

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

FORMAÇÃO DE HEXALUMINATO DE CÁLCIO *IN SITU* EM REFRATÁRIOS
MACROPOROSOS: CAMINHOS PARA O DESENVOLVIMENTO DE
ISOLANTES TÉRMICOS MAIS EFICIENTES E ECOLÓGICOS

Otávio Henrique Borges

São Carlos - SP

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

FORMAÇÃO DE HEXALUMINATO DE CÁLCIO *IN SITU* EM REFRAATÓRIOS
MACROPOROSOS: CAMINHOS PARA O DESENVOLVIMENTO DE
ISOLANTES TÉRMICOS MAIS EFICIENTES E ECOLÓGICOS

Otávio Henrique Borges

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agências Financiadoras: CNPq (130843/2018-0) e FAPESP (2018/07745-5)

São Carlos-SP

2020

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar – Universidade Federal de São Carlos (2017).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Otávio Henrique Borges, realizada em 28/07/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Profa. Dra. Vânia Regina Salvini (FATEC)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais Artur e Cleonira, e à minha irmã Nayara por todo trabalho, dedicação, cuidado que tiveram comigo ao longo não só destes anos de mestrado, mas em toda minha vida! Tenho muita sorte de ter uma família como a nossa, em que nunca faltou amor, respeito e incentivos para que nos tornássemos cada vez melhor. Com certeza não chegaria até aqui sem vocês!

À minha namorada Luana, que esteve ao meu lado, me aconselhando, incentivando e apoiando em todos os momentos. Seu carinho e companhia me alegraram e me deram forças para seguir em frente, mesmo quando tudo parecia sem sentido. Sou muito grato por poder estarmos construindo uma história juntos.

Aos professores, com os quais tive a oportunidade de aprender e me desenvolver como profissional e cidadão, em especial ao professor Pandolfelli e ao doutorando Tiago que me acolheram nestes anos de mestrado, sempre trabalhando arduamente para que os trabalhos desenvolvidos fossem de excelência, mas sem nunca deixar o respeito, a paciência e a cordialidade de lado. Aprendi muito com vocês e levarei esses ensinamentos comigo para toda a vida.

A todos os membros do GEEM, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho. Especial agradecimento deve ser feito aos Professores Anchieta, Vânia e Ana Paula; aos colaboradores técnicos-administrativos Guilherme, Sônia, Binotto, Walter e Joana; e aos colegas Tiago, Rhayza, Carol, Breno, Leonardo, Túlio, Tamires, Matheus, Murilo, Luís Otávio e Thais.

Aos profissionais que me assistiram durante boa parte da minha vida, em especial à Raquel, Yara e Gilson, sem os quais eu provavelmente não chegaria onde estou.

Aos meus queridos amigos, que sempre estiveram ao meu lado ao longo desses anos. Em especial à Ana Clara, Barbara, Bruna, César, Julia, Paula, Rhayza, Sarah.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu concluísse mais essa etapa da minha vida, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (PPGCEM/UFSCar) e às agências de fomento que financiaram meus estudos e cujas normas recomendam a transcrição dos trechos a seguir:

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

Este trabalho também teve financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq) – Processo 130843/2018-0, durante o período de Março de 2018 a Novembro de 2018. E da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Brasil (FAPESP) – Processo 2018/07745-5, durante o período de Dezembro de 2018 a Fevereiro de 2020.

RESUMO

Isolantes refratários macroporosos têm despertado crescente interesse industrial devido à sua baixa condutividade térmica e baixa toxicidade quando comparados aos isolantes fibrosos. Entretanto, alguns desafios ainda precisam ser superados para possibilitar sua ampla aplicação. Visando contribuir para o desenvolvimento destes materiais, os impactos da adição de diferentes fontes e concentrações de Ca^{2+} em cerâmicas macroporosas à base de alumina foram avaliados. Inicialmente, investigou-se o efeito da redução da temperatura de reforço mecânico (T_s) gerado pelo CaCO_3 e um possível mecanismo capaz de explica-lo foi proposto. Tal mecanismo possibilitou inferir que outras fontes de Ca^{2+} , como Ca(OH)_2 e CaO , agiriam analogamente, hipótese posteriormente comprovada. Adicionalmente, verificou-se que a formação de hibonita (CA_6), promovida por estas fontes de Ca^{2+} , levou à redução na retração de queima do material. Observou-se que Ca(OH)_2 e CaO não puderam ser usados em concentrações elevadas devido à diminuição de porosidade que induziram por afetar a viscosidade da suspensão pré-cura. No entanto, não se observou tal efeito para CaCO_3 , que foi utilizado para fabricar um isolante com alta porosidade, expansão linear de 1% após queima a 1600°C por 5h e condutividade térmica de $0,63\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1200°C . Por fim, avaliou-se SiO_2 , TiO_2 e ZnO como agentes mineralizadores de CA_6 nas concentrações de 0,6%mol a 2,8%mol. Os dois últimos anteciparam a formação de CA_6 em 300°C e 200°C , respectivamente. Adicionalmente, ZnO induziu a formação de CA_6 com maior razão de aspecto, sem impactar significativamente na refratariedade. Assim, ao final deste trabalho, foi possível fabricar um refratário constituído de CA_6 acicular produzido *in-situ* a 1400°C , apresentando alta porosidade (83%), retração zero após queima a 1600°C por 5h, T_s de 680°C e condutividade térmica de $0,55\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1200°C . Desse modo, espera-se que o uso de tal material auxilie indústrias energointensivas a ampliarem sua eficiência energética, reduzindo impactos ambientais e custos de produção.

Palavras-chave: Cerâmicas porosas; Hibonita; Fontes de Ca^{2+} ; Mineralizadores.

ABSTRACT

***IN SITU* FORMATION OF CALCIUM HEXALUMINATE IN MACROPOROUS CERAMICS: ROUTES FOR THE DEVELOPMENT OF MORE EFFICIENT AND ECOLOGICAL THERMAL INSULATORS**

Macroporous thermal insulators have recently emerged industrial interest due to their low thermal conductivity and toxicity compared to fiber-based insulators. Nonetheless, some challenges need to be overcome to enable a widespread application of this material. To face some of those, the effects of adding distinct Ca^{2+} sources and concentrations in alumina-based macroporous ceramics, were evaluated. Initially, the decrease of onset strengthening temperature (T_s) induced by CaCO_3 was investigated, and a likely mechanism to explain it was proposed. This mechanism allowed to infer that other Ca^{2+} sources, as $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaO , would act similarly. This hypothesis was later confirmed. Additionally, reduction of shrinkage after firing were detected due to hibonite (CA_6) formation induced by the presence of these Ca^{2+} sources. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaO could not be used in high concentrations without reducing the material porosity due to their effect on the ceramic suspension. However, this phenomenon was not observed for CaCO_3 , which could be used to produce an insulator with high porosity, linear expansion of 1% after firing at 1600°C for 5h and thermal conductivity of $0.63\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 1200°C . Finally, SiO_2 , TiO_2 or ZnO in amounts varying from 0.6mol% to 2.8mol%, were evaluated as mineralizing agents. This analysis showed that the two latter allowed complete CA_6 formation at, respectively, 1300°C and 1400°C rather than 1600°C . Additionally, ZnO induced the development of CA_6 with a higher aspect ratio without reducing the material's refractoriness. Thus, at the end of this work, it was possible to produce an *in-situ* macroporous thermal insulator comprised by acicular CA_6 at 1300°C , presenting high porosity (83%), zero shrinkage after firing at 1600°C for 5h, T_s of 680°C and thermal conductivity of $0.55\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 1200°C . Thereby, it is expected that the use of such material could help energy-intensive industries to improve their efficiency, reducing environmental impacts and production costs.

Keywords: Porous ceramics; Hibonite; Ca^{2+} sources; Mineralizing agents

PUBLICAÇÕES

- BORGES, O.H.; SANTOS JUNIOR, T.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. Al₂O₃–CaO macroporous ceramics containing hydrocalumite-like phases, **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 5929-5936, 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.046.
- BORGES, O.H.; SANTOS JUNIOR, T.; OLIVEIRA, R. R. B.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. Macroporous high-temperature insulators physical properties by *in situ* CA₆ formation: does the calcium source matter?. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 10, p. 3679-3686, 2020. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.001.
- BORGES, O.H.; SANTOS JUNIOR, T.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. CA₆-based macroporous refractory thermal insulators containing mineralizing agents. **Journal of the European Ceramic Society**, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.011.
- BORGES, O.H.; SANTOS JUNIOR, T.; OLIVEIRA, R. R. B.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. Impact of Distinct Ca²⁺ Sources on the Physical Properties of Alumina-based Macroporous Refractories for Thermal Insulation at High Temperature. In: UNITECR 2019 – Unifield International Conference on Refractories, 2019, Yokohama – Japan. **Proceedings of UNITECR 2019**, v. 15-D-11, p. 500-503, 2019. arXiv: 2001.11081.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 SÍNTESE DOS CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	7
3.1 Condutividade térmica dos materiais	7
3.2 Transporte de calor por condução	10
3.3 Transporte de calor por convecção.....	14
3.4 Transporte de calor por radiação	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
4.1 Cerâmicas refratárias para isolamento térmico em alta temperatura. 27	
4.2 Refratários macroporosos para isolamento térmico.....	34
4.2.1 Processamento de isolantes refratários macroporosos	34

4.2.2	Desafios para o crescimento do uso de cerâmicas macroporosas para isolamento térmico em alta temperatura	47
4.3	Hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou CA_6)	53
4.3.1	Formação	54
4.3.2	Morfologias	56
4.3.3	Aplicações	59
5	MATERIAIS E MÉTODOS	63
5.1	Preparação de amostras de Al_2O_3 e CaCO_3 ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a caracterização mineralógica das fases formadas em baixa temperatura	63
5.2	Composições macroporosas avaliadas.....	64
5.3	Processamento das amostras macroporosas	68
5.4	Caracterização das formulações.....	72
5.4.1	Módulo elástico de Young <i>in situ</i>	72
5.4.2	Porosidade total à verde e após queima	73
5.4.3	Porosidade fechada e aparente após queima	74
5.4.4	Distribuição e frequência do tamanho de poros por análise de imagens.....	75
5.4.5	Retração linear de queima.....	75
5.4.6	Resistência mecânica.....	76
5.4.7	Difração de raios X quantitativa	77
5.4.8	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT)	77

5.4.9	Condutividade térmica	77
5.4.10	Simulação termodinâmica	78
5.4.11	Refratariedade sob carga (RUL)	78
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
6.1	Investigação da redução da temperatura de aumento de resistência mecânica (T_s) em amostras contendo diferentes fontes de Ca^{2+}	81
6.2	Efeito de diferentes fontes de Ca^{2+} nas propriedades físicas de isolantes térmicos macroporosos a base de alumina.	93
6.3	Efeitos da concentração de Ca^{2+} em isolantes térmicos macroporosos a base de alumina.	101
6.4	O uso de agentes mineralizadores.....	110
7	CONCLUSÕES	129
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135
	APÊNDICE A.....	153

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição base de todas as formulações.....	66
Tabela 2: Código de nomenclatura utilizado para identificar as diferentes formulações.....	66
Tabela 3: Tipos e quantidades de cada fonte de Ca^{2+} usados na preparação das formulações.....	67
Tabela 4: Tipos e concentrações dos aditivos utilizados.....	68
Tabela 5: Análise mineralógica quantitativa por refinamento de Rietveld de amostras contendo diferentes fontes de Ca^{2+}	92
Tabela 6: Resistência a compressão pós-queima e a verde de amostras contendo diferentes fontes de Ca^{2+}	97
Tabela 7: Valores de a , b e R^2 da equação linear que relaciona a concentração de CA_6 e a retração linear das amostras após a queima a 1600 °C por 5 h. .	105
Tabela 8: Temperatura de início do reforço mecânico, quantidade de CA_6 formado e D_{50} da distribuição de tamanho de poros para as composições das famílias $\text{CaCO}_3/\text{S71}$, $\text{Ca(OH)}_2/\text{S71}$ e CaO	108
Tabela 9: Valores de $T_{0.5}$ obtidos por análise de refratariedade sob carga das formulações contendo SiO_2 , TiO_2 e ZnO	114
Tabela 10: Porcentagens mássicas das composições simuladas utilizando o software FactSage®. Foram considerados como impurezas das matérias-primas K_2O , Na_2O , SiO_2 e Fe_2O_3 , baseando-se nas análises químicas fornecidas pelos respectivos fabricantes.	153

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do fluxo de energia térmica através de um material.....	9
Figura 2: Simulação computacional da contribuição de cada fenômeno de transporte de energia térmica na condutividade efetiva em função da temperatura. Adaptado de [13].....	12
Figura 3: Classificação dos diferentes comprimentos de onda conhecidos. Adaptado do original apresentado em [38].....	18
Figura 4: Esquema representando a excitação e decaimento de elétrons que geram a emissão de ondas eletromagnéticas.	18
Figura 5: Potência emissiva de cada comprimento de onda que é emitido por um corpo negro em diversas temperaturas. Dados obtidos por meio da Equação 12, considerando um corpo negro situado no vácuo.	20
Figura 6: Comprimento de onda cuja potência de emissão é máxima em diferentes temperaturas, calculado para um corpo negro situado no vácuo. ...	22
Figura 7: Coeficiente de extinção de diferentes materiais cerâmicos, à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda da radiação nele incidente. Adaptado do original apresentado em [41].	23
Figura 8: Ilustração do fenômeno de espalhamento de um feixe de raios incidentes em uma partícula. Adaptado do original disponível em [40].	24
Figura 9: Simulação da condutividade efetiva, em diferentes temperaturas, versus tamanho de poros para uma alumina com 70 % de porosidade. Retirado de Pelissari <i>et al.</i> [13].	26

Figura 10: Micrografia apresentando a microestrutura de uma manta de fibra de alumina. Apresentado em [52].....	30
Figura 11: Número de publicações com os termos " <i>porous ceramic</i> ", " <i>ceramic foam</i> " ou " <i>cellular ceramic</i> " indexadas à principal coleção da base de dados Web of Science em função dos anos de publicação. Data da consulta: 20 de Fevereiro de 2019.	32
Figura 12: Esquema ilustrando a produção de cerâmicas macroporosas a partir dos métodos (a) da réplica, (b) de sacrifício, (c) de espumação direta e (d) de manufatura aditiva. Adaptado de [65].....	36
Figura 13: Representação esquemática do surfactante anfifílico dodecil sulfonato de amônio, também conhecido como lauril sulfonato de amônio.	40
Figura 14: Ilustração genérica da variação da tensão superficial em função da concentração de surfactante, ilustrando o ponto onde a concentração micelar crítica (CMC) é atingida. Adaptado de [83].	41
Figura 15: Representação esquemática da conformação molecular da albumina presente na clara de ovos de galinha. Adaptada de [90].	43
Figura 16: Esquema ilustrativo da geometria do sistema líquido-gás contendo partículas sólidas com estabilizantes de bolha em função do ângulo de molhamento das partículas. Adaptado de [101].	45
Figura 17: Módulo elástico <i>in situ</i> de concretos densos à base de alumina, alterando-se a relação $\text{CaCO}_3 - \text{CAC}$. Disponível em [22].	50
Figura 18: Diagrama de fases do binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Adaptado de [21].	54

- Figura 19: Representação esquemática das geometrias ideais das partículas precursoras para a formação de CA_6 na forma (a) acicular e (b) equiaxial. Adaptado de [19]. 59
- Figura 20: Representação da estrutura molecular de 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona 65
- Figura 21: Foto da hélice dispersora *propeller* (à esquerda da imagem) e da hélice incorporadora de ar tipo *fouet* (à direita da imagem). 70
- Figura 22: Esquema simplificado do processamento das composições macroporosas avaliadas neste trabalho. 71
- Figura 23: Ilustração do equipamento ScanElastic 02 para medição do módulo elástico à temperatura ambiente. Disponível em <https://www.atcp.com.br>. Acessado em 03/08/2020. 73
- Figura 24: Representação de um equipamento RUL/CIC 421 fabricado pela empresa Netzsch. 79
- Figura 25: Espectro infravermelho de (a) CL370, $CaCO_3$ e da amostra produzida pela combinação de ambas; e (b) CL370, $Ca(OH)_2$ e a combinação de ambas. As imagens também trazem o espectro da hidrocalumita reportado na literatura. 83
- Figura 26: Difratoograma de raios X das amostras contendo CL370 e $CaCO_3$ ou $Ca(OH)_2$, após tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Corindon (Al_2O_3), Calcia (CaO) e Maienita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ou $C_{12}A_7$). 84
- Figura 27: $E_{in\ situ}$ de espumas macroporosas contendo diferentes frações de $CaCO_3$ em relação a quantidade total das fontes de cálcio, em massa. Para as composições REF e A S71, esta fração foi igual a 0; para a composição A

