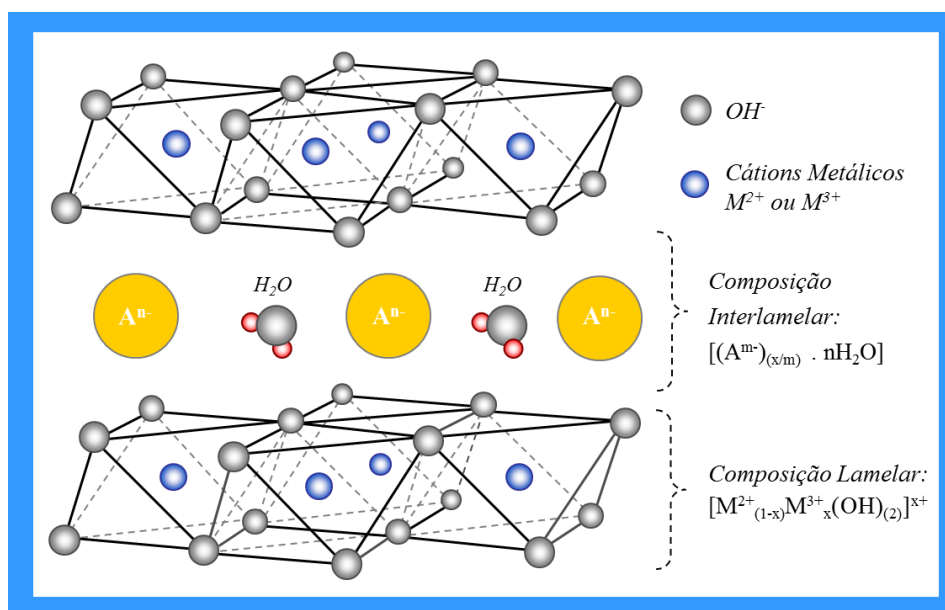


Figura 1: Estrutura Geral da Hidrotalcita

Devido a hidrotalcita Mg-Al não existir na natureza em quantidades significativas (1), ela deve ser produzida para aplicações em refratários a um custo competitivo e com características controladas (distribuição de tamanho de partículas, superfície específica e cristalinidade, principalmente). Para a produção de hidrotalcita Mg-Al, muitos fatores devem ser considerados, incluindo o grau de substituição do cátions bivalentes pelos trivalentes, a natureza do ânion entre as camadas, o pH do meio de síntese e, em alguns casos, a atmosfera de reação (3). Além disso, para obter material cristalino em abundância, parâmetros como a concentração de reagente, sua taxa de adição, grau de agitação, o pH da suspensão resultante e a temperatura de mistura precisam ser controlados. A fim de entender

as possibilidades de produção, os itens a seguir apresentam uma visão crítica da literatura recente sobre síntese de hidrotalcita.

MÉTODOS DE SÍNTESE E MODIFICAÇÃO

Métodos de Co-precipitação

Métodos baseados em co-precipitação são os mais comumente utilizados para a preparação de hidrotalcita (Tabela 1) (1, 4, 7, 8).

