

# Cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas

## *(Porous ceramics for high temperature applications)*

M. O. C. Villas Bôas, R. Salomão, V. C. Pandolfelli

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP 13565-905

marianaoc@polvo.ufscar.br; vicpando @power.ufscar.br

### Resumo

Com o objetivo de reduzir o consumo energético, tem crescido o uso de cerâmicas refratárias porosas como isolantes térmicos para altas temperaturas. Entre as técnicas comumente empregadas na produção desses materiais (como a adição de surfactante e incorporação de orgânicos), destaca-se aquela baseada na geração de poros por meio de transformações de fase. Comparada às outras técnicas, esse processo se mostra bastante simples e sem geração de voláteis tóxicos. Neste trabalho, essa técnica foi utilizada para produzir porosos por meio da decomposição de hidróxidos de alumínio e alumínio-magnésio, e da posterior reação de espinelização, que os estabiliza e impede sua densificação acima de 1000 °C. Verificou-se que o uso de hidróxidos complexos resulta em maior volume de poros, resistência mecânica e refratariedade que sua utilização isolada.

**Palavras-chave:** cerâmicas porosas, transformação de fase, espinélio.

### Abstract

*In order to reduce the energy consumption, the use of porous refractory ceramics as high-temperature insulating materials has grown significantly. Among the techniques employed in the production of these materials, such as the addition of foam and organic compounds, the generation of pores by phase transformation presents great technological interest, due to its easy processing route and lack of toxic volatiles. In the present work, this technique was employed to produce porous ceramics by the decomposition of aluminum and aluminum-magnesium hydroxides. The in-situ spinelization reaction reduces the densification at high temperatures. It was verified that the use of complex hydroxides generates greater porosity, mechanical strength and refractoriness.*

**Keywords:** porous ceramics, transformation of phase and spinelization.

## INTRODUÇÃO

As indústrias de cimento, aço, alumínio, ferro-ligas e petroquímica, utilizam juntas cerca de 30% da energia elétrica disponível no Brasil [1], sendo que somente a indústria do alumínio consome por volta de 15,2 kW/h por kg de metal produzido [2]. Para minimizar os elevados custos com energia são utilizados isolantes térmicos que possuem como principal característica a capacidade de inibir a troca de calor entre duas regiões submetidas a temperaturas distintas. Entre os materiais adequados para este uso, destacam-se as cerâmicas porosas, que reúnem propriedades intrínsecas das cerâmicas, como inércia química e refratariedade, à baixa condutividade dos materiais porosos. Aliada à redução do consumo de energia, a menor perda de calor para o ambiente possibilita ainda melhores condições de trabalho (minimiza o desgaste físico e emocional gerado nos funcionários devido à exposição a temperaturas elevadas) e torna indústrias como a do aço e a do alumínio, nas quais o Brasil é referência mundial em qualidade, ainda mais competitivas [3].

Além do uso como isolante térmico, as cerâmicas porosas podem ser utilizadas em diversas outras aplicações tais como, na filtração de gases e de metais líquidos,

como suporte para catalisadores químicos e biológicos e implantes [4-6]. Esta grande variedade de aplicações tem motivado o desenvolvimento de diferentes processos de fabricação dentre os quais se destacam: adição de espuma [6-9], incorporação de orgânicos [10-12] e decomposição de hidróxidos [13-15].

O método de adição de espuma consiste na adição de um agente espumante (surfactante) em uma suspensão cerâmica, a qual é agitada vigorosamente para incorporação de ar. Esta técnica foi posteriormente otimizada por meio da preparação em separado da espuma para em seguida ser incorporada à suspensão, o que possibilitou maior controle do diâmetro e quantidade de poros [16]. Na técnica de incorporação de orgânicos, a maior parte dos trabalhos simplesmente mistura as partes orgânica e inorgânica. Em alguns casos, porém, ela também pode ser realizada por meio do recobrimento das partículas orgânicas pelas inorgânicas, seguido pelo seu empacotamento em um molde e a posterior adição de uma suspensão cerâmica [11], ou ainda, por meio da heterocoagulação que consiste em utilizar partículas (orgânicas e inorgânicas) com cargas opostas, para uma mesma condição de pH, gerando uma coagulação ordenada [12].

A técnica de decomposição de hidróxidos consiste na geração de vazios pela redução de volume que acompanha uma determinada reação. Esta técnica desperta interesse pelo fato de não liberar voláteis tóxicos, utilizar compostos de baixo custo e matérias-primas que podem ser facilmente incorporadas nas suspensões cerâmicas. O material mais comumente empregado para aplicação em alta temperatura por essa técnica é o hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), que apresenta uma contração volumétrica da ordem de 60%, quando aquecido [13, 14]. Sua utilização permite obter estruturas com porosidade na faixa de 62-82% para aplicação como elemento de filtração [16, 17].