S71/CaCO ₃ , esta fração foi de 0,12; e para a composição A CaCO ₃ /S71 foi de 0,67.	85
Figura 28: Resistência à compressão e retração linear de queima para a composição A CaCO ₃ /S71 queimada em diferentes temperaturas. A amostra a verde apresentava resistência a compressão de $0,51 \pm 0,04$ MPa e porosidade total de 83 ± 2 %.	87
Figura 29: E _{in situ} de espumas macroporosas contendo diferentes fontes de Ca ²⁺	89
Figura 30: Difractogramas de raios X das espumas cerâmicas após tratamento térmico à 1600 °C por 5 h. Os picos assinalados com 1 são referentes à fase coríndon (α -Al ₂ O ₃), enquanto 2 refere-se à fase hibonita (CA ₆).	92
Figura 31: Retração linear e porosidade total de amostras contendo diferentes fontes de Ca ²⁺ a verde e pós-queima.	94
Figura 32: Distribuição de tamanho de poros das composições da família "A".	96
Figura 33: E _{in situ} de amostras contendo diferentes fontes de Ca ²⁺ , e os valores de temperatura de início do aumento do módulo de Young (T _s).	100
Figura 34: Retração linear e porosidade total de amostras contendo diferentes concentrações e fontes de Ca ²⁺ , a verde e pós-queima.	102
Figura 35: Microestrutura, obtida por MEV, das amostras A CaCO ₃ /S71, A Ca(OH) ₂ /S71 e A CaO após queima a 1600 °C por 5 h.	104
Figura 36: Resistência à compressão de composições contendo diferentes tipos e concentrações de Ca ²⁺ , a verde e pós-queima.	106
Figura 37: Condutividade térmica efetiva (k _{eff}) da composição D CaCO ₃ /S71 e outros isolantes térmicos em função da temperatura, até 1200 °C.	109

- Figura 38: Previsão do efeito da quantidade de aditivos mineralizadores em função da temperatura por meio de simulações termodinâmicas da quantidade de líquido formado para amostras contendo diferentes concentrações de ZnO, SiO₂ e TiO₂. 112
- Figura 39: Refratariedade sob carga (RUL) de composições contendo ZnO, SiO₂ e TiO₂ em diferentes concentrações e da composição D CaCO₃/S71, que não apresenta nenhum aditivo mineralizador adicionado. 113
- Figura 40: Quantidade de CA₆ formado nas amostras contendo (a) SiO₂, (c) TiO₂ e (e) ZnO, e difratogramas das composições (b) 2.8 Si, (d) 2.8 Ti e (f) 2.8 Zn, todos em função da temperatura de queima. Nos difratogramas, os picos referentes à α -alumina estão marcados com \blacklozenge , os referentes à CA₂ com \clubsuit , e os referentes à CA₆ com \heartsuit 116
- Figura 41: Porosidade total das amostras contendo diferentes concentrações de ZnO, SiO₂ e TiO₂ após queima a 1600 °C por 5 h..... 118
- Figura 42: Retração linear das amostras contendo diferentes concentrações de ZnO, SiO₂ e TiO₂ após queima a 1600 °C por 5 h..... 120
- Figura 43: Resistência a compressão das amostras contendo diferentes concentrações de ZnO, SiO₂ e TiO₂ após queima a 1600 °C por 5 h. 122
- Figura 44: Microestrutura avaliada por MEV, no modo BSE, das composições (a - b) 2.8 Si, (c - d) 2.8 Ti e (e - f) 2.8 Zn após tratamento térmico a 1600 °C por 5 horas. 124
- Figura 45: Condutividade térmica efetiva (k_{eff}) em função da temperatura para as composições D CaCO₃/S71, 2.8 Ti e 2.8 Zn. 126

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico da humanidade está intimamente ligado ao consumo energético, sendo que quase todas as grandes revoluções nesse campo se deram pela descoberta ou implementação de novas fontes de energia [1]. A revolução industrial inaugurou a mudança da matriz energética, que passou do uso da força animal para o carvão. Já no século XX, o carvão foi substituído em grande parte por petróleo e derivados [2].

A partir da década de 1970, quando a crise do petróleo expôs a vulnerabilidade de grandes nações a este recurso energético, observou-se uma busca crescente pelo aumento da eficiência energética dos mais diversos processos, sejam industriais ou domésticos. Um dos frutos desta preocupação foi a criação da Agência Internacional de Energia (IEA, na sigla em inglês), órgão internacional que monitora o consumo energético mundial ajudando na criação, implementação e acompanhamento de políticas internacionais sobre o aumento da eficiência no uso deste insumo [3].

Somado aos esforços para redução do uso de energia na produção e consumo de bens e serviços, verificou-se inúmeras tentativas de substituição de suas fontes, almejando-se uma menor dependência dos combustíveis fósseis. Ainda hoje, vê-se intensos esforços de mudança da matriz energética mundial pois, além das questões ambientais, a disponibilidade de combustíveis fósseis é cada vez menor e, com isso, seu preço tende a aumentar consistentemente a longo prazo, até que fontes alternativas sejam viáveis para o uso em massa [4,5].

Nesse sentido, um dos grandes desafios da ciência moderna é promover meios de atender à demanda energética da sociedade que, com o aumento do padrão de vida médio da população global, cresce ano após ano [3,6]. No entanto, como dificilmente será possível reduzir a demanda mundial por produtos e serviços intimamente dependentes da energia, a solução é buscar maior eficiência em seu uso [2].

Visando abordar tal problema, é pertinente conhecer onde as sociedades modernas e mais especificamente o Brasil – uma vez que este trabalho visa

contribuir para o desenvolvimento do nosso país – emprega a maior parte da energia gerada. Segundo dados da IEA, em 2018, 37 % de toda energia consumida no globo foi utilizada em processos industriais [3]. Por sua vez, o Brasil, em 2017, empregou o equivalente a 31,6 % da energia consumida em território nacional neste setor [6]. Tanto em nível global quanto nacional o setor industrial foi o responsável por utilizar a maior fatia da energia disponibilizada, ficando à frente de áreas como transporte, residencial e agricultura.

Olhando mais atentamente para o setor industrial, vê-se que os processos que operam em altas temperaturas ($T > 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) são responsáveis por consumir a maior parcela da energia utilizada pelas indústrias, correspondendo a cerca de 33 % do total [3,7]. Indústrias que realizam tais processos são chamadas de energointensivas e nelas a maior parte da energia utilizada é empregada para aquecer, manter e ajustar a temperatura de equipamentos.

Desse modo, fica evidente que encontrar meios de reduzir o consumo energético desses processos de aquecimento e ajuste de temperatura resulta em ganhos expressivos na eficiência energética global. Nesse sentido, é crescente a procura por materiais isolantes cada vez mais eficientes em reduzir as perdas de calor entre o equipamento e o meio externo. Assim, diversos tipos de isolantes resistentes a altas temperaturas foram desenvolvidos nas últimas décadas.

Entre estes, os de maior importância comercial são, atualmente, os compostos por fibras cerâmicas [8]. No entanto, estes materiais, apesar de apresentarem baixos valores de condutividade térmica e de custo, possuem pequena vida útil em aplicações acima de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sua produção gera resíduos carcinogênicos [9,10].

Uma das opções que despontam como alternativa às fibras cerâmicas refratárias são os refratários macroporosos [11–13], materiais compostos de uma matriz refratária contendo como segunda fase poros com diâmetro superior a 50 nm. Assim, a microestrutura deste tipo de cerâmica é capaz de dificultar tanto a transferência de calor por vibrações da rede cristalina, quanto por

radiação térmica [13], resultando em um material com baixa condutividade (comparável à de mantas e tijolos fibrosos [14,15]), com as grandes vantagens de não serem tóxicos e de apresentarem uma vida útil superior, pois não estão sujeitos tão precocemente aos processos de densificação em serviço.

No entanto, há alguns desafios que precisam ser superados para que o emprego de refratários macroporosos possa se expandir, substituindo os isolantes a base de fibras cerâmicas. Entre elas, pode-se citar:

- (i) A reprodutibilidade da fabricação das espumas é baixa, pois o processo de espumação é muito sensível a diversas variáveis [11,16,17];
- (ii) Devido à grande área superficial promovida pela presença de poros, o material apresenta alta retração de queima, o que é prejudicial ao controle dimensional [11,15,17];
- (iii) Para evitar que processos de densificação em serviço ocorram, há a necessidade de queimar este material em altas temperaturas e durante longos períodos para prevenir a retração do material durante o uso.

A respeito dos dois últimos aspectos apontados, é reportado na literatura que o uso de fontes de CaO em refratários à base de alumina são capazes de promover a formação de hexaluminato de cálcio, um composto que apresenta alta refratariedade, baixa condutividade térmica e grande expansão volumétrica quando comparado aos óxidos precursores [18–20]. Assim, seu uso é promissor no controle da retração de queima de cerâmicas macroporosas, uma vez que pode contrabalanceá-la [20,21].

Adicionalmente, reportou-se recentemente que o uso de carbonato de cálcio (CaCO_3) é capaz de promover o processo de sinterização de refratários densos à base de alumina em temperaturas apreciavelmente menores [22], o que também é de grande interesse tecnológico pois pode vir a possibilitar o uso de menores temperaturas de queima durante a fabricação deste tipo de material.

Ante ao exposto, o presente trabalho avaliou os efeitos que o uso de diferentes fontes e concentrações de Ca^{2+} pode gerar nas propriedades a verde e pós-queima de cerâmicas refratárias macroporosas à base de alumina obtidas pelo método da espumação direta e estabilizadas com moléculas anfifílicas, visando a obtenção de um material com baixa condutividade térmica e baixa retração de queima. O efeito antecipador da temperatura de aumento da resistência mecânica durante a queima do material, induzido pelo uso de CaCO_3 e reportado para refratários densos também foi avaliado em refratários porosos. Por fim, os efeitos gerados pelo uso de agentes indutores da formação do hexaluminato de cálcio (mineralizadores) foram investigados.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

- I. Avaliar o efeito de diferentes fontes de Ca^{2+} nas propriedades físicas de cerâmicas macroporosas a base de alumina, produzidas por meio da espumação direta, para aplicação como isolamento térmico em altas temperaturas;
- II. Validar o efeito de redução da temperatura de reforçamento mecânico induzido por CaCO_3 – reportado para concretos densos à base de alumina – em espumas macroporosas à base do mesmo óxido, avaliando se este efeito também pode ser observado para outras fontes de Ca^{2+} , de modo a investigar e propor um possível mecanismo que explique os resultados obtidos.
- III. Avaliar o possível efeito mineralizador dos aditivos SiO_2 , TiO_2 e ZnO , mensurando os impactos trazidos por estes nas propriedades físicas e na morfologia do CA_6 formado em cerâmicas macroporosas.

3 SÍNTESE DOS CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1 Condutividade térmica dos materiais

Visando produzir materiais que isolem com maior eficiência a energia térmica, necessita-se compreender melhor como ocorrem os fenômenos de transferência de calor entre os corpos. Sabe-se que a força motriz para tal processo é o gradiente de temperatura existente em um sistema [23]. Em termos práticos, isto equivale a dizer que a difusão térmica apenas deixará de ocorrer se o sistema não apresentar qualquer gradiente térmico, condição improvável de ser atingida em processos industriais. Impedir por completo a difusão térmica é impossível, no entanto, dificultá-la é totalmente factível.

A equação de Fourier, que descreve a potência térmica (Q), em Watts, que atravessa um material na forma de placa está representada abaixo na Equação 1 [23,24], e um esquema que permite ilustrar as variáveis envolvidas pode ser visto na Figura 1.

$$Q = -k_{ef} A \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

sendo, k_{ef} a condutividade térmica efetiva ($Wm^{-1}K^{-1}$) do material, A a área transversal em relação à passagem da energia térmica (m^2), dT o gradiente de temperatura ($^{\circ}C$) e dx a espessura (m) do material na direção do fluxo de calor.

Como dito anteriormente, a Equação 1 apresenta a equação de Fourier simplificada para o caso do fluxo de calor em um material na forma de placa, no entanto, caso a geometria de interesse seja distinta, pode-se lançar mão da equação generalizada, representada na Equação 2, para encontrar o fluxo de energia térmica por unidade de área que atravessa o material de interesse [24].

$$\frac{Q}{A} = -k_{ef} \overline{\Delta T} = -k_{ef} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} \hat{e} + \frac{\partial T}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \hat{s} \right) \quad (2)$$

onde, além das variáveis mencionadas anteriormente, $\overline{\Delta T}$ é o gradiente de temperatura nas 3 dimensões do espaço, representado pela base canônica (\hat{e} , \hat{j} , \hat{s}).

Contudo, no estudo de revestimentos isolantes térmicos para equipamentos, a geometria dos materiais empregados se assemelha muito à de placas [23,25] e por isso, neste caso opta-se por utilizar a equação simplificada mostrada anteriormente.

Por meio da Equação (1), percebe-se que para reduzir o fluxo de energia térmica que atravessa o material sem alterar o gradiente de temperatura a que ele está submetido, deve-se aumentar sua espessura (dx) e/ou diminuir sua condutividade térmica efetiva (k_{ef}). No entanto, na maioria das vezes, aumentar a espessura do revestimento isolante é inviável, pois implica na diminuição do volume útil do equipamento. Assim, a engenharia de materiais procura meios de reduzir a condutividade térmica efetiva (k_{ef}) dos revestimentos isolantes.

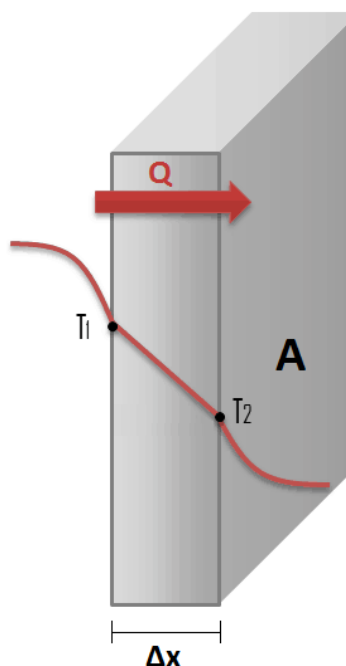


Figura 1: Representação esquemática do fluxo de energia térmica através de um material.

A condutividade térmica efetiva de um material pode ser descrita como a somatória da contribuição de três mecanismos distintos, sendo eles: (i) condução, que ocorre tanto por meio da mudança da frequência vibracional dos átomos, que dá origem aos fônons, quanto pela movimentação de elétrons livres; (ii) convecção, que ocorre pelo transporte concomitante de massa e energia na forma de calor em um fluido, seja ele líquido ou gasoso e (iii) radiação, que está associada à emissão e absorção de energia por meio de ondas eletromagnéticas [13,23,26]. Assim, a condutividade térmica efetiva (k_{ef}) pode ser expressa como mostrado na Equação 3.

$$k_{ef} = k_{cond} + k_{conv} + k_{rad} \quad (3)$$

onde, k_{cond} , k_{conv} e k_{rad} são os coeficientes relacionados aos mecanismos de condução, convecção e radiação, respectivamente.

A seguir cada um destes mecanismos de transferência de energia térmica será detalhado, visando compreender as variáveis envolvidas em cada um.

3.2 Transporte de calor por condução

O mecanismo de transferência de energia térmica chamado de condução se caracteriza pela propagação de *quanta* de energia por meio da mudança na frequência de vibração de um conjunto de átomos em relação à suas posições de equilíbrio [15,26,27]. Em todos os materiais esse mecanismo ocorre por ondas de vibração da rede cristalina, às quais estão associados pacotes de energias quantizadas, denominados fônons [27].

Assim, cabe especial atenção a este ponto: na condução, a energia é transmitida por ondas de vibração dos átomos e a cada uma dessas ondas está associada um *quantum* de energia, conhecido como fônion. Esta ressalva se faz necessária pois muitas vezes este conceito é erroneamente descrito e por vezes lê-se que o mecanismo de condução ocorre por meio de fônons, o que está incorreto.

Adicionalmente, às vibrações da rede cristalina, o mecanismo de condução também pode ocorrer por meio da difusão de elétrons livres. No entanto, este fenômeno só ocorre em materiais metálicos e alguns tipos de semicondutores [23,27]. No caso dos materiais cerâmicos, o caráter das ligações químicas é responsável por tornar a contribuição da energia térmica conduzida por elétrons livres desprezível [28,29].

Se considerarmos os fônons como partículas, seguindo a abordagem proposta por Debye, a condução por vibrações da rede cristalina pode ser representada de forma genérica como expresso na Equação 4 [15,26]:

$$k_{cond} = \frac{1}{3} \int C_p v \tau d\omega \quad (4)$$

onde, C_p é a capacidade calorífica específica do fônion tratado como partícula ($J.Kg^{-1}K^{-1}$), v é a velocidade de propagação ($m.s^{-1}$), τ é o tempo de relaxação (s) e ω é a frequência de vibração dos fônons tratados como partículas (Hz).

Como este trabalho foca no uso deste conceito na aplicação de revestimentos cerâmicos refratários, algumas considerações podem ser feitas para se obter uma relação mais simplificada da contribuição da condutividade por vibrações na rede de íons. Neste caso, pode-se assumir que o fluxo de energia térmica ocorre apenas em um sentido no material, analogamente ao representado na Figura 1.

Pode-se integrar a Equação 4 de modo a se obter a Equação 5, que representa a condução térmica por vibrações da rede cristalina para o caso de um fluxo de calor uniaxial.

$$k_{cond} = \frac{1}{3} C_p \nu l \quad (5)$$

Na Equação 5, percebe-se que quando o fluxo de calor é uniaxial, a integral do tempo de relaxação (τ) em relação à frequência dos fônons (ω) é o caminho livre médio dos fônons (l), cuja unidade é dada em metros.

A Equação 5 traz implícita a informação de que a condutividade por vibrações da rede varia inversamente com a temperatura [26], uma vez que a capacidade calorífica específica (C_p) é uma função do material e a velocidade de propagação dos fônons (ν) é uma constante. Logo, a componente que varia com a temperatura é o caminho livre médio dos fônons e este será tão menor quanto maior for a vibração dos átomos, ou seja, a temperatura [26,28].