Tabela 1 Resumo dos métodos de co-precipitação

Passos	Observações
a) Solução aquosa ácida (pH ~ 4-6) de cátions bivalente ($6\text{MgCl}_2 \rightarrow 6\text{Mg}^{2+} + 12\text{Cl}^-$) e trivalente ($2\text{AlCl}_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 6\text{Cl}^-$) (Mg:Al razão de (3-2):1) ↓	Excesso de íons Mg^{2+} ou Al^{3+} : precipitação de hidrotalcita e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente
b) $6\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})} + 2\text{Al}^{3+}_{(\text{aq.})} + 18\text{Cl}^-_{(\text{aq.})} + n\text{H}_2\text{O}$ ↓	pH ≤ 7: solução estável
c) Aumento de pH (por adição de NaHCO_3 , NaOH ou NH_4OH) ↓	Íons $(\text{CO}_3)^{2-}$ também podem ser fornecidos pela dissolução de CO_2 em água durante a mistura
d) $6\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})} + 2\text{Al}^{3+}_{(\text{aq.})} + 18\text{Cl}^-_{(\text{aq.})} + m\text{Na}^+_{(\text{aq.})} + m(\text{CO}_3)^{2-}_{(\text{aq.})} + m\text{OH}^-$ ↓	pH ~ 10-12: solução metaestável
e) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}_{(\text{precipitado})} + 18\text{NaCl}_{(\text{dissolvido})}$ ↓	pH ~ 10-12: suspensão de hidrotalcita
f) Purificação (por centrifuga ou dialise) ↓	Retirada do NaCl dissolvido na suspensão
g) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq.})}$ ↓	Partículas: pequenas, irregulares e com baixa cristalinidade
h) Tratamento hidrotérmico (autoclave) e secagem controlada (liofilização) ↓	Aumento da cristalinidade, estreita distribuição de tamanho de partícula e evitar a formação de aglomerados
i) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}_{(\text{seco})}$	Partículas de Hidrotalcita secas

Vários estudos empregando esses métodos podem ser encontrados na literatura. Eles podem ser de duas formas diferente: co-precipitação a pH variável e a pH constante. No método a pH variável, uma solução contendo sais do cátions bi e trivalentes (MgCl_2 e AlCl_3 , por exemplo) é adicionada a uma solução alcalina

contendo os ânions que serão intercalados (NaHCO_3 , por exemplo) (Tabela 1, a-b) (16). Na abordagem de co-precipitação a pH constante, os cátions bi e trivalentes dissolvidos, o ânion inter-camada, e a solução alcalina são todos combinados ao mesmo tempo. Esse segundo métodos requer o uso de aparatos experimentais mais sofisticados, mas resulta em partículas com maior uniformidade (17). Com o aumento do pH, os íons Mg^{2+} e Al^{3+} reagem com OH^- e $(\text{CO}_3)^{2-}$ gerando a hidrotalcita, que tem baixíssima solubilidade e então precipita (Tabela 1, c-e). Essas reações são realizadas sob forte agitação e requerem um passo de purificação posterior para remover qualquer contra-íon restante (Tabela 1, f-g). Além da concentração dos reagente, a velocidade de adição, o pH final da suspensão, o grau de agitação (normalmente intenso) e a temperatura de mistura devem ser cuidadosamente controlados. A co-precipitação é realizada normalmente a temperaturas relativamente baixas (de até apenas 35°C) para impedir a formação de outras fases como hidróxidos simples.

Um dos inconvenientes do método de co-precipitação é que o valor instantâneo do pH pode variar em partes diferentes na suspensão, independentemente de quão rápida for a agitação. Por conta disso, esse método frequentemente gera grandes aglomerados de partículas primária ou agregados estáveis com ampla distribuição de tamanho de partículas. Essa morfologia geralmente tem área superficial específica muito baixa e quase nenhuma porosidade. Além disso, uma vez que os agregados se formam, eles são muito estáveis e resistem a tentativas de desintegração mesmo sob tratamentos ultrassônicos. Como um caminho alternativo para uma precipitação homogênea, ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) adicionada no sistema inicial pode formar uma solução estável com os sais metálicos a baixas temperaturas. Quando a temperatura aumenta para aproximadamente 90°C , a ureia se decompõe lentamente, elevando o pH homogeneamente. Esse processo desloca o pH de cada parte da solução de maneira igual, evitando a aglomeração das partículas de hidrotalcita (19).

Hidrotalcita Mg-Al co-precipitada e outros HDL's tem várias aplicações possíveis. As quais incluem uso como agentes para adsorção de espécies químicas (íons fosfato, sulfato e sulfeto diluídos em água, dióxido de carbono, grupos carboxila, hidroxila, fenila, carbonila, e fósforo), em catálises (hidrotalcita composta por Mg e Al pode ser usada como catalisador na reação de transesterificação de

óleo de girassol e óleo usado na presença de metanol), entre outras possibilidades (5, 6, 9).