Contudo, à medida que as amostras com  $\text{Al}(\text{OH})_3$  são aquecidas a temperaturas superiores a 1100 °C, ocorre uma seqüência de transformações de fases que é acompanhada pela redução da porosidade das amostras [18, 19]. Para contornar este problema, podem-se utilizar hidróxidos com menor área superficial, o que permite obter partículas com menor reatividade e maiores diâmetros de poros. A relação entre o diâmetro de poro e a densificação foi demonstrada experimentalmente utilizando amostras com o mesmo volume e diferentes diâmetros de incorporador de poros. Quanto maior o diâmetro, maior foi a densificação da amostra [20]. Contudo, não foi verificado se esse mecanismo, utilizado para retardar a transformação de fase, tem eficácia quando as cerâmicas são usadas continuamente em altas temperaturas. Outra alternativa seria verificar se a substituição do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  por outros compostos hidroxilados com menor densificação permite obter maiores níveis de porosidade.

Este trabalho teve como objetivo utilizar a técnica de decomposição de hidróxidos para obter cerâmicas porosas para aplicações em temperaturas próximas a 1500 °C, utilizando diferentes compostos inorgânicos em combinação com a matriz de alumina. Para isso, foram avaliadas a densidade, perda de massa e taxa de perda de massa do pó e a porcentagem e distribuição de tamanho de poros das amostras preparadas com diferentes teores de hidróxido e queimadas a 1100 °C e 1500 °C.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os hidróxidos de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e de alumínio e magnésio (hidrotalcita,  $\text{Mg}_x\text{Al}_y(\text{OH})_{2x+2y}(\text{CO}_3)_{y/2}(\text{OH})_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $2 \leq x/y \leq 4$ ), foram tratados termicamente em diferentes temperaturas (1100 °C, 1300 °C e 1500 °C), por 5 h a 2 °C/min. Em seguida, foram mantidos durante 24 h a 110 °C. Sua densidade foi medida por meio de picnometria de hélio em um equipamento AccuPyc 1330. Os pós também foram caracterizados quanto à taxa de perda de massa (1 °C/min, até 800 °C) utilizando um equipamento desenvolvido no laboratório dos autores, que consiste de uma balança eletrônica acoplada a um forno elétrico [21].

As suspensões foram preparadas com diferentes proporções de aluminas calcinadas ( $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ ), cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Almatiss, EUA) e incorporadores de poros: hidróxido de alumínio (Hydral, Alcoa Alumino, Brasil) e hidrotalcita, e um dispersante à

Tabela I - Composições testadas.  
[Table I - Tested compositions.]

Reagentes	Composição
Aluminas calcinadas	70 - 30%-v.
Hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ou Hidrotalcita ( $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	30 - 70%-v.
Água	70%-p.
Dispersante (polietilenoglicol)	2%-p.
Cimento de aluminato de cálcio	3%-p.

base de polietilenoglicol (Bayer, Alemanha). A hidrotalcita foi obtida pela combinação de 50%-v. de MgO cáustica (QMAG AR200, Magnesita S.A.) (com 94% MgO e área superficial de 20 m<sup>2</sup>/g) e 50%-v. de alumina hidratável ( $\alpha$ -Bond 300, Almatiss, EUA) (com  $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ , 88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e área superficial de 165m<sup>2</sup>/g), homogêneos em misturador mecânico com 50%-p. de água, tratados em autoclave a 150 °C por 10 h, seguida pela secagem a 110 °C durante 24 h e desaglomeração a seco em moinho de carvão de tungstênio. A Tabela I mostra detalhes das formulações estudadas.

As suspensões com diferentes concentrações de sólidos foram misturadas por 5 min, moldadas em cilindros de 25 x 25 mm e curadas em ambiente úmido a 50 °C por 24 h. Em seguida foram secas a 110 °C por 24 h e tratadas termicamente de 1100 °C a 1500 °C, com taxa de aquecimento 2 °C/min e patamares de 5 h.

Após tratamento térmico, a porosidade das amostras foi medida por meio do método de imersão (com querosene como fluido de imersão) e por porosimetria de Hg com porosímetro Micrometrics modelo 9320.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$*

Primeiramente foi analisado o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  como incorporador de poros, avaliando a influência do seu teor. Os resultados obtidos de porosidade total (Fig. 1) com as amostras preparadas com 30%-v. 50%-v. e 70%-v.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e queimadas a 1100 °C mostraram um aumento da porosidade. Porém, para as amostras queimadas a 1500 °C a porosidade se manteve praticamente constante. Esse comportamento sugere que sua utilização de temperaturas superiores a 1100 °C pode gerar uma seqüência de transformações de fases, como por exemplo, a formação de alumina alfa, de maior densidade que suas precursoras, gerando uma diminuição de área superficial específica e porosidade, inviabilizando sua utilização em altas temperaturas. Para evitar ou reduzir a transformação de fase e, conseqüentemente, a perda de porosidade a alta temperatura, foram preparadas amostras seguindo o mesmo procedimento, porém utilizando 50%-v. de diferentes tipos de hidróxido. Os resultados de porosidade (Fig. 2) mostraram que a diminuição da área superficial de 3,7 m<sup>2</sup>/g para 0,72 m<sup>2</sup>/g ou 0,04 m<sup>2</sup>/g permite um aumento de 7% da porosidade após a sinterização a 1500 °C. Este aumento

pode ser associado ao fato de após decomposição a alumina gerada a partir do  $Al(OH)_3$  com maior área superficial ter maior reatividade. Além disso, a diminuição da área superficial promoveu a formação de poros maiores (Fig. 3), os quais são mais estáveis, ou seja, possuem diâmetro maior que o valor crítico [22], resultando em menor densificação.