Para compreender melhor este fenômeno, pode-se lançar mão de uma analogia do cotidiano: imagine que você e todos os outros pedestres são cada um uma onda vibracional da rede de íons (lembre-se que no universo quântico pode-se tratar as ondas como partículas e vice-versa [28]) e a rua 25 de Março, em São Paulo, é o meio pelo qual vocês estão se propagando. Você conseguirá andar quantos metros antes de esbarrar em outra pessoa? Respondendo uma pergunta com outra pergunta, você questionará: quantas pessoas estão na rua no momento em que eu tento percorre-la? Ou seja, a distância que eu percorrerei entre cada esbarrão será diretamente proporcional ao número de pessoas na

rua. O mesmo acontece com as vibrações na rede: quanto mais agitados os átomos (temperatura mais alta), menor o caminho que cada vibração consegue percorrer sem sofrer espalhamento (l). Consequentemente, com a redução de l , reduz-se k_{cond} .

O efeito que acaba de ser descrito, onde o aumento da temperatura resulta na diminuição da condutividade por vibrações na rede cristalina, é conhecido como efeito Umklapp. A Figura 2 exemplifica tal efeito por meio de uma simulação computacional, além de mostrar a contribuição dos outros dois fenômenos de transporte de energia térmica na condutividade efetiva de um material [13].

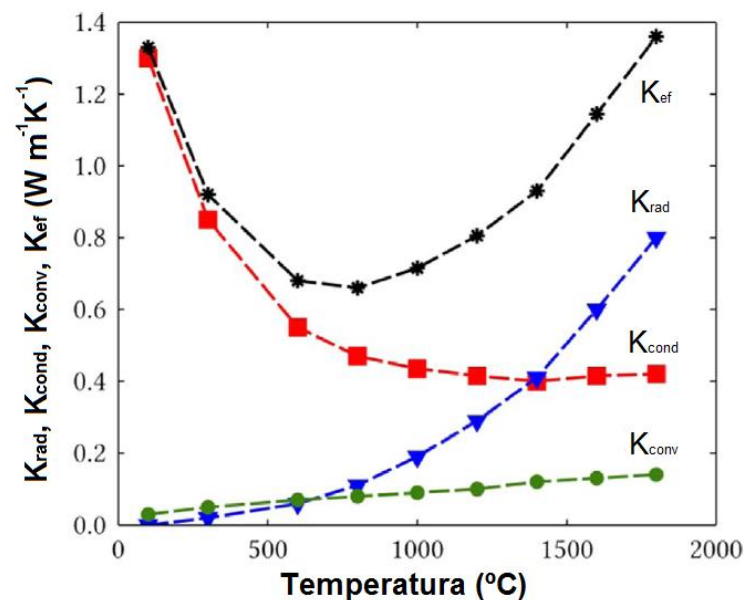


Figura 2: Simulação computacional da contribuição de cada fenômeno de transporte de energia térmica na condutividade efetiva em função da temperatura. Adaptado de [13].

Da Figura 2 também é possível constatar que, ao contrário da condução, a contribuição dos fenômenos de convecção e radiação para a condutividade térmica efetiva do material cresce com a temperatura, sendo que este último aumenta de maneira exponencial. Nas próximas seções os fenômenos de convecção e radiação serão abordados e explorados com mais detalhes.

Sabe-se que uma das formas de reduzir a condutividade efetiva de um material é pela incorporação de poros em sua microestrutura. A presença dessa segunda fase gasosa melhora a eficiência no isolamento térmico tanto em baixa temperatura (onde o fenômeno de transporte de energia térmica predominante é a condução), quanto em alta temperatura (onde a radiação passa a predominar).

A redução da condutividade do material com o aumento da sua porosidade é verificada pois introduz-se ao sólido uma fase de baixa condutividade térmica (gás), que dificulta a propagação dos fônons, que passam a ter seu caminho livre médio reduzido [29,30]. Além disso, o surgimento de trincas e microtrincas também resulta na redução da condutividade do material por um mecanismo análogo [15]. A influência da porosidade nos outros mecanismos de transferência de energia térmica será abordada nas seções 4.1.2 e 4.1.3.

Este efeito de redução da condutividade térmica efetiva trazido pela incorporação de uma fase gasosa no material sólido foi intensamente estudado nas décadas de 1980 e 1990 visando sua compreensão de modo a possibilitar a fabricação de isolantes térmicos mais eficientes [31,32]. Desde aquela época, sabe-se que o efeito dos poros na redução da condutividade depende de dois fatores: (i) a fração volumétrica de poros e (ii) a geometria dos poros [15,30].

Um dos primeiros modelos para calcular a redução na condutividade de um material em função de sua porosidade foi proposto considerando-se que haja no material sólido a presença de poros perfeitamente esféricos, uniformemente distribuídos e sem comunicação. Para este caso, a redução na condutividade térmica por vibrações na rede cristalina do material poroso em relação ao material denso pode ser descrito como apresentado na Equação 6 [29].

$$\left(\frac{k_{cond}^*}{k_{sólido}} \right) = \frac{(1-P)}{(1+0.5P)} \quad (6)$$

onde, P é a porosidade do material (%-vol), k_{cond}^* é a condutividade por vibrações na rede cristalina do material que apresenta uma porosidade P (dado em $Wm^{-1}K^{-1}$), e $k_{sólido}$ é a condutividade por vibrações na rede cristalina do material sem porosidade (dado em $Wm^{-1}K^{-1}$).

Apesar de primário, o modelo apresentado na Equação 6 é bastante simplificado para descrever um isolante macroporoso, uma vez que a situação de poros esféricos de tamanho uniforme e sem comunicação entre si é muito distinta da que se encontra neste tipo de material. Um modelo mais próximo à realidade das cerâmicas macroporosas foi proposto por Litovsky *et al.* e pode ser visto na Equação 7 [30].

$$\left(\frac{k_{cond}^*}{k_{sólido}} \right) = M(1 - P)^{\frac{2}{3}} \quad (7)$$

onde, além das variáveis já descritas, M é um fator que dimensiona a resistência térmica devido ao contato entre as partículas que compõem o material. Tal parâmetro M é adimensional e seu valor varia de 0 a 1, sendo que quanto menor o contato entre as partículas mais próximo de zero é seu valor.

Desse modo, conclui-se que para a redução da condutividade por condução é necessário que se tenha, além de um material cuja fase sólida já apresente inerentemente um baixo coeficiente de condução térmica (o que vale dizer um baixo $k_{sólido}$), a maior porosidade possível.

3.3 Transporte de calor por convecção

Como discutido, o acréscimo de um gás ao sistema sólido traz uma redução importante na transferência de energia térmica por condução no material. No entanto, devido à presença de um fluido, deve-se considerar a contribuição do fenômeno de convecção na condutividade efetiva do material. Neste fenômeno de transporte, o gradiente de temperatura aplicado ao material

pode gerar deslocamentos de gás que, além de massa, transportam energia térmica, resultando no estabelecimento de um fluxo térmico [30].

Em refratários macroporosos, a convecção pode ocorrer em duas situações distintas: (i) dentro de um poro fechado (ii) entre poros abertos [29,30].

Considerando um gás encerrado em um poro fechado, Litovsky [30] constatou que, para a contribuição da convecção ser significativa, o diâmetro do poro deve ser igual ou maior que 10 mm. Contudo, mais recentemente, outros autores apontaram que tal diâmetro crítico de poro seria de 4 mm [33]. No entanto, a conclusão que se tira em ambos os casos é de que não haverá contribuição significativa da convecção do gás encerrado dentro de poros fechados em isolantes refratários macroporosos produzidos por espumação direta, isto porque mesmo o valor de 4 mm de diâmetro de poro é muito maior do que os diâmetros usualmente encontrados neste tipo de material, que costumam variar de 500 μm a 1 μm [11].

Se a contribuição do transporte de calor por convecção do gás dentro de poros fechados pode ser negligenciada, o mesmo não pode ser dito para o caso da convecção que ocorre em poros abertos intercomunicantes. Este caso, que é bem mais complexo, requer que se conheça diversas propriedades físicas da fase sólida que compõem o material e do gás que permeia os poros. A equação 8 [15,26] descreve essa contribuição.

$$k_{conv} = k_0(Nu - 1) \quad (8)$$

onde k_0 é a condutividade do gás na ausência de convecção e Nu é o número de Nusselt.

Esta equação é complexa, pois traz consigo o número de Nusselt, cujo cálculo não é trivial. Diferentes formas de medi-lo para cada material foram propostas [34], no entanto as técnicas e equipamentos utilizados ainda são extremamente sensíveis a erros e têm custo elevado. Entretanto, está estabelecido na literatura que o valor de Nu é uma função da permeabilidade

Darciana do material (η_1) [35], que é uma medida macroscópica da dificuldade com que um gás permeia um corpo e pode ser calculada pela Equação 9.

$$\eta_1 = 0,015 P d_e^2 \quad (9)$$

onde P é a porosidade (%-vol) e d_e é o diâmetro equivalente (μm), que pode ser calculado como expresso abaixo na Equação 10.

$$d_e = \frac{P D_p}{1,5 (1 - P)} \quad (10)$$

onde D_p é o diâmetro médio (μm) dos poros do material.

Desse modo, fica evidente que para reduzir a permeabilidade de um material – e, conseqüentemente, reduzir o Nu e o k_{conv} – sem alterar sua porosidade, deve-se diminuir o diâmetro médio dos poros presentes. A literatura reporta que no caso de cerâmicas produzidas por espumação direta, um diâmetro médio de poros abaixo de $50 \mu\text{m}$ é suficiente para que a contribuição da convecção seja pouco relevante [15,30,36].

Assim, conclui-se que, se para reduzir a condutividade por condução deve-se aumentar a porosidade do material, para reduzir a parcela relativa à convecção deve-se reduzir o tamanho médio de poros a valores abaixo de $50 \mu\text{m}$.

3.4 Transporte de calor por radiação

Classifica-se por radiação toda aquela transferência térmica que acontece por meio da transmissão, emissão e absorção de radiação eletromagnética, que carrega consigo um valor finito e quantizado de energia chamado fóton, cujo valor é uma função do comprimento de onda, como pode-se ver na Equação 11

[37]. Os diferentes comprimentos de ondas conhecidos são agrupados em categorias (Figura 3).

$$\mathcal{E}_{fóton} = h \nu_{fóton} \quad (11)$$

onde, $\mathcal{E}_{fóton}$ é a energia associada ao fóton (J), h é a constante de Planck ($6,623 \times 10^{-34}$ J s) e $\nu_{fóton}$ é a frequência da radiação eletromagnética que transporta o fóton (Hz).

Acima do zero absoluto, todo corpo troca energia emitindo e absorvendo ondas eletromagnéticas. No entanto, este fenômeno se torna cada vez mais intenso quanto maior a temperatura, pois, estando os átomos com maior energia, mais facilmente elétrons são excitados para níveis mais energéticos e, ao retornarem, emitem radiação [30,34], como é exemplificado no esquema da Figura 4.

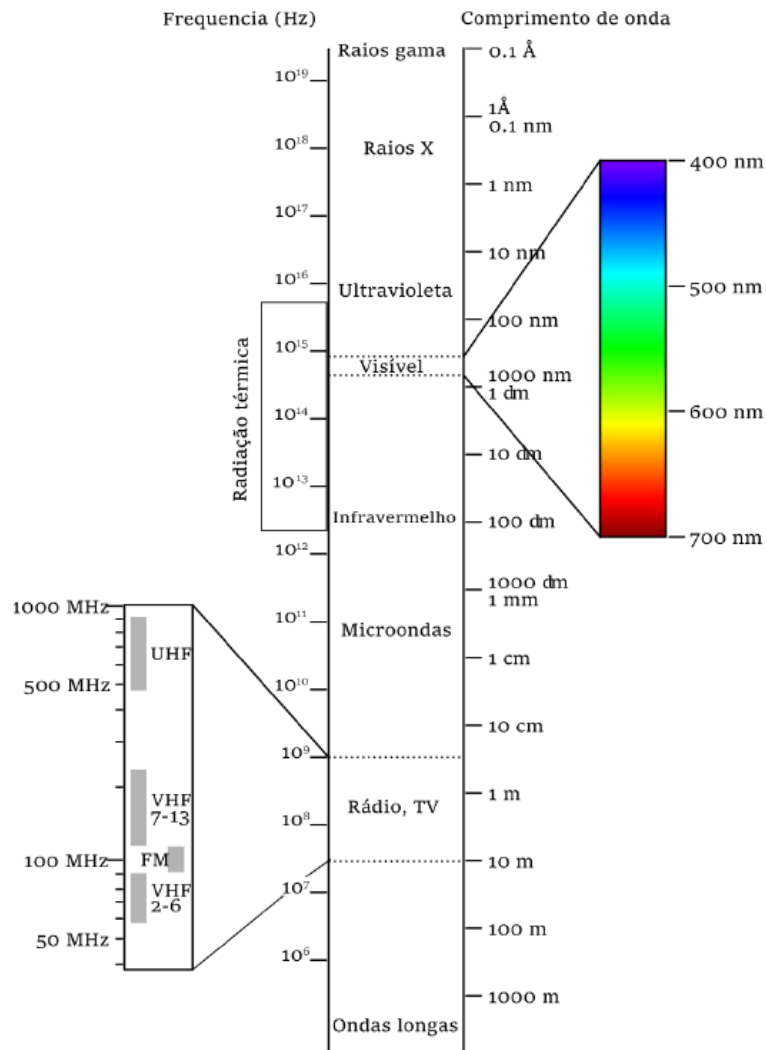


Figura 3: Classificação dos diferentes comprimentos de onda conhecidos. Adaptado do original apresentado em [38].

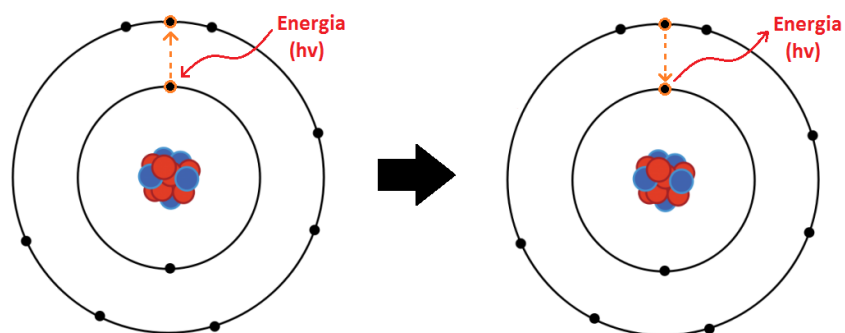


Figura 4: Esquema representando a excitação e decaimento de elétrons que geram a emissão de ondas eletromagnéticas.

De fato, a potência emissiva de radiação eletromagnética (E_{bv}) de um corpo ideal, capaz de absorver e emitir toda a radiação eletromagnética que nele incide (também chamado de corpo negro), é diretamente proporcional à temperatura, como foi descrito em 1901 por Planck e é representado na Equação 12 [15,39].

$$E_{bv}(T, \nu_{\text{fóton}}) = \frac{2\pi h \nu_{\text{fóton}}^3 n_{\text{meio}}^2}{c_0^2 \left[e^{\left(\frac{h\nu_{\text{fóton}}}{k_b T} \right)} - 1 \right]} \quad (12)$$

onde n_{meio} é o índice de refração do meio em que a onda propaga, c_0 é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), k_b é constante de Boltzmann ($\sim 1.381 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ Kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

No entanto, como para isolamento térmico – que é o foco deste trabalho – deseja-se impedir ao máximo a passagem de energia térmica de um lado a outro do material, o único fator a ser considerado é a parcela de energia transmitida, pois, quanto menor ela for, menor será o saldo energético que sai do sistema por meio de ondas eletromagnéticas. Com isso, mais eficiente é o isolante em barrar tais fluxos de energia térmica. Para tanto, é fundamental compreender não só a natureza e intensidade da radiação emitida pelos corpos, mas também como a microestrutura dos materiais interage com elas.

Para compreender melhor a natureza da radiação emitida pelos corpos, deve-se explorar melhor a Equação 12. Esta equação mostra que a emissão de radiação é uma função de T e de ν , ou seja, depende não só da temperatura em que o corpo se encontra mas também do comprimento de onda que o corpo emite. Assim, considerando um sistema a temperatura constante, pode-se obter a potência emissiva de cada comprimento de onda que está sendo emitido pelo corpo. A Figura 5 apresenta estes dados para diferentes temperaturas.