Modificação por reação hidrotérmica

Tratamentos hidrotérmicos usando autoclaves, expõem uma suspensão de partículas de hidrotalcita a elevadas temperaturas por um dado tempo sob a ação da pressão do vapor de água e do aquecimento. Esse mecanismo melhora a cristalinidade das amostras sintetizadas, refina sua geometria e torna a distribuição de tamanhos mais estreita. Alguns artigos estudaram os efeitos de diferentes condições dos tratamentos hidrotérmicos nas propriedades estruturais da hidrotalcita sintética (13,18). Depois da síntese por co-precipitação, amostras foram submetidas a diferentes condições de tratamento hidrotérmico num autoclave de aço inoxidável revestido com PTFE (Tabela 1, h-i). A cristalização da hidrotalcita foi significativamente afetada por variações na temperatura do tratamento hidrotérmico entre 70°C e 140°C de 0 a 11 horas.

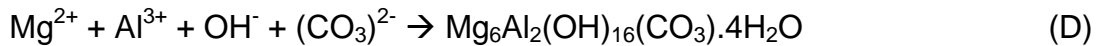
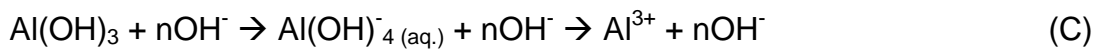
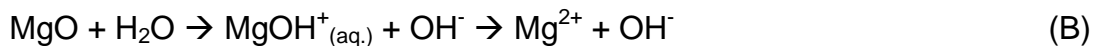
Como regra geral, depois do aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico, houve um aumento no tamanho médio das partículas de hidrotalcita e um decréscimo na área superficial específica. Esse comportamento pode ser entendido pelo fato de que, à altas pressões, a água pode ser aquecido além do seu ponto de ebulição normal, o que aumenta a solubilidade dos íons. Nessa condição, os íons podem difundir por distâncias maiores e escolher planos cristalinos e posições mais favoráveis à precipitação e ao crescimento. A cinética de nucleação e crescimento do cristal é modificada; menos núcleos de cristalização são formados (porque a dissolução é preferida em relação a precipitação) e eles tendem a crescer mais expressivamente, já que há menos lugares para precipitação.

Co-hidroxilação de MgO e Al(OH)₃

A presença de contra-íons residuais é uma importante desvantagem dos métodos de co-precipitação. Depois da precipitação da hidrotalcita, ânions e cátions dos sais (Cl⁻, (NO₃)⁻, Na⁺, K⁺, por exemplo) permanecem dissolvidos na suspensão. Se a hidrotalcita for utilizada para aplicações refratárias, etapas de purificação posterior (centrifugação ou ultra filtração) serão necessárias, reduzindo a saída do processo significativamente e aumento seu custo (Tabela 1, e-f). Devido a essa

dificuldade, trabalhos recentes tem investigado caminhos alternativos mais limpos e efetivos de produzir hidrotalcita (13, 20).

Como uma alternativa à co-precipitação, no método conhecido como co-hidroxição, a formação de hidrotalcita ocorre sem a presença de contra-íons. Hidrotalcita normalmente aparece em concretos refratários como um subproduto da reação entre Mg^{2+} (da reação de hidroxilação-dissolução do sínter de MgO), Al^{3+} (da hidratação da alumina hidratável) e $(CO_3)^{2-}$ (do CO_2 dissolvido na água durante a mistura) íons, segundo as expressões gerais de co-hidroxição:



Nesse sistema, dois importantes benefícios relacionados com a combinação de MgO e alumina hidratável podem ser observados:

- 1) Uma fina camada de hidrotalcita se forma sobre a superfície das partículas de sínter de MgO, que dificulta sua hidroxilação, e
- 2) A reação com a alumina hidratável gera uma estrutura significativamente mais forte.