Porém, apesar da utilização de  $Al(OH)_3$  com maior área superficial ter permitido aumentos de 7%, os valores de porosidade são relativamente baixos a 1500 °C indicando ainda uma alta reatividade da alumina gerada. Dessa forma, a alternativa é a substituição desse material por outro tipo de incorporador de poros com menor tendência à sinterização.

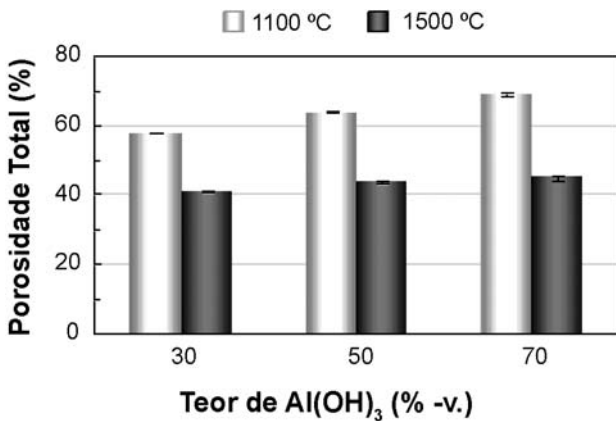


Figura 1: Porosidade total das amostras preparadas com os teores de 30%-v., 50%-v. e 70%-v. de  $Al(OH)_3$ , queimadas a 1100 °C e 1500 °C por 5 h.

[Figure 1: Total porosity of samples prepared with 30, 50, and 70 vol.% of  $Al(OH)_3$ , fired at 1100 °C and 1500 °C for 5 h.]

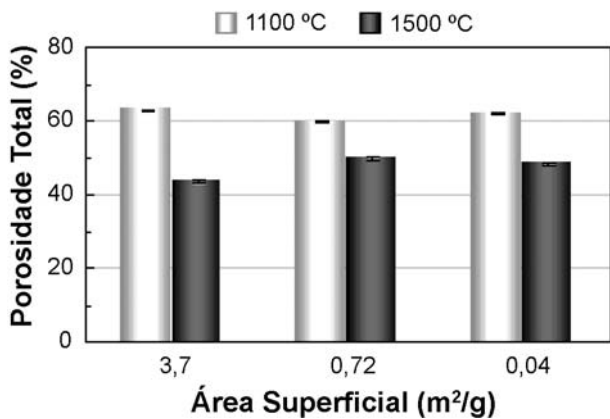


Figura 2: Porosidade total das amostras preparadas com  $Al(OH)_3$  de diferentes áreas superficiais, queimadas a 1100 °C e 1500 °C por 5 h.

[Figure 2: Total porosity of the samples prepared with  $Al(OH)_3$  with different surface areas, fired at 1100 °C and 1500 °C for 5 h.]

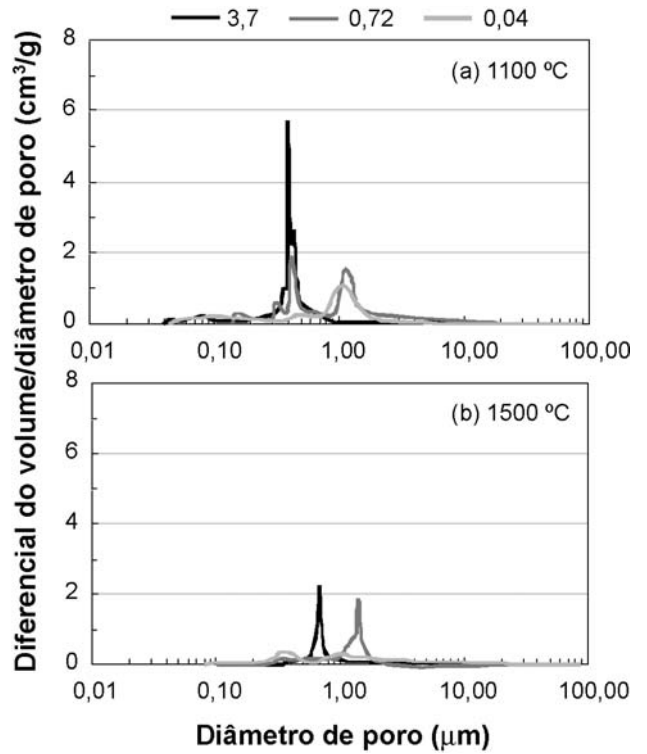


Figura 3: Distribuição de tamanhos de poros das amostras preparadas com diferentes  $Al(OH)_3$ , queimadas a (a) 1100 °C e (b) 1500 °C por 5 h.