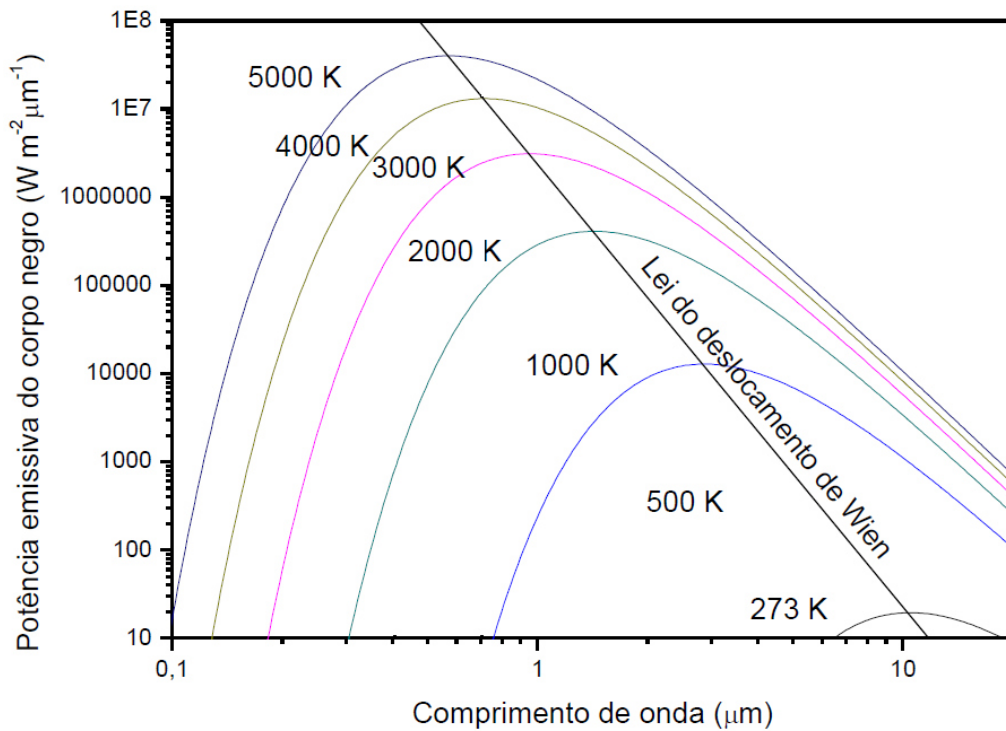


Figura 5: Potência emissiva de cada comprimento de onda que é emitido por um corpo negro em diversas temperaturas. Dados obtidos por meio da Equação 12, considerando um corpo negro situado no vácuo.

A Figura 5 ilustra que (i) a radiação total emitida pelo corpo, dada pela integral da curva, aumenta com o aumento da temperatura; e (ii) o máximo de emissão se desloca para valores de comprimento de onda menores [40].

Este fenômeno de deslocamento do máximo de emissão para valores de comprimento de onda menores foi descrito em 1893 por Wien [33], que de forma independente formulou uma função capaz de descrever o comprimento de onda que apresenta a maior potência de emissão em uma determinada temperatura ($\lambda_{m\acute{a}x}$), em micra. Esta função é conhecida como lei de deslocamento de Wien e está representada abaixo na equação 13.

$$\lambda_{m\acute{a}x} = \frac{2898}{\eta_{meio} T} \quad (13)$$

Adicionalmente, sabe-se que a condutividade térmica por radiação (k_{rad}) pode ser calculada utilizando-se da equação de Rosseland [15], apresentada na Equação 14.

$$K_{rad} = \frac{16\sigma n_{meio}^2 T^3}{3\beta^*} \quad (14)$$

onde, σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,670 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$) e β^* é o coeficiente de Rosseland (m^{-1}) – também chamado de coeficiente de extinção ou coeficiente de absorção –, que mensura a absorção e o espalhamento da radiação eletromagnética que propaga em um material. É interessante notar que o inverso de β^* é considerado o caminho livre médio das ondas eletromagnéticas que atravessam o material [26,27], análogo ao visto para ondas vibracionais na condução.

Analisando a Equação 14, é possível perceber que, ao contrário de k_{cond} que varia com o inverso da temperatura, k_{rad} apresenta uma dependência diretamente proporcional ao cubo desta grandeza termodinâmica. Assim, é intuitivo notar que sua contribuição será expressiva nas condições de operação de um isolante para altas temperaturas.

Considerando que este trabalho é focado em isolantes térmicos para altas temperaturas e que, como dito anteriormente, para reduzir a contribuição da radiação no transporte de energia térmica, o material deve ser capaz de absorver ou espalhar a maior parte da radiação térmica incidente sobre ele. Assim, faz-se necessário conhecer qual a natureza desta radiação, para só então entender como evitar que ela seja transmitida pelo material.

Para tanto, pode-se utilizar a Equação 13 para conhecer qual será o comprimento de onda que mais será emitido pelo material quando em uso, como

é mostrado na Figura 6 (considerando um corpo negro situado no vácuo e para uma faixa de temperatura variando de 1000 K a 2000 K)

Embora as condições de contorno para o cálculo dos valores apresentados na Figura 6 sejam um pouco distantes da realidade (corpo negro situado em vácuo), tais resultados são próximos aos reais e, a partir deles, evidencia-se que a radiação predominantemente emitida por corpos cuja temperatura esteja entre 1000 K e 2000 K é a radiação infravermelha, cujo λ está entre 1 μm e 3 μm [15], como pode ser comprovado comparando-se a Figura 3 e a Figura 6.

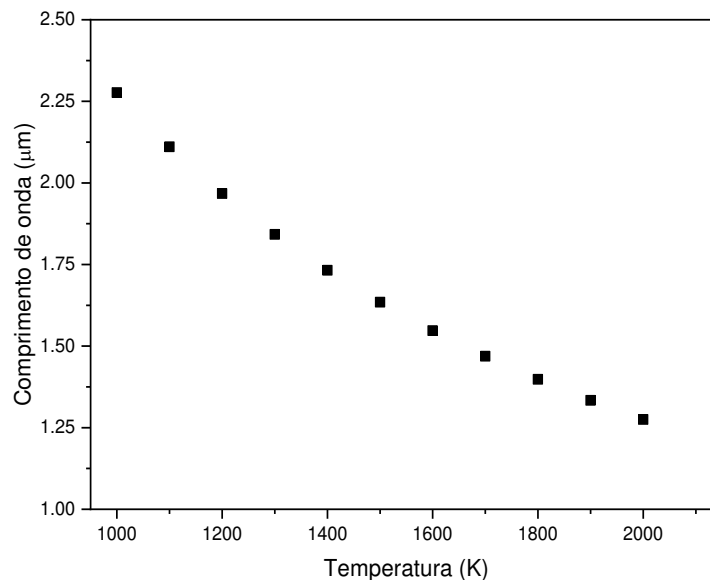


Figura 6: Comprimento de onda cuja potência de emissão é máxima em diferentes temperaturas, calculado para um corpo negro situado no vácuo.

Nos materiais cerâmicos, a absorção da radiação eletromagnética se deve ao fenômeno de polarização dos íons presentes no material. Assim, a energia do fóton é transmitida ao material na medida em que seus íons entram em ressonância com a radiação nele incidente [34,37]. No entanto, por se tratar de um processo quântico, a absorção da radiação incidente só ocorrerá para comprimentos de onda que transportem fótons cuja energia seja equivalente

àquela que os íons do material são capazes de absorver [39], ou seja, cada material será capaz de absorver apenas alguns comprimentos de onda específicos, e isso dependerá da temperatura.

A Figura 7 apresenta o coeficiente de absorção de alguns materiais cerâmicos, à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda incidido sobre ele. A partir do exposto, pode-se perceber que nenhum dos materiais cerâmicos convencionalmente usados em refratários é capaz de absorver eficientemente a radiação térmica na região entre 1 μm e 3 μm , que é a de interesse para se barrar a transferência de calor por radiação em alta temperatura.

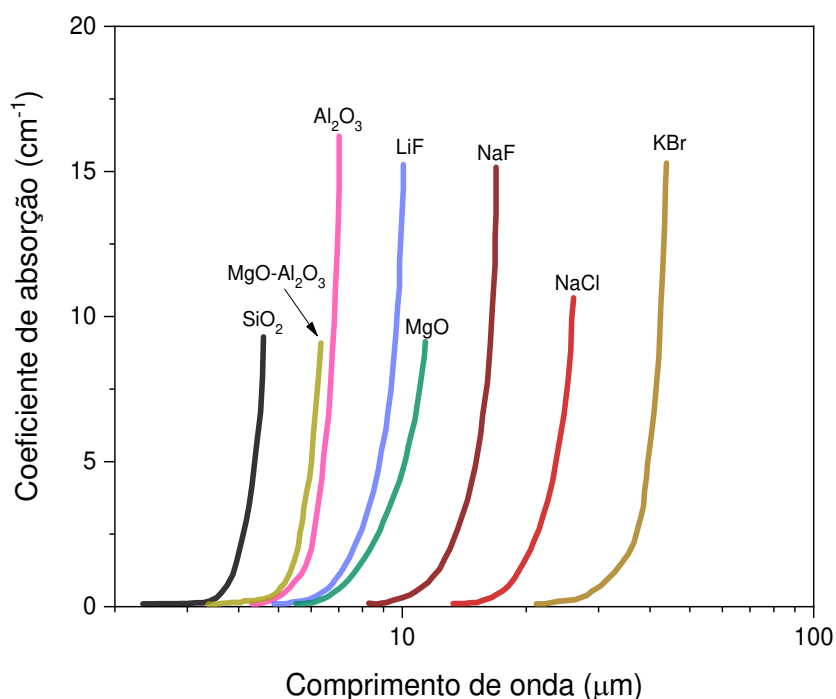


Figura 7: Coeficiente de extinção de diferentes materiais cerâmicos, à temperatura ambiente, em função do comprimento de onda da radiação nele incidente. Adaptado do original apresentado em [41].

Por outro lado, se os óxidos cerâmicos industrialmente mais utilizados não são capazes de absorver com eficiência a radiação infravermelha, pode-se

lançar mão de artifícios que majorem o fenômeno de espalhamento desta radiação e, assim, reduzir o valor de k_{rad} , resultando em um isolante mais eficiente.

O espalhamento de radiação, que está esquematizado na Figura 8, é um fenômeno caracterizado pelo desvio de ondas eletromagnéticas da sua trajetória inicial, que pode ocorrer quando a onda encontra uma descontinuidade em seu caminho, como poros, inclusões, trincas, contornos de grão ou mesmo uma segunda fase [15]. Entretanto, a natureza da interação que se estabelecerá entre a onda e a descontinuidade depende de fatores que são considerados em um parâmetro de tamanho adimensional (x) [33], representado na equação 15:

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (15)$$

onde a é o tamanho do raio da descontinuidade avaliada, devendo ser implementada na equação na mesma unidade de λ .

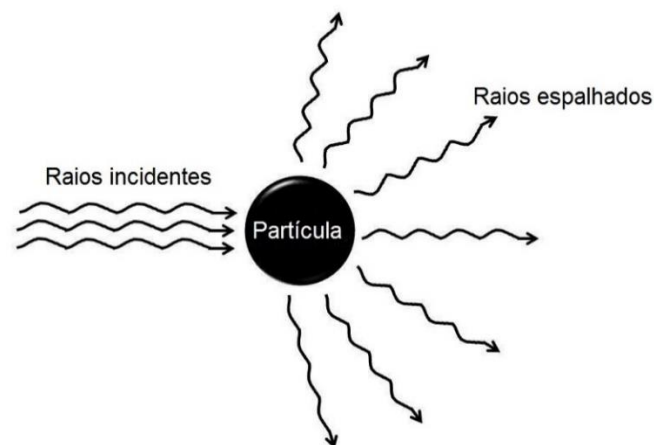


Figura 8: Ilustração do fenômeno de espalhamento de um feixe de raios incidentes em uma partícula. Adaptado do original disponível em [40].

Caso a descontinuidade seja muito maior que o comprimento de onda da radiação incidente ($x \gg 1$) o espalhamento é descrito pela teoria de Rayleigh. Já no caso inverso, ou seja, que a descontinuidade é muito menor que o comprimento de onda ($x \ll 1$), as teorias da óptica geométrica podem ser aplicadas para descrever o fenômeno de espalhamento [42]. No entanto, a condição que maximiza o espalhamento da radiação pela descontinuidade ocorre quando $x \approx 1$, ou seja, quando a descontinuidade apresenta diâmetro similar ao do comprimento de onda do raio incidente [33,42].

Nestes casos, o espalhamento da radiação é descrito pela teoria de Mie, que considera o formato da descontinuidade, o parâmetro de tamanho e o índice de refração complexo tanto do material quanto da descontinuidade [33]. Assim, por ser a condição $x \approx 1$ a que mais favorece o espalhamento de radiação, ela é a almejada quando se projeta a microestrutura de um isolante térmico para altas temperaturas.

Em adição às discussões anteriores, Pelissari *et al.* [13] demonstraram, por meio de modelamento matemático-computacional, que de fato o tamanho dos poros influencia diretamente na condutividade efetiva de cerâmicas porosas. Fazendo algumas considerações quanto às condições de contorno, os autores observaram que existe uma faixa ótima de diâmetro de poros (entre 0,5 μm e 3 μm) que resulta na menor condutividade efetiva do material para a faixa de temperatura entre 1400 $^{\circ}\text{C}$ e 1800 $^{\circ}\text{C}$. A Figura 9 apresenta a simulação da condutividade efetiva em função do tamanho de poros para uma alumina com 70 % de porosidade.

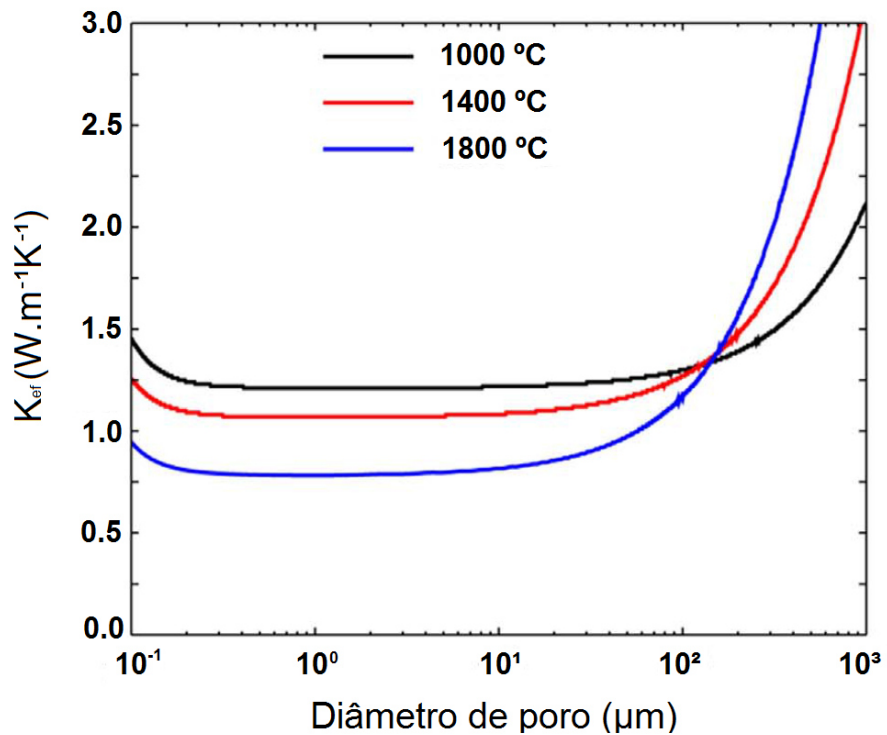


Figura 9: Simulação da condutividade efetiva, em diferentes temperaturas, versus tamanho de poros para uma alumina com 70 % de porosidade. Retirado de Pelissari *et al.* [13].

Assim, essa faixa de tamanho de poros é a que deve ser obtida caso se almeje fabricar materiais isolantes para alta temperatura, pois nela maximiza-se a eficiência do refratário isolante.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Cerâmicas refratárias para isolamento térmico em alta temperatura

Os diversos materiais cerâmicos industrialmente utilizados como isolantes térmicos para alta temperatura podem ser divididos em três grandes classes: (i) concretos e tijolos isolantes; (ii) refratários à base de fibras; e (iii) cerâmicas macroporosas [43,44]. Dentro de cada uma destas classes existe uma grande diversidade de desempenhos e especificações, que variam a depender do processamento e das matérias primas utilizadas na fabricação de cada material. No entanto, é possível delinear características gerais específicas de cada uma delas, o que é feito a seguir.

Os tijolos e concretos isolantes formam a primeira classe de isolantes térmicos cerâmicos a ser empregada em larga escala pela indústria, o que deriva do fato de serem de fácil fabricação e instalação, baratos e versáteis [45,46]. Apesar disso, a condutividade térmica deste tipo de material tende, em geral, a apresentar valores elevados se comparado às outras classes de isolantes cerâmicos [15].

Isto se explica pela microestrutura resultante do processamento utilizado em sua fabricação, que ocorre, via de regra, pelo processo de prensagem ou extrusão de matérias-primas naturais, como perlita, argilas refratárias, quartzo, vermiculita, entre outros. São adicionados também agentes porogênicos, que nada mais são que aditivos que se decompõem durante a queima, gerando gases e deixando vazios (poros) na matriz refratária [45,46].

Os agentes porogênicos mais comumente utilizados são a serragem (subproduto da indústria madeireira), coque de petróleo, espumas orgânicas, amido, carbonato de cálcio, alguns hidróxidos (como de alumínio e magnésio) ou, em aplicações mais técnicas, esferas de polipropileno [45,46]. Adicionalmente, vem-se desenvolvendo o uso de outras matérias-primas inorgânicas capazes de promover porosidade no material, como é o caso do uso

de agregados porosos de mulita, alumina globular, vermiculita ou mesmo tijolos isolantes reciclados moídos [46,47].

O uso destes agentes porogênicos é capaz de promover nos tijolos e concretos isolantes uma porosidade que varia entre 45 % e 90 % em volume [45], o que é um dos responsáveis pela propriedade isolante (baixa condutividade térmica) deste material. No entanto, além da porosidade, fatores como geometria, tamanho e distribuição dos poros presentes na microestrutura do material também são muito importantes para reduzir a condutividade térmica (como visto anteriormente).

O uso de agentes porogênicos com granulometria pouco controlada – que é o mais usual, devido ao custo mais baixo –, como é o caso de todos citados acima com exceção das esferas de polipropileno, impossibilita um ajuste refinado da microestrutura do material final. Soma-se a isso o fato de os agentes porogênicos sofrerem pirólise e, com isso, formarem gases que necessitam sair da microestrutura, gerando interconexão entre os poros.