Explorando esse comportamento, um trabalho recente descreve um método inovador para produzir grandes quantidades de hidrotalcita a partir de MgO cáustica e $Al(OH)_3$. MgO cáustica é uma forma reativa do MgO com elevada área superficial, que reage mais facilmente com água, liberando uma grande quantidade de íons Mg^{2+} enquanto eleva o pH da suspensão acima de 11 (21, 22, 23). O $Al(OH)_3$, por outro lado, é um composto anfótero que tem boa solubilidade em água, em pH acima de 9, formando íons $Al(OH)^-_{4}$. Combinando essas matérias-primas em condições adequadas de temperatura (acima de 50°C e até a condição hidrotérmica, de 150°C) formam-se nanopartículas de hidrotalcita ($D_{50} \sim 200$ nm) sem a necessidade das etapas de purificação posterior (13). A Figura 2 mostra nanopartículas de hidrotalcita formadas por essa técnica.

Como será visto na próxima seção, hidrotalcita sintetizada por esse método é adequada para o uso em formulações de refratários. O processo proporciona: grande volume de produção a custos competitivos; níveis de pureza compatíveis

com os requeridos pela indústria de refratários, e suspensões estáveis de partículas muito finas.

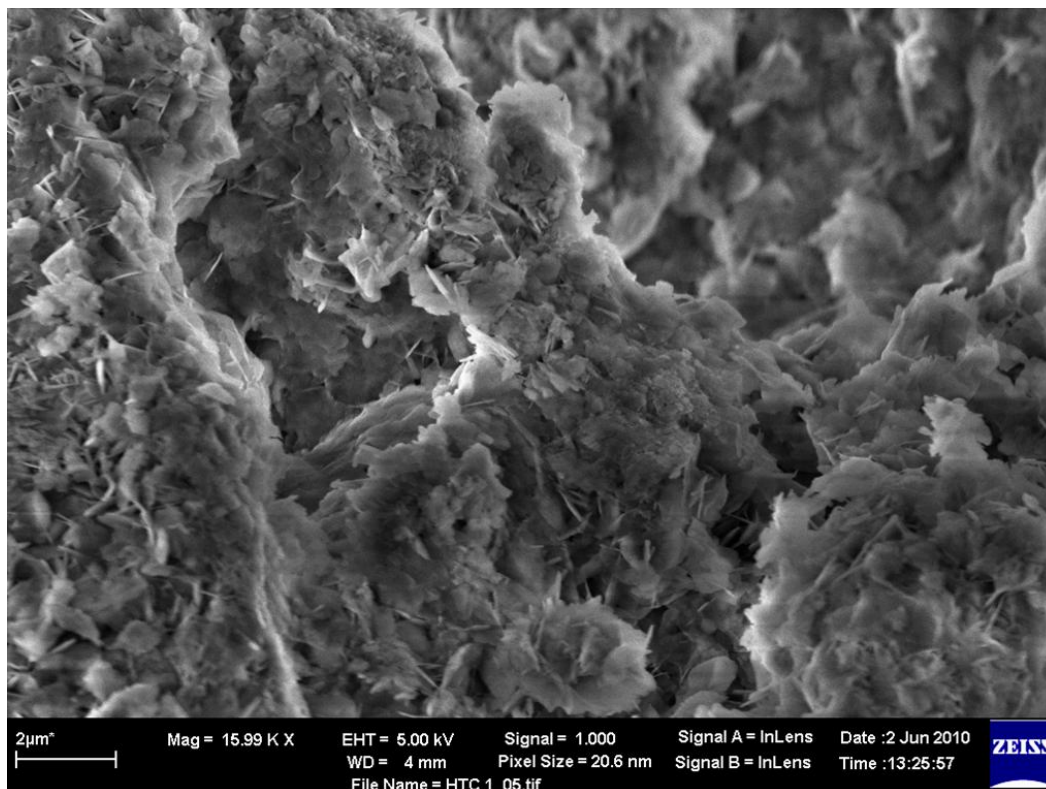


Figura 2: Nanopartículas de hidrotalcita preparadas por co-hidroxilação de magnesia cáustica (MgO) e hidróxido de alumínio (Al(OH)₃) depois de 3h a 150°C em condições hidrotérmicas, veja (13) para mais detalhes