[Figure 3: Pore-size distribution of the samples prepared with different  $Al(OH)_3$ , fired at (a) 1100 °C and (b) 1500 °C for 5 h.]

#### Decomposição da hidrotalcita

Entre os materiais com composição favorável para garantir elevada refratariedade ao sistema e que apresentam quantidade significativa de hidroxilas e carbonatos em suas estruturas, aqueles conhecidos como hidróxidos duplos lamelares ou *tipo hidrotalcita*, podem apresentar um bom potencial para substituir o  $Al(OH)_3$ . As estruturas tipo hidrotalcita têm como fórmula geral  $Mg_xAl_y(OH)_{2x+2y}(CO_3)_{y/2}(OH)_{16}.nH_2O$ , onde  $2 \leq x/y \leq 4$

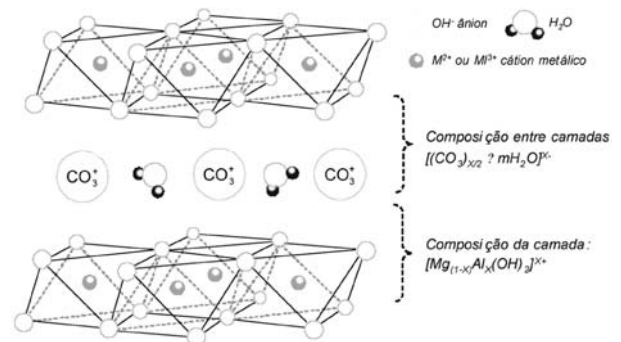
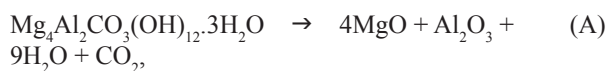


Figura 4: Estrutura da hidrotalcita.

[Figure 4: Structure of hydrotalcite.]

[23]. Sua estrutura é formada por camadas de íons  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  circundadas por átomos de oxigênio, contendo, entre elas, moléculas de água e  $CO_2$  [24, 25] (Fig. 4).

Quando aquecida, a hidrotalcita se decompõe a partir de 400 °C, segundo a reação



apresentando perda de massa, na forma de vapor de  $H_2O$ , próxima a 30%-p, similar àquela exibida pelo hidróxido de alumínio, Fig. 5a. O material resultante é composto de uma mistura de 70%-p. de óxido de magnésio e 30%-p. de óxido de alumínio, altamente reativos. Porém, a perda de massa, Fig. 5b, da hidrotalcita ocorre mais lentamente e em um maior intervalo de temperatura (280 °C - 680 °C) que o  $Al(OH)_3$  (380 °C - 650 °C). A composição da hidrotalcita permite que, além da função de incorporador de poros, ela possa ser combinada estequiometricamente com óxido de alumínio para gerar espinélio ( $MgAl_2O_4$ ), em temperaturas acima de 900 °C, aumentando a refratariedade do sistema [26-30].

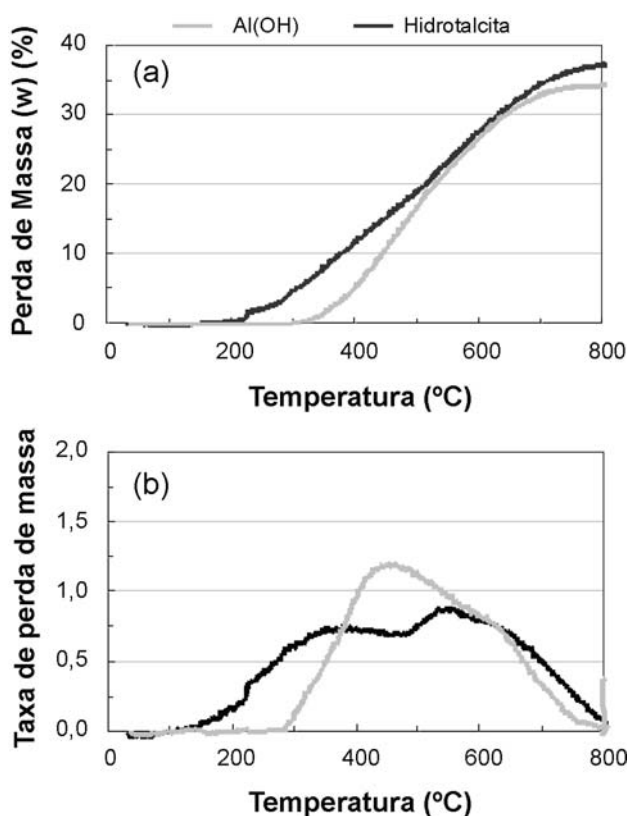


Figura 5: (a) Perda de massa e (b) taxa de perda de massa do  $Al(OH)_3$  e da hidrotalcita, em função da temperatura do forno com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

[Figure 5: (a) Loss and (b) loss of mass rate of  $Al(OH)_3$  and of hydrotalcite, versus furnace temperature, under a heating rate of 10 °C/min.]