Os tijolos e concretos isolantes são tradicionalmente usados em isolamento térmico para temperaturas até 1000 °C. No entanto, sua temperatura limite de utilização é uma função das fases presentes no material, que por sua vez é dependente das matérias-primas empregadas. Com isso, caso sejam utilizadas matérias-primas naturais, a temperatura limite de serviço será menor. Por outro lado, tijolos e concretos isolantes de alta alumina podem ser aplicados em temperaturas de até 1840 °C [46,48].

Outra classe de grande importância é a das fibras cerâmicas refratárias, que são atualmente os isolantes industrialmente mais utilizados em sistemas que operam em alta temperatura, atingindo um percentual próximo a 60 % do mercado [44]. Sua ampla utilização decorre do fato de serem relativamente baratas e apresentarem valores de condutividade térmica baixo, resultando em isolantes com boa eficiência [49].

A baixa condutividade térmica destes materiais é resultado da sua microestrutura composta de inúmeras fibras cerâmicas longas que se

entrelaçam e se tocam aleatoriamente, gerando uma grande quantidade de vazios (porosidade). Tais poros, que nas mantas representam de 85 % a 98 % do volume do material [15], agem efetivamente na redução da condutividade por condução. Entretanto, por estarem interconectados e por não haver controle sobre sua distribuição de tamanhos, tais poros não contribuem diretamente na redução da condutividade por convecção e por radiação [13]. A Figura 10 apresenta a microestrutura típica de uma manta cerâmica fibrosa, onde as características microestruturais citadas acima podem ser vistas.

O que confere coesão e resistência mecânica a este sistema é o ancoramento gerado nos pontos de contato entre as fibras, que pode ser aumentado por meio da aplicação de tensões, como no caso da conformação à vácuo, que é capaz de aumentá-los de modo a converter uma manta em um bloco. Em contrapartida, o aumento dos pontos de contato entre as fibras resulta na diminuição do espaço vazio entre elas, ou seja, a diminuição da porosidade do material, resultado no aumento de sua condutividade térmica [50,51].

Em comparação aos tijolos e concretos refratários, a menor condutividade térmica das fibras cerâmicas se traduz em redução de custos de operação dos equipamentos, uma vez que a eficiência do processo aumenta pois um menor aporte de energia é necessário para realizar as mesmas funções [49].

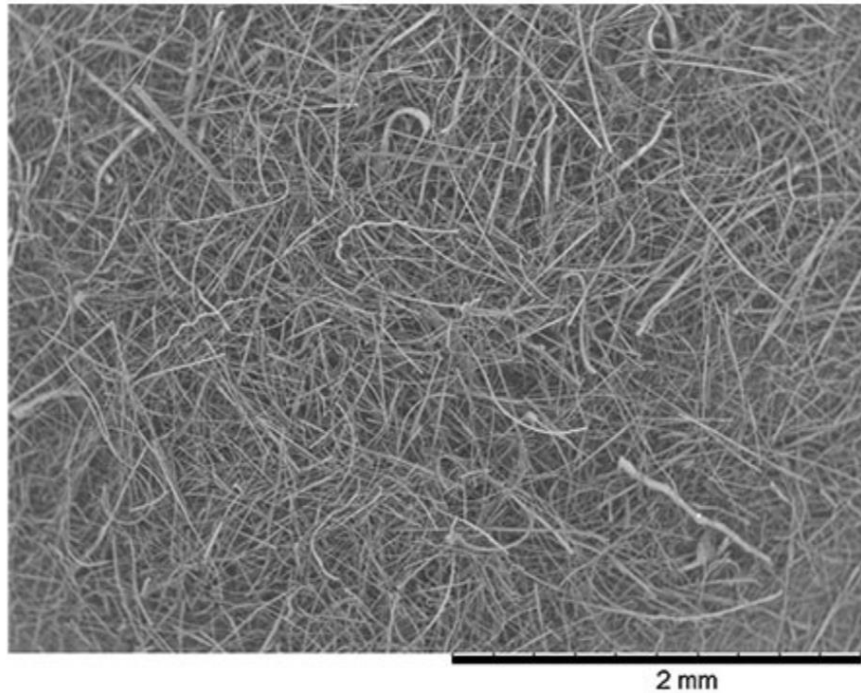


Figura 10: Micrografia apresentando a microestrutura de uma manta de fibra de alumina. Apresentado em [52].

Apesar dos benefícios supracitados, os refratários compostos de fibras cerâmicas apresentam dois grandes inconvenientes: (i) uma vida útil relativamente pequena pois, ao serem expostos à alta temperatura durante certo período de tempo, sua superfície passa por processos de densificação, formando placas densas que com o tempo se destacam, reduzindo a espessura da camada isolante e deixando uma nova camada do refratário susceptível ao mesmo efeito [53,54]; (ii) toxicidade para os seres humanos pois, ao serem inaladas, se alojam no pulmão dando origem a uma condição chamada fibrose pulmonar, que em alguns casos pode resultar no desenvolvimento de um câncer [9].

A baixa vida útil que estes isolantes apresentam quando expostos à alta temperatura pode ser explicada tanto pela sua grande área superficial – uma vez que apresenta uma imensa quantidade de fibras de diâmetro da ordem de alguns microns e elevada razão de aspecto –, que se traduz em elevada energia motriz para fenômenos de densificação e crescimento de grão; quanto pela presença

de sílica amorfa em sua composição, que em atmosfera redutora tende a migrar para a superfície das fibras formando SiO gasoso, que resulta no trincamento do revestimento isolante e conseqüente perda de sua eficiência [53,54].

Quanto aos problemas de biossegurança do uso de fibra cerâmicas, que são bem estabelecidos desde a descoberta dos efeitos do amianto, o mais alarmante é quanto à sua inalação [9]. Uma vez inaladas, as fibras cerâmicas adentram regiões internas, perfurando o tecido pulmonar, o que estimula a liberação celular de mediadores inflamatórios. A exposição prolongada a esses mediadores inflamatórios causa ferimentos no tecido, que podem contribuir para a carcinogênese. Adicionalmente, as fibras cerâmicas podem contribuir diretamente na indução de neoplasias por gerarem radicais-livres ao serem atacadas pelos tecidos e fluidos pulmonares. Tais radicais livres, por sua vez, podem atacar diretamente o material genético humano, causando danos ao DNA [9]. Estes fatos levaram a Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC, da sigla em inglês) – órgão vinculado à Organização das Nações Unidas (ONU) – a classificar fibras cerâmicas refratárias como possivelmente carcinogênicas para humanos (Grupo 2B) desde 2002 [55].

Desse modo, grande parte dos países desenvolveu legislações específicas para regulamentar o uso e aplicação das fibras cerâmicas refratárias, o que gerou o surgimento de diferentes iniciativas ou visando reduzir o impacto biológico destes materiais – a partir, por exemplo, do desenvolvimento de fibras capazes de serem absorvidas pelo corpo [56] –, ou buscando encontrar materiais substitutos [44]. Neste caso, as espumas cerâmicas despontam como uma alternativa de interesse.

Estas cerâmicas porosas, também conhecidas como espumas cerâmicas, são materiais celulares cuja microestrutura é composta por uma rede interconectada de paredes sólidas que formam faces e arestas de células vazias (poros) [36,57]. Em relação aos tijolos isolantes e as fibras cerâmicas refratárias, as cerâmicas porosas são relativamente recentes. A primeira patente a respeito da fabricação deste tipo de material data de 1934 [58]. No entanto, apenas a partir do início dos anos 1990, verificou-se um crescente aumento no número de

pesquisas com o intuito de entender e aprimorar seu processamento e suas propriedades que se estende até os dias atuais.

Em uma consulta à coleção principal da base de dados Web of Science, foi possível verificar que desde 1965 até 2019, mais de 20 mil publicações indexadas continha os termos “*porous ceramic*”, “*ceramic foam*” ou “*cellular ceramic*”. A representação gráfica desta análise pode ser vista na Figura 11, onde se percebe um crescimento acelerado a partir da década de 1990, atingindo valores elevados nos dias atuais. Adicionalmente, uma busca com os mesmos termos foi realizada na base de patentes PatentScope, na qual constam mais de 40 mil patentes indexadas, das quais cerca de 20 mil foram publicadas nos últimos 10 anos.

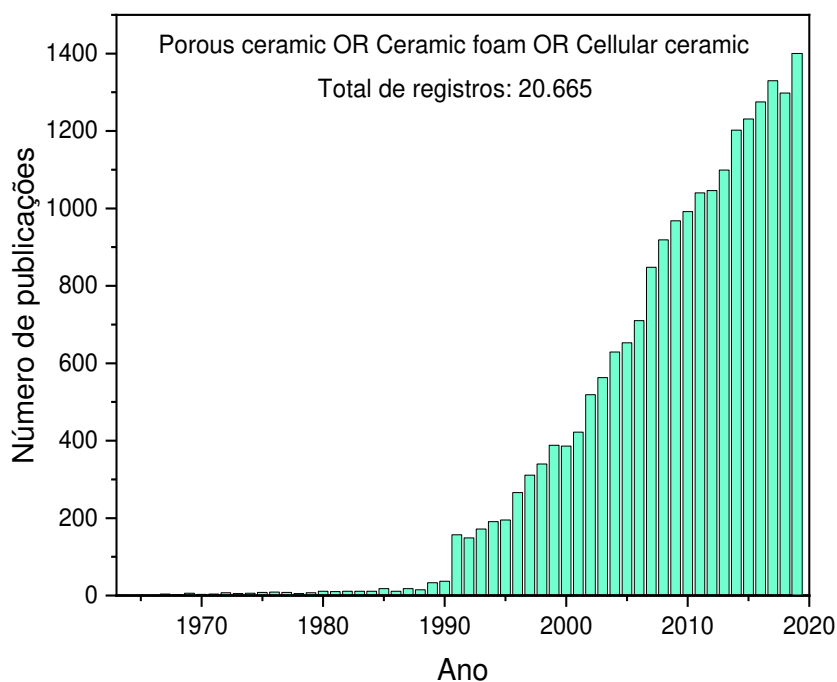


Figura 11: Número de publicações com os termos "*porous ceramic*", "*ceramic foam*" ou "*cellular ceramic*" indexadas à principal coleção da base de dados Web of Science em função dos anos de publicação. Data da consulta: 20 de Fevereiro de 2019.

As cerâmicas porosas despertaram interesse de diversas áreas do conhecimento por apresentarem um conjunto de propriedades bastante peculiar. Sua baixa densidade, elevada porosidade e área superficial, tamanho e tipo (aberto ou fechado) de poro ajustável deste material permitiram seu emprego na área médica, como *scaffolds* e implantes, na indústria, como suportes para catalisadores, filtros para aciaria e isolantes térmicos, entre muitas outras [11,59,60].

A fabricação de cerâmicas porosas pode ser feita utilizando-se diversas técnicas que vão das mais tradicionais, como a espumação direta, o método da réplica, o método do sacrifício, até técnicas mais avançadas como o *gel casting* e o sol-gel [11,61]. Cada técnica possui suas peculiaridades e parâmetros de processo, de modo que, variando-os, pode-se ajustar a distribuição de tamanho de poros, a geometria e tipo de porosidade presente no material (aberta ou fechada), bem como a composição com a qual se deseja trabalhar. Desse modo, as espumas cerâmicas são capazes de ser projetadas para suprir as necessidades das mais diversas aplicações [11].

Por permitirem uma customização bastante grande, a União Internacional para Química Pura e Aplicada (IUPAC, da sigla em inglês) decidiu por subdividir os diversos tipos de materiais porosos, classificando-os de acordo com seu tamanho de poros [62]. Desse modo, criou-se 3 subclasses distintas: (i) materiais microporosos, apresentam poros inferiores a 2 nm; (ii) materiais mesoporosos, apresentam poros entre 2 nm e 50 nm; (iii) materiais macroporosos, apresentam poros maiores que 50 nm. Assim, considerando que o tamanho de ideal poros para isolamento térmico em elevadas temperaturas é de 0.5 μm a 3 μm – baseado nos resultados de Pelissari *et al.* [13] e discutido na seção 4.1.3. deste trabalho – as cerâmicas porosas de interesse para este tipo de aplicação são as classificadas como macroporosas.

4.2 Refratários macroporosos para isolamento térmico

Sabe-se, a partir do exposto anteriormente, que as cerâmicas macroporosas apresentam grande potencial para substituição das fibras refratárias, reduzindo os impactos na saúde humana e possivelmente obtendo maior eficiência no isolamento térmico para alta temperatura [15,63]. Assim, compreender este material de forma holística, suas vantagens, processamento e os desafios de sua utilização, é crucial para que se consiga avançar na direção de melhorar seu desempenho e dominar suas variáveis de processamento, de modo a permitir a popularização em nível industrial desta classe de isolante. Os próximos tópicos tratam desses temas.

4.2.1 Processamento de isolantes refratários macroporosos

Diversas técnicas de processamento de cerâmicas macroporosas são descritas na literatura, como o método da réplica, no qual a espuma macroporosa é obtida a partir da impregnação da área superficial de um modelo polimérico macroporoso de modo que, após a queima, com a eliminação de orgânicos, reste apenas o material cerâmico replicado. Já o método do sacrifício consiste na produção de cerâmicas macroporosas a partir da incorporação e pirólise de materiais orgânicos ou de baixo ponto de fusão/decomposição que ficam dispersos na microestrutura do material. Assim, após a queima, esses componentes deixam a microestrutura gerando vazios. Há também a possibilidade de utilização de técnicas de manufatura aditiva – também conhecida como impressão 3D –, dentre as quais se destaca a deposição de filamentos, na qual se utiliza uma suspensão cerâmica de reologia adequada para construir estruturas complexas [11,36,57].

No entanto, as técnicas citadas acima não são adequadas para a fabricação de isolantes térmicos macroporosos para alta temperatura. Isto porque, no caso dos métodos da réplica e do sacrifício, obtêm-se majoritariamente poros abertos, já no caso da manufatura aditiva, ainda não

existe resolução comercialmente disponível capaz de imprimir poros do tamanho desejado (entre 0,5 μm e 3 μm) [11,57].

Desse modo, a técnica de processamento mais utilizada na produção de isolantes cerâmicos macroporosos é a espumação direta, que consiste na incorporação de gás em uma suspensão cerâmica, posteriormente curada e queimada de modo a obter uma estrutura porosa [11,17,57]. Embora no caso de isolantes térmicos seja desejado apenas poros fechados na microestrutura, a técnica da espumação direta é de tal sorte versátil que permite a fabricação de corpos tanto com porosidade completamente fechada, quanto completamente aberta e combinações entre poros abertos e fechados [64]. A Figura 12 mostra o esquema de produção de cerâmicas macroporosas a partir de cada uma das técnicas citadas anteriormente.

Os parâmetros cruciais a serem entendidos e controlados na técnica de espumação direta são: (i) o método de incorporação de gás e; (ii) a estabilidade das bolhas. Estes dois parâmetros serão explorados nas subseções a seguir.

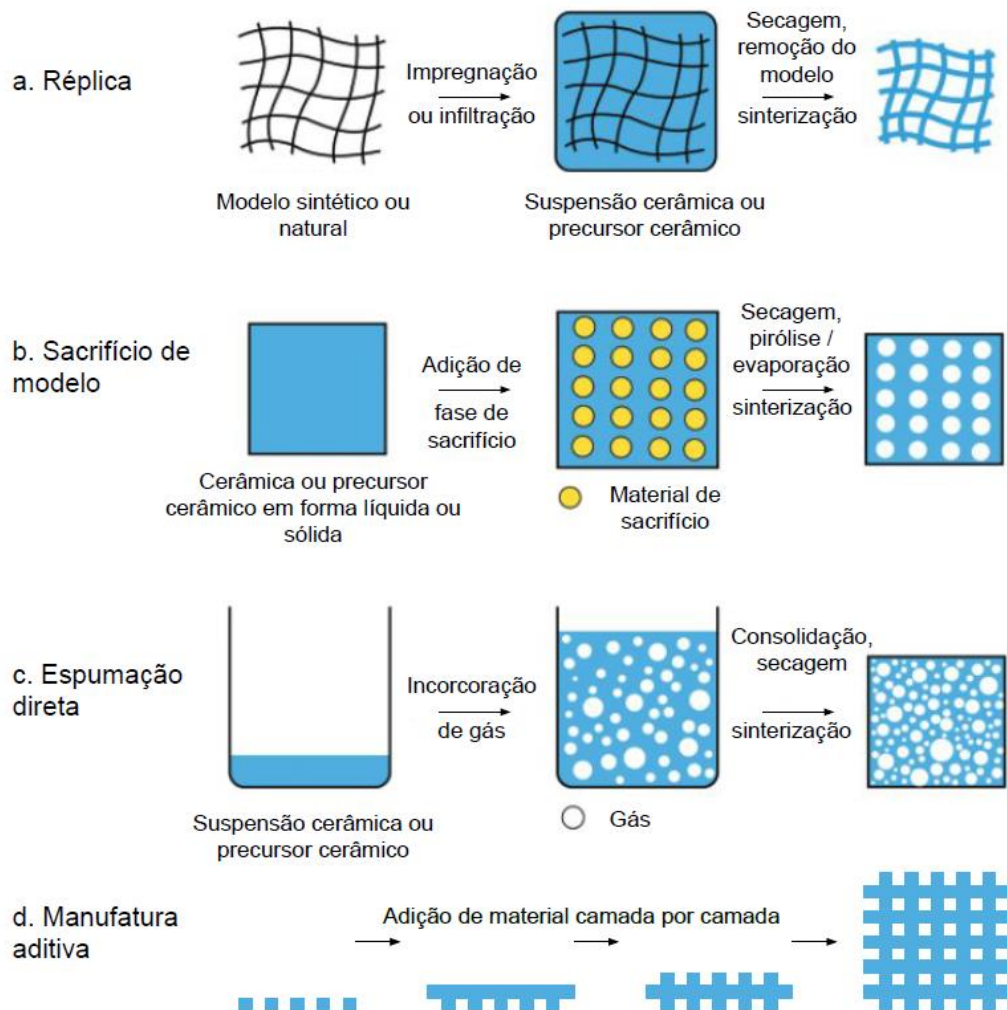


Figura 12: Esquema ilustrando a produção de cerâmicas macroporosas a partir dos métodos (a) da réplica, (b) de sacrifício, (c) de espumação direta e (d) de manufatura aditiva. Adaptado de [65].