HIDROTALCITA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA CERÂMICAS POROSAS

Devido à sua combinação única de alta refratariedade e baixa condutividade térmica, cerâmicas porosas são apropriadas para aplicações que envolvem contato com fluidos em altas temperaturas (acima de 600°C), como filtração de ar quente e metais fundidos e isolamento térmico. Essa importância tecnológica motivou o desenvolvimento de muitos métodos de produção. Um dos mais explorados na literatura é baseado na decomposição do Al(OH)₃ previamente inserido numa matriz densa de Al₂O₃. A geração de poros acontece durante o aquecimento inicial do material e é causada por dois fatores: redução de volume acompanhando a de-hidroxilação e a grande quantidade de defeitos e irregularidades criados pelo material recentemente decomposto (transição de fase da alumina) (15, 24, 25, 26).

Comparado a métodos alternativos que usam espumas e partículas orgânicas, usando Al(OH)₃ como agente porogênico não ocorre liberação de voláteis tóxicos,

geram-se fases com alta refratariedade (alfa-alumina) e pode ser facilmente incorporada em várias matrizes cerâmicas, incluindo concretos refratários para isolamento. Apesar dessas vantagens, uma importante dificuldade pode ser introduzida pelas fases de transição geradas: elas apresentam forte tendência a promover sinterização com a fase densa da matriz. Durante sua decomposição em torno de 300-450°C, hidróxido de alumínio sofre uma contração volumétrica de cerca de 60 %, gerando poros de 100 nm a 10 µm, dependendo da granulometria. Além disso, depois dessa reação, compostos de transição ricos em defeitos são formados. Esse material é muito poroso (poros internos da ordem de 50-200 nm tem sido observados) com área superficial superior a 100 m²/g. A combinação desses dois mecanismos gera estruturas com porosidade de cerca de 50-60 % depois da sinterização a 1100-1200°C. No entanto, quando a temperatura de sinterização ultrapassa essa faixa, é observado uma significativa redução da porosidade (Fig. 3) (15, 25, 26). Para evitar essa densificação e perda de porosidade, um recente trabalho substituiu o Al(OH)₃ inserido por um volume equivalente de hidrotalcita Mg-Al (15).