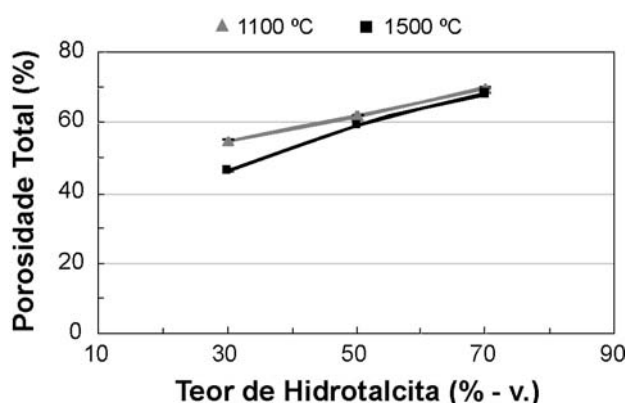


Figura 6: Porosidade total das amostras preparadas com diferentes teores de hidrotalcita, queimadas a 1100 °C e 1500 °C por 5 h.

[Figure 6: Total porosity of the samples prepared with different contents of hydrotalcite, fired at 1100 °C and 1500 °C for 5 h.]

A fim de avaliar a utilização da hidrotalcita como incorporador de poros, foram preparadas amostras com 80%-p. de sólidos variando-se a quantidade de hidrotalcita entre os valores de 30%-v., 50%-v. e 70%-v. Os resultados obtidos (Fig. 6) mostraram que, tanto para 1100 °C quanto para 1500 °C, quanto maior o volume de hidrotalcita adicionado maior a porosidade. Além disso, foi verificado que a porosidade obtida nas duas temperaturas foi muito próxima, principalmente para o teor de 70%-v, indicando menor densificação da amostra entre essas temperaturas, em relação àquelas com  $Al(OH)_3$ .

Ensaio complementares de medida de porosidade, com outros teores de hidrotalcita, (Fig. 7) mostraram que o teor de hidrotalcita que fornece a maior porosidade corresponde a relação entre  $MgO$  e  $Al_2O_3$  total na amostra (incorporador de poro mais matriz de alumina) igual a

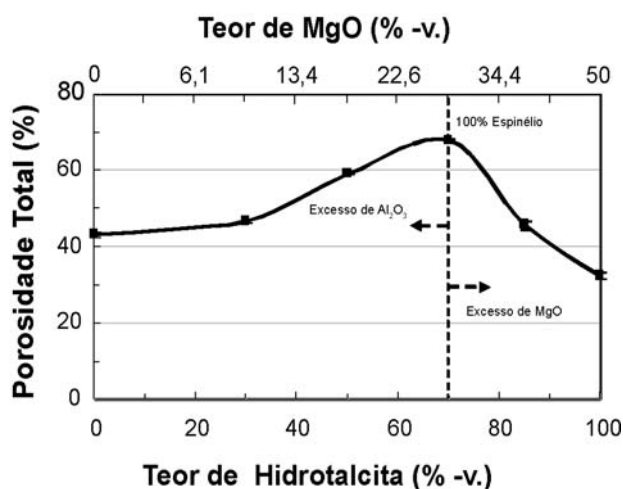


Figura 7: Porosidade total das amostras preparadas com diferentes teores de  $MgO$  queimadas a 1500 °C por 5 h.

[Figure 7: Total porosity of the samples prepared with different contents of  $MgO$ , fired at 1500 °C for 5 h.]

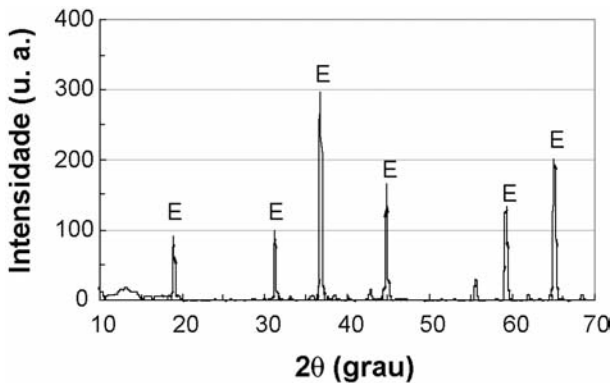


Figura 8: Difração de raios X da amostra preparada com 28%-v. de MgO e 72%-v.  $Al_2O_3$ , queimada a 1500 °C por 5 h, mostrando a formação completa de espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) (E).