4.2.1.1 Rotas para incorporação de gases em suspensões cerâmicas

No processo de espumação direta, a fase gasosa pode ser adicionada ao sistema por diferentes rotas, sendo que cada uma delas resulta em uma microestrutura distinta do produto final [66,67]. Uma das primeiras rotas para a incorporação de ar a ser utilizada foi a de injeção. Nela, usam-se bicos injetores para bombear gás diretamente na suspensão cerâmica, permitindo assim

controlar com precisão o volume de gás inserido na espuma, ou seja, sua porosidade e com isso, sua microestrutura [64,68].

Adicionalmente, alguns parâmetros podem ser alterados para ajustar o tipo (aberto ou fechado) e a distribuição de tamanho de poros da espuma. Dentre eles, pode-se citar a quantidade de bicos injetores de gás, seu diâmetro de abertura e a pressão com que o gás é injetado na espuma [64]. Os estudos mais recentes caminham no sentido de combinar a rota de injeção de gás com o processamento de microfluidos, permitindo a fabricação de espumas cerâmicas com distribuição de tamanho de poros monomodal e geometrias especiais [66,69].

Outro método de incorporar gases a suspensões é por meio de reações químicas. Para tanto, utilizam-se reagentes sólidos ou líquidos que, quando em contato, geram como produto uma fase gasosa. Esta, então, incorpora-se à suspensão dando origem a uma espuma cerâmica. Diferentes reações químicas são capazes de promover o desprendimento de gás, tais como a decomposição de ácido carbônico, a dissolução de carbonatos, a eletrólise da água e a neutralização ácido-base [66]. Apesar da vasta quantidade de reações disponíveis, esta rota de incorporação de gás foi, até o momento, pouco testada na produção de cerâmicas macroporosas.

Analogamente ao uso de reações químicas, outra forma capaz de promover a incorporação de gás ao sistema é o uso de reações físicas. Nela, reações de sublimação ou evaporação de compostos de elevada pressão de vapor, como naftalenos e alguns hidrocarbonetos, são usadas para gerar o aparecimento de gás no sistema [70,71]. Apesar de análogo ao emprego de reações químicas, o uso de reações físicas vem sendo estudado para a fabricação de cerâmicas macroporosas. Barg *et al.* [70,72] utilizaram a evaporação do heptano para prepararem espumas cerâmicas de alumina de alta porosidade (97,5 % em volume). Já a sublimação do naftaleno e a dissolução de um lipídeo hidrogenado como formas de incorporação de gás às suspensões cerâmicas foram exploradas por Vijayan *et al.* [71,73].

Outra forma de se incorporar gás em suspensões cerâmicas é por meio da imposição de um fluxo turbulento ao sistema, de modo que o gás atmosférico seja incorporado na forma de vesículas. Para isto, pode-se utilizar agitação manual ou com o uso de elementos mecânicos, como hélices, batedores e rotores, que promovem a incorporação de gás durante a mistura vigorosa do meio [66,74]. Esta rota pode tanto ser usada para a incorporação direta de gás na suspensão cerâmica, como é feito em espumas estabilizadas com partículas, quanto ser usada para a produção de uma espuma intermediária à base de água que, após preparada, é incorporada à suspensão cerâmica – semelhante à incorporação de clara em neve na massa de um bolo. Este último método é utilizado para a fabricação de espumas cerâmicas estabilizadas com surfactantes orgânicos, que é o caso dos materiais que foram estudados nesta dissertação.

Entretanto, de nada adianta métodos otimizados, capazes de promover a incorporação de uma grande fração de gás em suspensões cerâmicas se estas não forem capazes de manter estáveis as bolhas inseridas em seu interior por um período razoável de tempo, suficiente para que os mecanismos de cura atuem “congelando” a microestrutura porosa.

4.2.1.2 Estabilizadores de bolhas em meio líquido

Sabe-se que para a fabricação de um isolante macroporoso de baixa condutividade térmica em altas temperaturas necessita-se de materiais com alta porosidade e tamanho de poros da ordem de poucos micras. No entanto, estas condições resultam em corpos com alta área superficial. Cada interface líquido-gás apresenta uma energia livre associada, uma vez que as espécies químicas que ocupam esta região não têm todas as suas ligações satisfeitas [75]. Desse modo, quanto maior a área superficial de um material, maior é sua energia livre, ou seja, menos termodinamicamente estável ele é. A energia livre (E) de uma espuma cerâmica contendo n bolhas é representada na Equação 16 [75].

$$E = \gamma \sum_{i=1}^n S_i = \gamma S_{total} \quad (16)$$

onde, γ é a energia livre superficial por unidade de área, S_i é a área superficial da i -ésima bolha e S_{total} é a área superficial de toda a espuma.

Assim, por serem termodinamicamente instáveis, a incorporação de ar em uma suspensão cerâmica com o intuito de produzir espumas é um processo não espontâneo, de forma que a natureza age no sentido de reduzir a área superficial do sistema por meio da eliminação das bolhas introduzidas pelas rotas abordadas na subseção anterior.

A única forma de facilitar a fabricação de espumas, ou seja, estabilizar bolhas dentro de suspensões é reduzindo a energia livre do sistema. Observando-se novamente a Equação 16, vê-se que para isso dois parâmetros podem ser alterados: γ e S_{total} . No entanto, S_{total} é diretamente proporcional à porosidade, ou seja, para reduzi-lo, têm-se que reduzir a porosidade do corpo, o que não é viável para sistemas de isolamento térmico onde se deseja a maior quantidade de vazios possível. Assim, os esforços são no sentido de reduzir a energia livre superficial por unidade de área (γ), que não apresenta qualquer relação alguma com a porosidade do corpo.

Existem três principais classes de estabilizantes de bolhas: (i) surfactantes anfifílicos de pequeno tamanho de cadeia [76]; (ii) proteínas [77] e (iii) partículas sólidas [78]. Cada uma delas será descrita nas subseções a seguir, no entanto, vale salientar que neste trabalho apenas os surfactantes anfifílicos de pequeno tamanho de cadeia foram utilizados para a fabricação das formulações avaliadas.

4.2.1.2.1 Surfactantes

Surfactantes, termo que vem do acrônimo de “*surface active molecule*”, são todas as moléculas orgânicas capazes de adsorver em alguma superfície ou interface, produzindo mudanças físico-químicas no sistema [79]. Para a estabilização de bolhas em espumas cerâmicas, os surfactantes empregados devem ser capazes de adsorver na interface líquido-gás de modo a reduzir sua energia livre. Para isto, este tipo de molécula deve possuir uma característica especial: ser anfifílica, ou seja, apresentar em sua estrutura regiões polares (hidrofílicas) e apolares (hidrofóbicas) [80,81].

Um exemplo de surfactante anfifílico capaz de estabilizar bolhas é o dodecil sulfato de amônio, também chamado de lauril sulfato de amônio, que está representado na Figura 13. Nele, a cadeia longa de hidrocarbonetos (denominada cauda) atua como região apolar, enquanto a região com o átomo de enxofre (denominada cabeça) atua como a região polar.

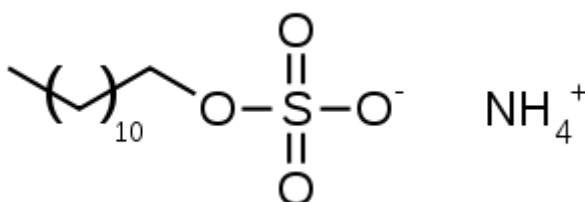


Figura 13: Representação esquemática do surfactante anfifílico dodecil sulfonato de amônio, também conhecido como lauril sulfonato de amônio.

Tipicamente utiliza-se água para a preparação das suspensões cerâmicas que são utilizadas para a fabricação de espumas. Nessas condições, as moléculas de surfactantes anfifílicos tendem a adsorver na interface líquido-gás de modo a manter sua cabeça interagindo com as cargas das moléculas de água do meio aquoso, e sua cauda voltada para o lado gasoso. Com isso, a energia superficial da interface será reduzida devido às interações da cabeça apolar do surfactante e as moléculas de água do líquido [82,83].

Assim, quando um surfactante é adicionado a um meio aquoso, observa-se uma contínua redução da tensão superficial do sistema até que a superfície se encontre saturada de moléculas anfifílicas. A partir deste ponto, a tensão superficial do sistema se mantém constante independentemente do acréscimo de surfactante [83,84]. Este ponto é conhecido como concentração micelar crítica (CMC), visto que, uma vez saturada a interface sólido-gás de surfactante, as moléculas adicionadas em excesso continuarão no líquido, formando micelas [82,83]. A representação esquemática deste efeito pode ser vista na Figura 14.

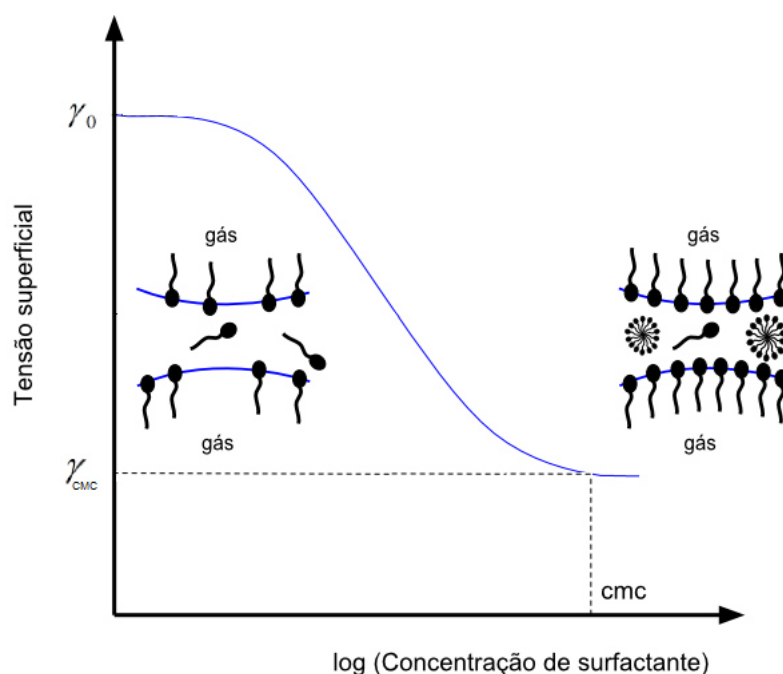


Figura 14: Ilustração genérica da variação da tensão superficial em função da concentração de surfactante, ilustrando o ponto onde a concentração micelar crítica (CMC) é atingida. Adaptado de [83].

Quando se atinge a CMC, diversas propriedades físico-químicas do sistema se alteram, como a condutividade elétrica, densidade e espumabilidade – que é uma medida do volume de espuma capaz de ser formado no sistema [84]. Assim, a CMC é uma importante propriedade a ser considerada na produção de espumas de alta porosidade, como é o caso dos isolantes

macroporosos. Para estes casos, é indispensável que o sistema apresente concentração de surfactante acima da CMC, de modo a promover uma maior espumabilidade.

Entretanto, mesmo com o uso de surfactantes anfifílicos adequados em concentrações suficientes para atingir a CMC, a porosidade gerada em uma espuma tenderá a desaparecer com o tempo, [75]. Isso ocorre pois todos os estabilizadores de bolhas – surfactantes, proteínas e partículas – apresentam uma energia associada à sua adsorção na interface líquido-gás, que pode ser estimada pelo cálculo da energia livre padrão de adsorção de Gibbs ($\Delta_{ads}G^0$) [85,86], que é descrita na Equação 17.

$$\Delta_{ads}G^0 = -RT \ln(\omega b) \quad (17)$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), ω é a razão entre a densidade e a massa do solvente e b é a constante de equilíbrio relativa à adsorção do surfactante, cujo valor é calculado por meio de isotermas de adsorção para cada sistema [85,87].

Desse modo, quanto menor for essa energia (mais negativa), menos susceptíveis à dessorção estarão os estabilizadores da interface líquido-gás, tornando a espuma mais estável. No caso dos surfactantes, $\Delta_{ads}G^0$ é relativamente alto (pouco negativo), variando entre -5 kT e -20 kT , o que se traduz em um curto tempo de vida das espumas estabilizadas por esta classe de moléculas, que não passa de alguns minutos [88,89].

4.2.1.2.2 Proteínas

Proteínas são definidas como macromoléculas orgânicas, ou biomacromoléculas, geradas a partir da reação de diferentes aminoácidos, o que gera estruturas tridimensionais variadas. A Figura 15 ilustra a conformação da

albumina, proteína presente na clara dos ovos de galinha e responsável pela estabilização de bolhas em um merengue.

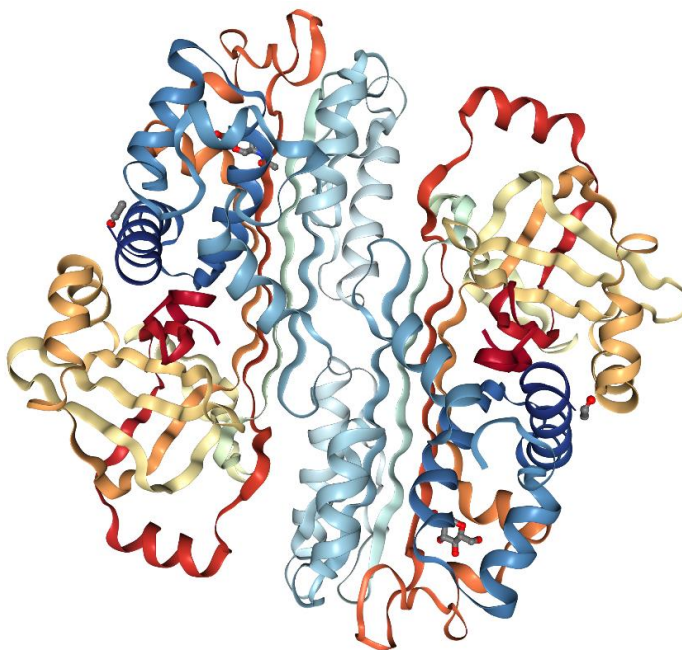


Figura 15: Representação esquemática da conformação molecular da albumina presente na clara de ovos de galinha. Adaptada de [90].

Além das inúmeras funções que as proteínas exercem nos organismos vivos, elas são capazes de estabilizar bolhas pois, apesar de sua estrutura complexa, apresentam regiões polares e regiões apolares dentro da mesma molécula. Com isso, de forma análoga que surfactantes anfifílicos, algumas proteínas são capazes de adsorver-se na interface líquido-gás reduzindo a energia livre do sistema e, com isso, estabilizando as bolhas de gás [91,92]. Entretanto, este processo não ocorre de maneira instantânea, na verdade a adsorção das proteínas na interface líquido-gás ocorre em quatro etapas: (i) primeiramente ocorre sua difusão da fase líquida para a região interfacial; (ii) adsorção da proteína na interface líquido-gás; (iii) mudança na conformação da macromolécula de modo que a maior parte de suas regiões polares fiquem imersas em água e a maior parte das regiões apolares ocupem a fase gasosa e;

(iv) a interação de moléculas vizinhas às adsorvidas formando um biofilme proteico na superfície da bolha [91,93].

A formação deste biofilme é responsável por elevar o $\Delta_{ads}G^0$ das moléculas adsorvidas, ou seja, dificulta muito a dessorção das proteínas adsorvidas nas paredes das bolhas [85,86,93]. Para efeito comparativo, o $\Delta_{ads}G^0$ de proteínas apresenta valores tipicamente entre 20 kT e 200 kT (uma ordem de grandeza maior que o dos surfactantes), o que se traduz em um tempo de vida das espumas da ordem de horas [85].

Novos estudos têm investigado a utilização de proteínas na produção de cerâmicas macroporosas [94,95]. No entanto, tem-se percebido que, apesar da grande estabilidade de bolhas geradas pelo uso de proteínas, sua lenta cinética de adsorção retarda consideravelmente o processo de espumação, de modo que se faz necessário a utilização de grandes concentrações dessas macromoléculas para fabricar uma espuma em um período de tempo curto.

4.2.1.2.3 Partículas sólidas

Uma alternativa mais recente para a estabilização de bolhas em espumas que tem se mostrado bastante promissora é o uso de partículas sólidas. Para serem capazes de reduzir a energia superficial da interface líquido-gás, estas partículas devem apresentar uma característica especial: possuírem em sua superfície tanto regiões hidrofóbicas quanto hidrofílicas [96]. Desse modo, de maneira análoga aos surfactantes e às proteínas, as partículas parcialmente hidrofóbicas são capazes de estabilizar bolhas por situarem-se na interface líquido-gás, reduzindo a energia livre do sistema [96,97].