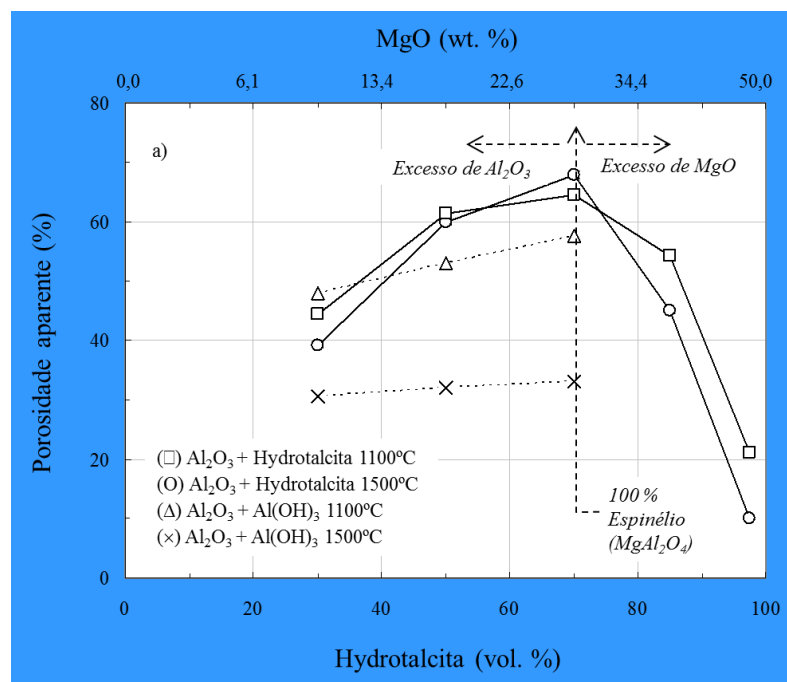


Figura 3: Efeitos da adição de hidrotalcita de Mg-Al na porosidade aparente de uma matriz densa de Al₂O₃, veja (15) para mais detalhes

Comparando os dois sistemas, em baixas temperaturas (até 1100°C), os níveis de porosidade alcançados são semelhantes (Fig. 3). No entanto, à medida que a

temperatura de queima aumenta até 1500°C, as amostras com $\text{Al}(\text{OH})_3$ sofrem significativa redução da porosidade. Para a hidrotalcita, por outro lado, a porosidade se mantém praticamente a mesma observada a 1100°C. A menor densificação das amostras contendo hidrotalcita pode ser explicada pela formação do espinélio de Mg-Al (MgAl_2O_4). Por ser o espinélio é uma solução sólida com grande extensão composicional, tipicamente forma uma microestrutura composta por grãos grandes, o que naturalmente diminui a força motriz para a sinterização e densificação (27). Deve-se notar, todavia, que a melhoria da porosidade a elevadas temperaturas foi obtida quando a composição total da amostra atingiu a razão de Al_2O_3 :MgO adequada para a formação estequiométrica do espinélio (1:1 mol ou ~70 peso% Al_2O_3 ou ~71 vol.% de hidrotalcita). Níveis de porosidade inferiores foram observados para composições com excesso de Al_2O_3 ou MgO. Essa dependência da porosidade com a composição da amostra deve-se ao fato de que até 1500°C, os excessos de Al_2O_3 ou MgO precipitam nos contornos de grão, restringindo seu crescimento e favorecendo a densificação (15,27).

CONCLUSÕES

Hidrotalcita de magnésio-alumínio ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é uma matéria-prima potencialmente útil para refratários. Sua composição química (próxima a do espinélio, MgAl_2O_4) e os muitos métodos de síntese possíveis favorecem seu uso em diferentes aplicações nessa área. Geração *in situ* de hidrotalcita como um subproduto da reação de hidroxilação do MgO e alumina hidratável é uma técnica anti-hidratação bem conhecida para concretos contendo MgO. Ela promove um revestimento protetor na superfície das partículas de MgO, evitando hidroxilação e seus efeitos deletérios. Hidrotalcita pré-formada pode ainda ser utilizada como agente porogênico em matrizes densas de alumina devido a sua grande perda de massa depois da decomposição e a formação do espinélio. A alta refratariedade dessa fase permite alcançar alta porosidade mesmo em temperaturas da ordem de 1500°C. Finalmente, considerando suas várias aplicações tecnológicas em outros campos (tais como catálise, tratamento de água e nanocompósitos) e quantidade de pesquisas recentes sobre sua síntese e caracterização, hidrotalcita é claramente uma forte tendência na ciência e engenharia de materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer às Fundações de Pesquisa Brasileiras FAPESP, CNPq e CAPES por apoiar nessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- (1) Miyata, S., Kumura, T. *Chemistry Letters* 8 (1973) 843–848
- (2) Reichle, W.T. *Chemtech* 16 (1986) 58–63
- (3) Reichle, W.T. *Solid State Ionics* 22 (1986) [1] 135–141
- (4) Vaccari, A. *Catalysis Today* 41 (1998) 53–71
- (5) Vaccari, A. *Applied Clay Science* 14 (1999) 161–198
- (6) Vaccari, A. *Applied Clay Science* 22 (2002) [1–2] 75–76
- (7) Sato, T., Fujita, H., Endo, T., Shimada, M. *Reactivity of Solids* 5 (1988) 219–228
- (8) Cavani, F., Trifiro, F. Vaccari, A. *Catalysis Today* 11 (1991) 173
- (9) Evans, D.G., Duan, X. *Chemical Communications* (2006) 485–496
- (10) Ghanbari, K., Sharp, J.H., Lee, W.E. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) [4] 495–503
- (11) Ye, G., Troczynski, T. *Ceramics International* 32 (2006) 257–262
- (12) Salomão, R., Pandolfelli, V.C. *Ceramics International* 35 (2009) [8] 3117–3124
- (13) Salomão, R., Milena, L.M., Wakamatsu, M.H., Pandolfelli, V.C. *Ceramics International* 37 (2011) 3063–3070
- (14) Pesic, L., Salipurovic, S., Markovic, V., Vucelic, D., Kagunya, W., Jones, W. *Journal Material Chemical* 2 (1992) [10] 1069–1073
- (15) Salomão, R., Villas-Bôas, M.O.C., Pandolfelli, V.C. *Ceramics International* 37 (2011) 1393–1399
- (16) Kelkar, C.P., Schultz, A.A., Cullo, L.A. In: *Synthesis of porous materials – zeolites, clays and nanostructures*. Marcel Dekker Inc., New York (USA), 1996. ISBN-13: 978-0824797591
- (17) Ogawa, M., Kaiho, H. *Langmuir* 18 (2002) 4240–4242
- (18) Sharma, S.K., Kushwaha, P.K., Srivastava, V.K., Bhatt, S.D., Jasra, V.R. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 4856–4865
- (18) Zeng, H., Deng, X., Wang, Y., Liao, K. *AIChE Journal* 55 (2009) [5] 1229–1235
- (20) Valente, J.S., Cantu, M.S., Figueiras, F. *Chemistry of Materials* 20 (2008) 1230–1232