[Figure 8: X-ray diffraction of the sample prepared with 28 vol.% of MgO and 72 vol.% of  $Al_2O_3$ , fired at 1500 °C for 5 h, showing the complete spinel formation ( $MgAl_2O_4$ ) (E).]

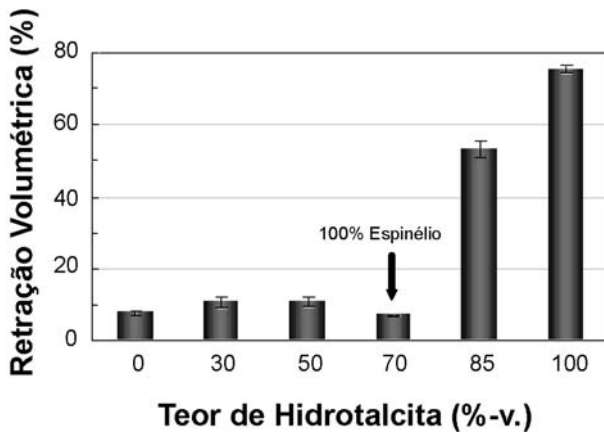


Figura 9: Retração volumétrica das amostras preparadas com diferentes teores de hidrotalcita, queimadas a 1500 °C por 5 h. [Figure 9: Shrinkage volumetric of the samples prepared with different contents of hydrotalcite, fired at 1500 °C for 5 h.]



Figura 10: Visualização da retração volumétrica das amostras preparadas com os teores de 50%-v., 70%-v., 85%-v. e 100%-v. de hidrotalcita, queimadas a 1500 °C por 5 h.

[Figure 10: Visualization of the volumetric retraction of the samples prepared with 50, 70, 85, and 100 vol.% of hydrotalcite, fired at 1500 °C for 5 h.]

30%-v. MgO/70%-v.  $Al_2O_3$ , que é a estequiométrica para a formação do espinélio (Figura 8). No caso de maiores teores de alumina (% MgO < 30%-v.), ou de MgO (% MgO > 30%-v.), a menor porosidade pode ser associada à presença de uma segunda fase (coríndon ou periclásio, respectivamente) que dificulta o crescimento de grão de espinélio e favorece a sua densificação [31]. Dados da literatura mostram que a adição de 10% de MgO ao espinélio pode gerar uma diminuição do tamanho de grão de 20  $\mu m$  para 3  $\mu m$  e um aumento da densidade de 3,41 g/cm<sup>3</sup> para 3,52 g/cm<sup>3</sup> [31]. Outro possível fator que pode ter resultado na máxima porosidade para o teor de 28%-v. de MgO é o fato da formação de espinélio ser uma reação expansiva (5%-v. a 8%-v.) [28] que provavelmente resulta na formação de microtrincas que compensam a retração de queima (Figs. 9 e 10).

#### Comparação entre $Al(OH)_3$ e hidrotalcita

Comparando os resultados obtidos com 70%-v. de  $Al(OH)_3$  e 70%-v. de hidrotalcita (Fig. 11), verifica-se que a 1100 °C a porosidade é praticamente a mesma. Porém, à medida que a temperatura de queima aumenta, as amostras com  $Al(OH)_3$  sofrem elevada redução da porosidade, enquanto que naquelas com hidrotalcita a porosidade permanece praticamente constante. Esse comportamento pode ser relacionado aos dados da Fig. 12, onde são apresentados os valores da densidade real do incorporador de poro para os dois tipos de hidróxido medidos por picnometria de hélio após tratamento térmico em diferentes temperaturas, na qual se verifica a maior densificação das partículas de hidróxido. Comparando-se com o hidróxido de alumínio, a hidrotalcita tratada termicamente a 1500 °C apresentou menores aumentos de densidade em relação ao hidróxido original (densidade medida a 110 °C) e àquele tratado a 1100 °C. Isso ocorre porque o  $Al(OH)_3$  possui alta reatividade após a decomposição, fazendo com que suas partículas se unam à matriz de alumina prematuramente,

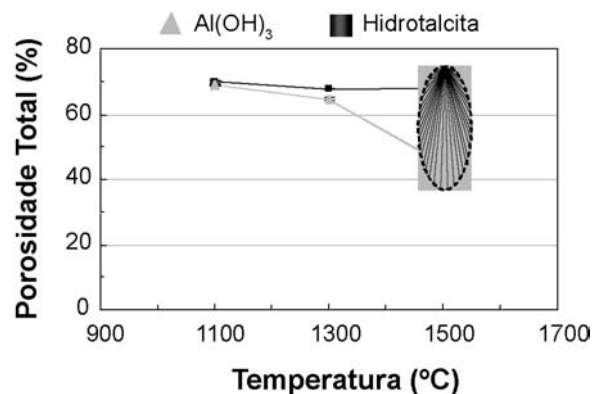


Figura 11: Porosidade total das amostras preparadas com 70%-v. de  $Al(OH)_3$  ou hidrotalcita, queimadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C por 5 h.