O mecanismo pelo qual estas partículas migram e se colocam na interface do sistema ainda é discutido. O fato de este posicionamento das partículas não ocorrer necessariamente por meio da formação de ligações químicas ou devido à ação de forças superficiais – o que define o processo de adsorção, segundo a IUPAC [98] – faz com que alguns pesquisadores prefiram utilizar o termo

acoplamento [78,99,100]. Entretanto, por ser mais comum na literatura especializada que trata deste fenômeno, esta dissertação seguirá utilizando o termo adsorção.

Nestes sistemas, a eficiência na estabilização de bolhas está diretamente ligada ao ângulo de contato formado entre a partícula e a interface líquido-gás (θ). Caso θ for maior que 90° , diz-se que a partícula é hidrofóbica e, neste caso, favorece-se a formação de brumas em detrimento de espumas; em contrapartida, se θ é menor que 90° , a partícula é chamada de hidrofílica e tende a formar espumas [99,100]. A Figura 16 mostra a representação esquemática da geometria do sistema a depender do valor de θ .

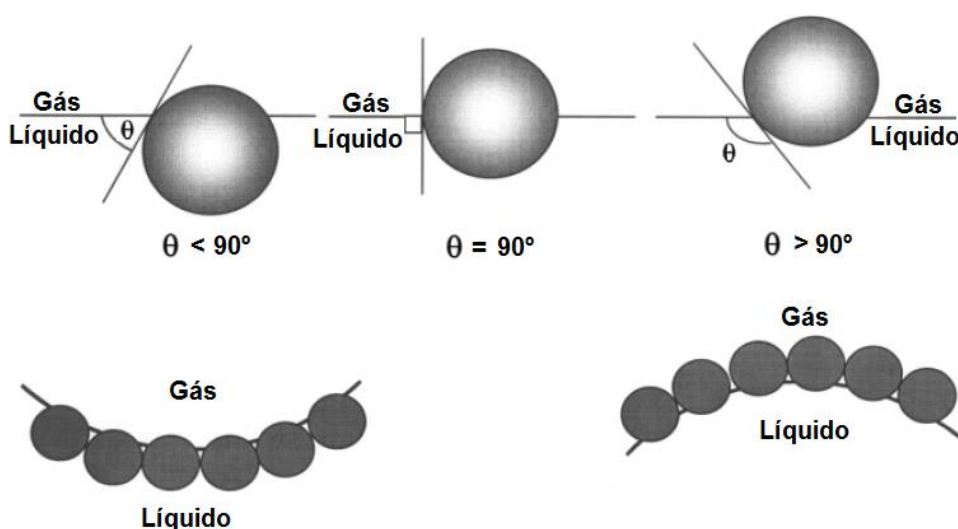


Figura 16: Esquema ilustrativo da geometria do sistema líquido-gás contendo partículas sólidas com estabilizantes de bolha em função do ângulo de molhamento das partículas. Adaptado de [101].

Adicionalmente, para que se consiga a maior eficiência na estabilização de bolhas, deve-se procurar a condição de menor (mais negativa) energia livre de adsorção das partículas ($\Delta_{ads}G$) [78,99,102], que está representada em sua forma simplificada pela equação 18.

$$\Delta_{ads}G = -\pi R^2 \gamma_{LG} (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (18)$$

onde R é o raio da partícula adsorvida e γ_{LG} é a energia associada a interface líquido-gás.

Assim, para que se consiga a maior eficiência na estabilização de bolhas, a equação – que considera um cenário ideal – nos mostra que este ângulo deve ser o mais próximo de 90° possível, mas sem ultrapassar este valor pois neste caso a tendência será a formação de brumas (situação na qual vesículas de água se dispersam em meio gasoso) [60,100]. No entanto, pela existência de um ponto crítico em $\theta = 90^\circ$ e por ser este um modelo ideal, na prática, aconselha-se que a partícula utilizada para a estabilização de espumas apresente θ entre 70° e 80° , de modo a prevenir que ocorra a formação de brumas ao invés de espumas.

Em geral, os valores de $\Delta_{ads}G$ para este mecanismo de estabilização de bolhas é bastante alto em comparação aos surfactantes e às proteínas. Para efeito de comparação, a 25°C e 1 atm, uma partícula cerâmica adsorvidas na interface água-ar, cujo θ esteja entre 70° e 80° e possua raio entre 1 μm e 250 μm apresentará $\Delta_{ads}G$ variando de -10^7 kT a -10^{12} kT. Esta energia é de tal magnitude que se considera virtualmente inexistentes processos de dessorção da partícula na interface [101,103].

Tal grandeza de energia de adsorção das partículas cerâmicas faz com que elas sejam as mais eficientes na estabilização de bolhas entre as três rotas apresentadas. De fato, enquanto espumas estabilizadas com surfactantes e proteínas apresentam tempo de vida de minutos e horas, respectivamente, as estabilizadas com partículas parcialmente hidrofóbicas chegam a dias e até mesmo meses.

No entanto, o estudo de espumas estabilizadas com partículas cerâmicas ainda é muito recente. Apesar de o primeiro artigo publicado a esse respeito seja creditado à Ramsden e date de 1903 [104], apenas a partir dos anos de 1990

esta técnica de estabilização de espumas começou a ser estudada de maneira mais extensiva [105]. Desse modo, diversos desafios ainda precisam ser solucionados, entre eles, destacam-se dois: (i) a obtenção de partículas cerâmicas parcialmente hidrofóbicas produzidas a partir de produtos atóxicos e; (ii) obtenção de partículas cerâmicas parcialmente hidrofóbicas capazes de manter um ângulo de molhamento adequado em diferentes pH, pois isto possibilitaria o uso deste método de estabilização de bolhas em uma gama maior de aplicação, como é o caso de materiais cerâmicos multifásicos.

4.2.2 Desafios para o crescimento do uso de cerâmicas macroporosas para isolamento térmico em alta temperatura

Apesar de todas as vantagens do uso de isolantes refratários macroporosos em relação às fibras cerâmicas e os tijolos e concretos refratários, ainda existem alguns desafios a serem explorados e superados para o emprego em larga escala deste material. Entre estes desafios, pode-se mencionar três principais: (i) a criação de técnicas, comercialmente viáveis, capazes de fornecer maior controle do tamanho de poros obtidos na microestrutura final do isolante; (ii) a redução da energia gasta na queima de refratários macroporoso e; (iii) a diminuição da retração de queima deste tipo de material.

4.2.2.1 Controle do tamanho de poros obtidos na microestrutura final

Como mencionado anteriormente, as espumas são termodinamicamente instáveis e, apesar do uso de agentes estabilizadores de bolhas, estão sujeitas a fenômenos que agem no sentido de reduzir a energia livre que apresentam [66]. Na afrologia¹ – a ciência que se dedica a estudar espumas – estes mecanismos são conhecidos como fenômenos de envelhecimento

¹ Termo livremente traduzido a partir de *aphrologie*, termo derivado do grego e que significa “Ciência das espumas”, proposto pela primeira vez na obra *Foams: structure and dynamics* [83].

[66,103,106,107]. São três os fenômenos de envelhecimento que atuam em espumas líquidas:

1. Drenagem: ocorre quando, devido à diferença de densidade entre o gás da bolha e o líquido, a fase líquida flui para baixo do recipiente como uma resposta à ação da gravidade, resultando na redução da espessura dos filmes líquidos que delimitam a fase gasosa e no surgimento de um gradiente de densidade na espuma (maior fração gasosa no topo e menor na base) [107];
2. Desproporcionamento: este fenômeno é percebido pelo aumento do tamanho médio das bolhas da espuma com o passar do tempo. A força motriz deste fenômeno é a diferença na pressão de Young-Laplace existente entre bolhas maiores e bolhas menores, assim, o gás encerrado em bolhas menores (submetido a maior pressão) difunde através do filme líquido em direção às bolhas maiores (que apresentam menor pressão). Desse modo, as bolhas grandes crescem roubando o gás das menores [107].
3. Coalescência e ruptura de filmes: Este fenômeno ocorre quando o filme líquido que separa as bolhas se torna tão fino que passa a ficar instável e rompe. Caso esta ruptura ocorra internamente à espuma, tem-se como resultado a fusão de duas bolhas, no entanto, se a ruptura de filme ocorrer nas bolhas situadas no topo da espuma, ela desaparece por fundir-se com a atmosfera (que matematicamente pode ser tratada como uma bolha de tamanho infinito). Desse modo, este fenômeno de envelhecimento pode ser percebido tanto pelo aumento do tamanho médio das bolhas, quanto pela redução no número de bolhas presentes na espuma com o passar do tempo [108].

A ação destes fenômenos de envelhecimento sobre a espuma cerâmica pré-cura impactará diretamente na microestrutura final do material. Assim,

encontrar rotas de fabricação que minimizem o efeito destes fenômenos é crucial para que seja possível fabricar isolantes refratários macroporosos de alto desempenho. Os esforços neste sentido têm sido na elaboração de estabilizadores de bolhas mais eficientes [102,109,110], como é o caso das partículas cerâmicas parcialmente hidrofóbicas, e no desenvolvimento de sistemas de cura capazes de promover a solidificação do sistema mais rapidamente, de modo que os fenômenos de envelhecimento ajam no menor tempo possível sobre a espuma líquida [111].

4.2.2.2 Redução da energia gasta na queima de isolantes macroporosos

Outra demanda crescente é a redução da energia gasta na queima de isolantes macroporosos. Isso porque em muitos casos deseja-se aplicar tal material em temperaturas relativamente baixas, no entanto, a queima em alta temperatura se faz necessária para que valores adequados de resistência mecânica sejam atingidos. No caso de refratários à base de alumina, por exemplo, a temperatura de início de sinterização está próxima a 1100 °C, sendo que a resistência mecânica atinge os maiores valores em temperaturas próximas a 1300 °C [22]. Desse modo, um grande aporte energético se faz necessário para a fabricação de um isolante térmico que será aplicado em temperaturas menores que a de queima, resultando em baixa eficiência energética global do sistema.

Adicionalmente, há uma tendência no setor de refratários para altas temperaturas de buscar materiais que possam ser queimados *in situ*. Portanto, ao invés de submeter o refratário a um ciclo prévio de queima em alta temperatura para depois instalá-lo no equipamento propriamente dito, instala-se o refratário à verde ou queimado em temperaturas menores no equipamento, de modo que, em seu primeiro ciclo de aquecimento, o material termina o processo de sinterização, desenvolvendo as propriedades funcionais desejadas. Esta abordagem resulta em um ganho expressivo na eficiência energética da fabricação de refratários, reduzindo custos e emissões de poluentes.

Assim, descobrir formas de produzir isolantes refratários macroporosos capazes de apresentarem resistência mecânica adequada mesmo quando queimados em temperaturas menores é crucial para aumentar a eficiência energética na fabricação destes materiais.

Neste sentido, uma alternativa que este trabalho sugere investigar é o uso, em cerâmicas macroporosas à base de alumina, de carbonato de cálcio (CaCO_3) como indutor do início da sinterização em temperaturas menores. Este efeito foi reportado recentemente por Luz *et al.* [22] em concretos densos à base de alumina. Assim, há potencial para que o mesmo efeito possa ser observado em isolantes macroporosos.

A Figura 17 exemplifica tal efeito mostrando a evolução do módulo elástico de concretos refratários densos à base de alumina em função da temperatura, alterando a relação CaCO_3 – Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC), mas mantendo a concentração de CaO equivalente constante. Nela, vê-se que o início do processo de sinterização, marcado pelo aumento do módulo elástico, ocorre próximo à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ quando se utiliza CAC, com CaCO_3 , esta temperatura cai para aproximadamente $550\text{ }^\circ\text{C}$.

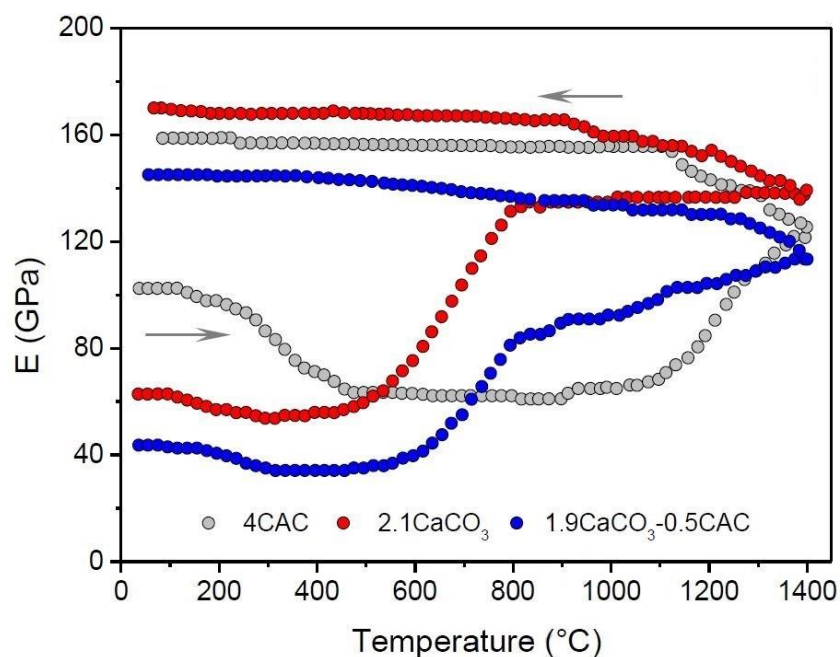


Figura 17: Módulo elástico *in situ* de concretos densos à base de alumina, alterando-se a relação CaCO_3 – CAC. Disponível em [22].

Luz *et al.* atribuíram este fenômeno ao efeito denominado *sintering-coarsening-coalescence* (SCC) descrito por Lin e Shen [112] para partículas de CaCO_3 expostas a temperaturas da ordem de 400 °C. Entretanto, as razões e mecanismos pelos quais composições contendo CaCO_3 e Al_2O_3 apresentam sinterização em temperaturas inferiores ainda não foram completamente explicados.

Adicionalmente, a formação de fases do tipo hidróxidos de dupla camada (LDH, da sigla em inglês) em refratários processados na presença de água vem sendo estudada, com promissores resultados até o momento [113–115]. Neste sentido, LDHs com a estrutura da hidrocalumita podem se formar em sistemas contendo íons Al^{3+} e Ca^{2+} em meio aquoso, como o que ocorre no processamento de isolantes macroporosos produzidos por espumação direta e contendo fontes de íons alumínio e cálcio*.

A hidrocalumita apresenta fórmula química representada por $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \text{X}^- \cdot \text{mH}_2\text{O}$, onde X é representa ânions interlamelares que contrabalançam as cargas positivas e pode ser, por exemplo, OH^- , Cl^- e CaCO_3^{2-} [116,117]. Esta fase se decompõe próximo a 500 °C formando uma fase amorfa que, posteriormente, (~ 600 °C) se recristaliza gerando óxido de cálcio (CaO) e Maenita ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_{12}A_7) [116].

Este conjunto de informações permitem levantar a hipótese de que o efeito reportado por Luz *et al.* em refratários densos pode estar relacionado à formação de uma fase do tipo hidrocalumita na interface entre as partículas cerâmicas durante o processamento do material. Além disto, tal hipótese permite inferir que outras fontes de Ca^{2+} , além do CaCO_3 , também seriam capazes de gerar tal efeito, desde que promovessem o aparecimento desta fase durante o processamento.

Tais mecanismos foram alvo de estudos nesta dissertação.

4.2.2.3 Diminuição da retração de queima de cerâmicas macroporosas

Outro grande desafio no tocante à disseminação do uso de isolantes refratários macroporosos é a redução na grande retração de queima que estes materiais apresentam devido a sua alta área superficial específica, que serve de energia motriz para os processos de densificação em alta temperatura [66]. Esta alta retração de queima traz dois grandes inconvenientes: (i) se ocorrer durante o uso, reduz a vida útil do revestimento isolante em serviço e; (ii) inviabiliza a sinterização *in situ* deste tipo de material.

O primeiro caso ocorre pois, por serem submetidos a altas temperaturas (> 1300 °C) e possuírem alta área superficial e porosidade, estes materiais podem sofrer retrações e deformações nas suas geometrias. Estas alterações geométricas podem culminar na redução da eficiência do revestimento refratário, podendo resultar na perda de sua função como isolante. Atualmente, uma alternativa comercialmente viável para contornar este problema é submeter os isolantes macroporosos a um ciclo de queima com temperaturas e tempos superiores. Assim, o material atinge uma maior estabilidade físico-química, permanecendo estável durante a aplicação, ou seja, evitando sua retração em serviço. No entanto, esta alternativa apesar de eficaz é energeticamente ineficiente, trazendo maior custo e impacto ambiental.

Já o segundo caso decorre da demanda, mencionada anteriormente, de se produzir refratários que possam ser instalados a verde ou queimados em baixa temperatura, de modo que o processo de sinterização ocorra durante o primeiro aquecimento do equipamento. Para tanto, além de apresentarem resistência mecânica suficiente, o material deve apresentar pequena retração de queima ou, idealmente, uma ligeira expansão. Isso porque o revestimento isolante é instalado no equipamento a partir da justaposição de tijolos ou painéis, assim, caso haja retração de queima significativa, o revestimento perde sua integridade, podendo até desabar; em contrapartida, caso haja uma leve expansão de queima, os refratários tendem a se ancorar um ao outro mais

eficientemente, fechando possíveis frestas e se mantendo em um estado de tensões compressivas, que é benéfico à resistência mecânica do material.