- (21) Rocha, S.D.F., Mansur, M.B., Ciminelli, V.S.T. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79 (2004) 816–821
- (22) Amaral, L.F., Oliveira, I.R., Salomão, R., Frollini, E., Pandolfelli, V.C. *Ceramics International* 36 (2008) [3] 1047–1054
- (23) Salomão, R., Bittencourt, L.R.M., Pandolfelli, V.C. *Ceramics International* 33 (2007) [5] 803–810
- (24) Mista, W., Wrzyszczyk, J. *Thermochimica Acta* 331 (1999) [1] 67–72
- (25) Deng, Z., Fukasawa, T., Ando, M. *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) [3] 485–491
- (26) Deng, Z., Fukasawa, T., Ando, M. *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) [11] 2638–2644
- (27) Bayley, J.T., Russel Jr., R. *American Ceramic Society Bulletin* 47 (1968) [11] 1025–1029

HYDROTALCITE ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$): A POTENTIALLY USEFUL RAW MATERIAL FOR REFRACTORIES

ABSTRACT

Hydrotalcite also known as aluminum-magnesium layered double hydroxide, was broadly investigated in the past decade due to its many applications in catalysis, adsorptive flotation and flame retardant in polymers. In refractory castables, hydrotalcite was observed to be a by-product of the hydroxylation reaction between magnesia sinter and hydratable alumina or calcium aluminate cement. It can be synthesized using coprecipitation reactions from Al-Mg soluble salts. Novel methodologies were recently developed to produce large quantities of hydrotalcite starting from caustic magnesia and aluminum hydroxide under controlled temperature. Considering its chemical composition ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), which is roughly 60 wt% MgO and 40 wt% Al_2O_3 , and the many advances made in its synthesis, hydrotalcite has great potential for use in refractories, especially those involving in situ generation of spinel (MgAl_2O_4). This paper critically reviews the occurrence of hydrotalcite in refractories, the most effective synthesis methods, and presents some potential uses in refractory applications.

Key-words: hydrotalcite, nanoparticles, porous ceramics, MgO, $\text{Al}(\text{OH})_3$