[Figure 11: Total porosity of the samples prepared with 70 vol.% of  $Al(OH)_3$  or hydrotalcite, fired at 1100 °C, 1300 °C, and 1500 °C for 5 h.]

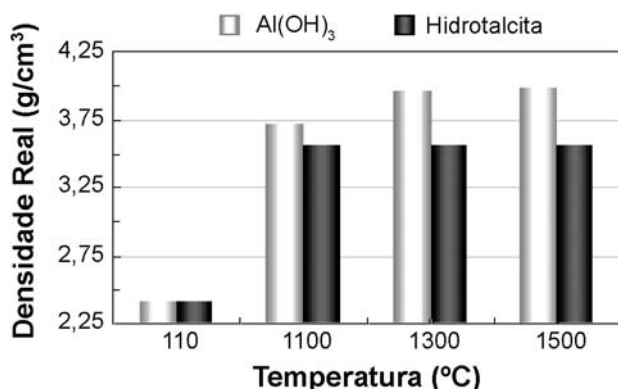


Figura 12: Densidade real do Al(OH)<sub>3</sub> ou da hidrotalcita secas a 110 °C ou tratadas termicamente a 1100 °C, 1300 °C ou 1500 °C.  
[Figure 12: True density of Al(OH)<sub>3</sub> or hydrotalcite, dried at 110 °C or fired at 1100 °C, 1300 °C or 1500 °C.]

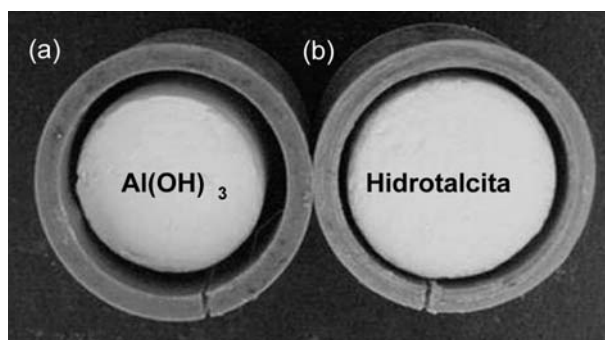


Figura 13: Aspecto das amostras contendo 70%-v. de (a) Al(OH)<sub>3</sub> e (b) hidrotalcita queimadas a 1500 °C, ambas por 5 h.  
[Figure 13: General view of the samples with 70 vol.% of (a) Al(OH)<sub>3</sub> and (b) hydrotalcite, fired at 1500 °C, for 5 h.]

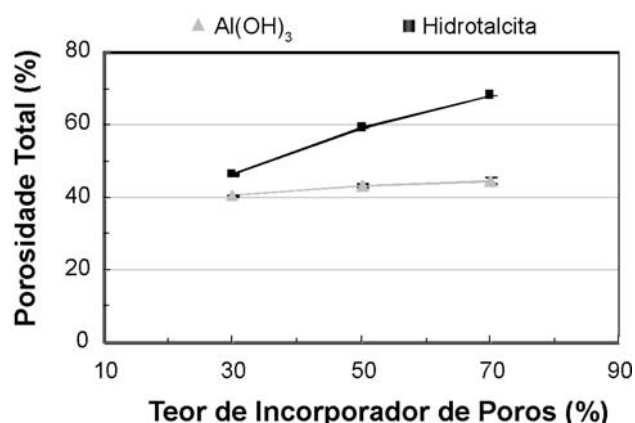


Figura 14: Porosidade total das amostras preparadas com diferentes teores de Al(OH)<sub>3</sub> ou hidrotalcita, queimadas a 1500 °C por 5 h.  
[Figure 14: Total porosity of the samples prepared with different contents of Al(OH)<sub>3</sub> or hydrotalcite, fired at 1500 °C for 5 h.]

promovendo a retração e densificação de toda a estrutura do material. Por outro lado, no caso das amostras com hidrotalcita (30%-v. MgO/70%-v. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a presença de uma

única fase (espinélio) e a expansão volumétrica no momento da formação do espinélio compensam a retração de queima [28, 30] e pode gerar trincas, o que explica o aumento da porosidade (Fig. 13). Devido a isso, o aumento da temperatura causou a diminuição da porosidade das amostras com Al(OH)<sub>3</sub>, enquanto que para aquelas com hidrotalcita, este valor permaneceu aproximadamente constante (Figs. 11 e 14).

## CONCLUSÕES

Cerâmicas porosas com elevada resistência mecânica para aplicações como isolamento térmico podem ser produzidas por meio da técnica de decomposição de compostos hidroxilados (como Al(OH)<sub>3</sub>) e/ou carbonatados (como a hidrotalcita, Mg<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>(OH)<sub>2x+2y</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>y/2</sub>(OH)<sub>16</sub>nH<sub>2</sub>O, onde 2 ≤ x/y ≤ 4). A escolha adequada das matérias-primas permite que um grande volume de poros seja gerado durante a decomposição desses compostos e se mantenha durante a queima do material. Os materiais preparados com Al(OH)<sub>3</sub> apresentaram maior sensibilidade à temperatura e redução significativa do valor de porosidade em temperaturas acima de 1100 °C. Esse fato foi associado à elevada reatividade da alumina de transição gerada após sua decomposição e à conseqüente densificação induzida na matriz de alumina. Aqueles preparados com hidrotalcita, por outro lado, apresentaram elevada porosidade mesmo quando queimados a 1550 °C. Esse comportamento foi associado à formação de espinélio, além de apresentar uma dificuldade intrínseca de densificação, devido a sua natureza expansiva, pode ter induzido à formação de microtrincas na estrutura.

## AGRADECIMENTOS

À Almatis (EUA) pelo fornecimento das matérias-primas e à FAPESP e à Alcoa Alumínio (Brasil) pelo suporte fornecido a este trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] Socioambiental. Especiais. Disponível em <http://www.socioambiental.org/esp/bm/dest.asp>, acesso em 12/09/2005.
- [2] ALCOA. Mensagem. Disponível em: [http://www.alcoa.com/brazil/pt/alcoa\\_brazil/sustainability.pdf](http://www.alcoa.com/brazil/pt/alcoa_brazil/sustainability.pdf), acesso em 12/09/2005.
- [3] Agência do estado setorial, Tecnologia & infra-estrutura, disponível em <http://www.aesetorial.com.br/ext/cadernos/mineracao/tecnologia4.htm>, acesso em 12/09/2005.
- [4] V. R. Salvini, M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, Am. Ceram. Soc. Bull. **79**, 5 (2000) 49.
- [5] W. Mista, J. Wrzyszczyk, Thermochemica Acta **331**, 1 (1999) 67.
- [6] S. Dhara, P. Bhargava, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 10 (2003) 1645.
- [7] F. S. Ortega, F. A. O. Valenzuela, C. H. Scuracchio, V. C. Pandolfelli, J. Eur. Ceram. Soc. **83**, 1 (2003) 75.
- [8] V. R. Salvini *et al.*, Anais do 49º Cong. Bras. Ceram., S.

Pedro, SP (2005).

- [9] I. Garrn, J. Eur. Ceram. Soc. **24**, 3 (2004) 579.
- [10] I. Thijs, J. Luyten, M. Steven, J. Am. Ceram. Soc. **87**, 1 (2003) 170.
- [11] O. Lyckfeldt, J. M. F. Ferreira, J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 2 (1998) 131.
- [12] F. Tang, H. Fudouzi, Y. Sakka, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 12 (2003) 2050.
- [13] Z. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 3 (2001) 485.
- [14] Z. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 11 (2001) 2638.
- [15] R. H. R. Castro, D. Gouvêa, Cerâmica **49**, 309 (2003) 1.
- [16] V. R. Salvini, *et al.* Anais do 48° Cong. Bras. Ceram., Curitiba, Paraná (2004).
- [17] D. S. Rosa, V. R. Salvini, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **52**, 322 (2006) 167.
- [18] P. Burtin, J. P. Brunelle, M. Pijolat, M. Soustelle, Appl. Catalysis **34**, 1-2 (1987) 239.
- [19] R. Zhou, R. L. Snyder, Acta Crystallographica **B47** (1991) 617.
- [20] J. Zhao, M. P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc. **71**, 7 (1988) 530.
- [21] M. D. M. Innocentini, M. F. S. Miranda, F. A. Cardoso, V. C. Pandolfelli, J. Am. Ceram. Soc. **86**, 9 (2003) 1500.
- [22] F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. **67**, 2 (1984) 83.
- [23] L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Kagunya, W. Jones, J. Mater. Chem. **2**, 10 (1992) 1069.
- [24] W. T. Reiche, Chemtech **1** (1986) 58.
- [25] C. P. Kelkar, A. A. Schutz, L. A. Cullo, Synthesis of porous materials - zeolites, clays and nanostructures, Marcel Dekker Inc., New York (1997) 691.
- [26] G. Ye, T. Troczynski, Ceram. Int. **32** (2006) 257.
- [27] A. H. De Aza, P. Pena, M. A. Rodriguez, R. Torrecillas, S. De Aza, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 737.
- [28] K. Ghanbari, J. H. Sharp, W. E. Lee, J. Eur. Ceram. Soc. **22**, 4 (2002) 495.
- [29] L. A. Diaz, R. Torrecillas, A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 9 (2005) 1499.
- [30] Y. Wen, L. Nan, B. Q. Han, Am. Ceram. Soc. Bull. **84**, 4 (2005) 9201.
- [31] J. T. Bayley, Jr. R. Russel, Am. Ceram. Soc. Bull. **50**, 5 (1971) 493.

(Rec. 26/01/2007, Rev. 24/03/2007, Ac. 18/05/2007)