Uma forma de contornar estes problemas seria pela modificação da microestrutura dos isolantes macroporosos, de modo a obter a formação de fases expansivas em quantidade suficiente para compensar as retrações que ocorrem durante a queima e o uso do produto. Neste sentido, esta dissertação investigou da formação da hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), fase mineralógica do hexaluminato de cálcio, durante a sinterização como uma forma de contrabalancear a retração de queima de um isolante macroporoso à base de alumina, evitando a necessidade de queimas mais prolongadas e à temperaturas maiores, e permitindo sua sinterização *in situ*.

4.3 Hibonita ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou CA_6)

A hibonita, composta por hexaluminato de cálcio ou CA_6 (no qual C representa o óxido de cálcio e A o óxido de alumínio), é a fase mais rica em Al_2O_3 do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, que pode ser visto na figura 20. Esta fase se cristaliza no sistema hexagonal compacto e apresenta estrutura do tipo magnetoplumbita (grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$) [118]. Além disso, é uma fase refratária, sendo termodinamicamente estável abaixo de $1830\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura acima da qual sofre fusão incongruente [119].

A seguir, as características de sua formação, morfologia e aplicações são detalhadas.

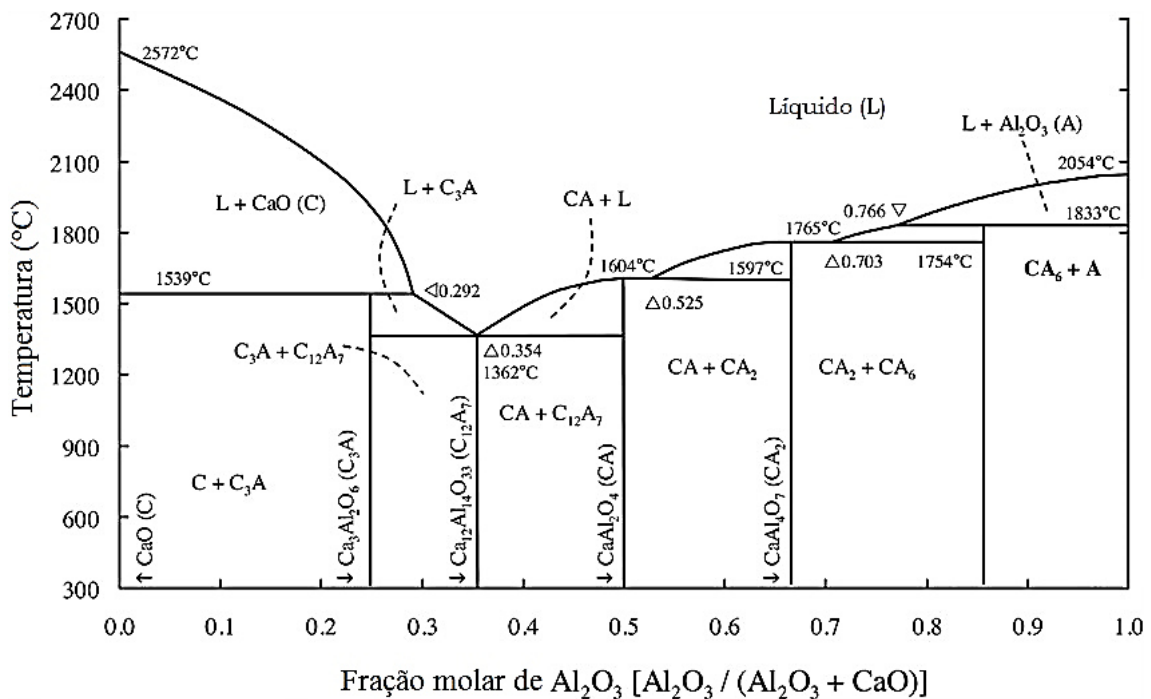


Figura 18: Diagrama de fases do binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Adaptado de [21].

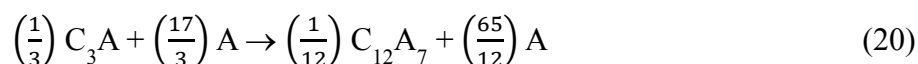
4.3.1 Formação

A formação do hexaluminato de cálcio a partir dos precursores óxidos CaO e Al_2O_3 ocorre por meio de uma série de reações que resultam na geração de todos os intermediários do sistema binário até culminar na hibonita [21]. Algumas das reações propostas para explicar a formação desta fase ainda não foram totalmente comprovadas, sendo a mais controversa delas a possível formação de um líquido transiente que hipoteticamente se origina em aproximadamente 1360°C pela fusão das espécies C_3A , C_{12}A_7 e CA , que fundem próximo a essa temperatura [19].

Apesar disso, a série de reações que geram o hexaluminato de cálcio, a partir dos óxidos formadores, pode ser descrita como segue, onde C representa CaO e A representa Al_2O_3 [21]:

- A partir de 1000°C : início da interdifusão dos cátions Al^{3+} e Ca^{2+} , sendo a difusão deste último mais favorável;

- À aproximadamente 1360°C: formação das espécies C₃A, C₁₂A₇ e CA:



- Entre 1360°C e 1400°C: formação do composto CA₂:



- A partir de 1500°C: formação do hexaluminato de cálcio:



A reação de formação do CA₆ a partir do composto intermediário CA₂ (Equação 23) ocorre por difusão no estado sólido, dessa forma, ela depende fundamentalmente das características dos pontos de contato entre as partículas, da reatividade do CA₂ e Al₂O₃, bem como o tempo de reação [19,21,120]. Os efeitos que estes parâmetros trazem à morfologia do CA₆ formado serão discutidos na próxima subseção.

Apesar da sinterização de alumina na presença de precursores de CaO, como carbonato e hidróxido de cálcio, ser a rota mais comum de obtenção do CA₆, diversos autores vêm procurando formas de obter este material por meios alternativos, possibilitando a redução da energia gasta em sua produção. Nesse sentido, Callender *et al.* [121] utilizaram um processo de termólise a 1400 °C para obter CA₆ a partir do carboxilato de cálcio e aluminoxano. Em contrapartida, Cinibulk e Hay [122] produziram CA₆ a partir da calcinação, também a 1400 °C, de um sol de alumina contendo acetato de cálcio. Por sua vez, Tulliani *et al.* [123] utilizaram uma rota química úmida para produzir CA₆ a partir da calcinação a 1200 °C de uma solução aquosa de Ca(OH)₂ e AlCl₃.6H₂O. Mais recentemente, Kawaguchi *et al.* [124] utilizaram sinterização reativa de boehmita submicrométrica e CaCO₃ para produzir CA₆ a partir de 1300 °C.

4.3.2 Morfologias

Como mencionado anteriormente, o crescimento dos grãos de CA_6 pode se dar tanto de forma equiaxial como acicular, sendo este processo controlado pela reatividade e pelos pontos de contato entre as fontes de Al^{3+} e Ca^{2+} [21,125]. Nas aplicações envolvendo refratários isolantes, o maior interesse está em se obter a geometria acicular, pois, além de gerar expansões volumétricas superiores e aumento na porosidade na peça – uma vez que ao crescer em forma de agulhas os grãos de CA_6 formam uma rede emaranhada repleta de micro vazios –, também é capaz de promover a tenacificação *in situ* do material por meio do mecanismo de *bridging* [21,125,126].

Adicionalmente, esta estrutura repleta de poros formada pelo CA_6 obtido na forma de agulhas também o torna um bom isolante térmico, principalmente quanto à transferência de calor por condução. Isso ocorre pois, como visto anteriormente, geometrias porosas reduzem o caminho livre médio das vibrações atômicas no material e, com isso, dificultam no transporte de fônons pela estrutura. Macroscopicamente, este efeito é sentido como uma diminuição da condutividade por condução.

Desse modo, pensando em sua aplicação em isolantes macroporosos, a formação *in situ* de CA_6 com morfologia acicular seria capaz de promover, além da compensação da retração de queima e da tenacificação do material, uma diminuição na condutividade térmica efetiva da cerâmica macroporosa a base de alumina, como reportado por Vivaldini *et al.* [15].

A geometria dos grãos de CA_6 é, fundamentalmente, uma função das características da reação entre CA_2 e Al_2O_3 que, por ocorrer via difusão no estado sólido, depende do número e reatividade dos pontos de contato entre estas duas espécies. Desse modo, pode-se elencar quatro parâmetros principais que afetam a morfologia do CA_6 formada durante a queima, sendo elas [19,21]:

- (i) A fonte de Al_2O_3 e CaO utilizada: cada fonte apresentará diferenças em sua composição, o que resulta em diferentes reações durante o processo de calcinação. Assim, altera-se não só a reatividade da espécie formada após a calcinação, como também o número de pontos de contato, uma vez que a densidade da fonte inicial e da espécie calcinada são distintas. Neste sentido, a literatura tem reportado que o uso de fontes que não sejam óxidos, tais como CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e AlOOH , favorecem o crescimento de grãos de CA_6 com razão de aspecto superior do que aqueles obtidos com o uso de precursores óxidos [21,120].
- (ii) A densidade de empacotamento das partículas: quanto menos empacotado o sistema, menor será a quantidade de pontos de contato por unidade de volume. Assim, a literatura reporta que sistemas mais condensados tendem a produzir hibonita na forma equiaxial, enquanto sistemas menos empacotados a geram na geometria acicular. Isto ocorre pois o grão cresce a partir da interface entre CA_2 e Al_2O_3 e para de crescer quando encontra outros grãos de mesma composição, desse modo, quanto menor o número de pontos de contato, mais os grãos de CA_6 podem crescer na direção do eixo basal, resultando em maior razão de aspecto [19,21].
- (iii) A razão entre os tamanhos médios das partículas de Al_2O_3 e CaO : este parâmetro novamente está ligado ao efeito que o número de pontos de contato entre CA_2 e alumina têm na geometria dos grãos de CA_6 . A literatura reporta que sistemas em que a fonte de CaO tem granulometria maior que a fonte de Al_2O_3 resulta em hibonita com razão de aspecto superior do que sistemas em que as duas fontes têm granulometrias semelhantes [19,21].
- (iv) Presença de impurezas: pequenas porcentagens de outros elementos podem gerar alterações significativas na reatividade do sistema. A literatura reporta que a presença de pequenas concentrações (< 0,5 %-p) de elementos fundentes, como a sílica, favorece o crescimento

anisotrópico do CA_6 . Isto porque o surgimento de um líquido molhando o contorno das partículas muda o mecanismo de formação do CA_6 de difusão em estado sólido para solubilização-precipitação, fazendo com que a velocidade de crescimento na direção basal da hibonita aumente, resultando em maior razão de aspecto. Em contrapartida, a presença de íons Mg^{2+} favorece o aparecimento de grãos equiaxiais de CA_6 , no entanto, o mecanismo pelo qual isto ocorre ainda não foi completamente esclarecido [19–21].

A Figura 19 apresenta esquematicamente as situações mais favoráveis, referentes à densidade de empacotamento e razão de tamanho das partículas formadoras, para obtenção de CA_6 com (a) geometria acicular e (b) geometria equiaxial.

Desse modo, a obtenção de grãos aciculares de CA_6 pode ser promovida em maior ou menor grau ajustando-se variáveis relativamente simples do sistema, o que é de grande interesse tecnológico pois torna possível engenhar a microestrutura deste tipo de material para atender a requisitos de aplicações distintas.

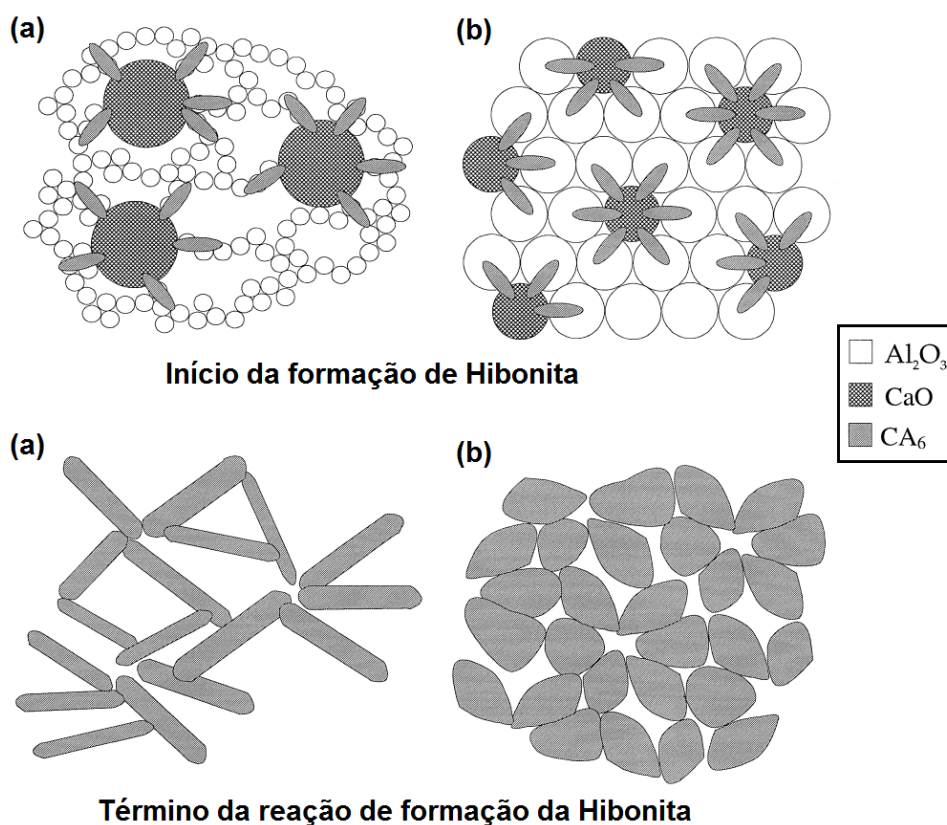


Figura 19: Representação esquemática das geometrias ideais das partículas precursoras para a formação de CA_6 na forma (a) acicular e (b) equiaxial. Adaptado de [19].

4.3.3 Aplicações

O CA_6 pode ser adicionado à formulação do refratário como matéria-prima previamente obtida ou podem-se adicionar precursores que o formarão durante a sinterização. Sua importância em aplicações industriais vem crescendo por apresentar algumas características de interesse como: (i) baixa condutividade térmica por condução; (ii) baixo coeficiente de expansão térmica linear; (iii) capacidade de crescer na forma acicular, formando uma rede de agulhas com alta porosidade; (iv) elevada estabilidade química e dimensional e; (v) alta expansão volumétrica quando obtido a partir dos óxidos formadores, que chega a valores de 16,6 % em volume [20,21,127].

Esta última característica só é identificada quando se obtém a formação de CA_6 *in situ*, no entanto, as demais podem ser observadas em agregados deste material pré-fabricado. Comercialmente, o hexaluminato de cálcio é produzido a partir do tratamento térmico do hidróxido de alumínio oriundo do processo Bayer, na presença de carbonato de cálcio. A partir desta rota, forma-se uma rede porosa de grãos aciculares de CA_6 [128]. Estes agregados, que devido à alta porosidade são chamados de ultraleves, são então cominuídos. O fato de a moagem extensiva romper os poros presentes nos agregados, reduzindo sua porosidade, limita a granulometria que este material é vendido. Um dos *grades* mais conhecidos de CA_6 é o SLA 92, produzido pela Almatris e cuja porosidade ultrapassa 70 % [128].

Desse modo, o hexaluminato de cálcio tem sido aplicado em diversas áreas, com em concretos refratários, suporte para catalisadores e filtros que operam em alta temperatura [127,128]. Liu *et al.* [129], por exemplo, mostraram o ganho na resistência à fadiga de refratários à base de alumina com a adição de agregados ultraleves de CA_6 . Por sua vez, Majocchi *et al.* [130] utilizaram CA_6 poroso como suporte de catalizador à base de ródio para produzir H_2 a partir da oxidação parcial de metano. Um método parecido foi utilizado por Ferrando e Krause [131] para produzir o mesmo gás a partir do isobutano proveniente da gasolina.

Entretanto, pensando em materiais cerâmicos isolantes para alta temperatura, apesar das vantagens trazidas pela adição de CA_6 pré-fabricado, obter tal componente *in situ* é ainda mais benéfico. Isto pois, além de reduzir os custos, visto que o CA_6 comercial tem preço elevado, acrescenta-se às suas características a expansão volumétrica durante sua formação [20,21], que pode vir a contrabalancear a retração de queima e ainda é capaz de gerar uma estrutura com alta porosidade.

A literatura vem reportando diversos estudos neste sentido. Salomão *et al.* [132] estudaram a obtenção de estruturas porosas obtidas pela prensagem uniaxial de diferentes proporções de α -alumina e $CaCO_3$, obtendo porosidades próximas a 60 % após a queima do material a 1500 °C. An *et al.* [120] utilizaram

os mesmos óxidos junto a uma pequena percentagem de anortita (1 % em volume) para produzir CA_6 *in situ* com alta razão de aspecto, o que gerou aumento da tenacidade do refratário. Mais recentemente, Wang *et al.* [125] ajustaram a morfologia do CA_6 formado mudando a granulometria da α -alumina de modo a obter ganhos no módulo de ruptura a quente e a frio da ordem de 150 % e 200 %, respectivamente.

Pode-se perceber com isto que a obtenção de CA_6 *in situ* pode trazer diversos benefícios ao material. Assim, nesta dissertação, avaliou-se adicionalmente a formação deste composto como uma alternativa para a redução da retração de queima de isolantes refratários macroporosos a base de alumina, produzidos pelo método da espumação direta com o uso de um surfactante comercial.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Preparação de amostras de Al_2O_3 e CaCO_3 ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a caracterização mineralógica das fases formadas em baixa temperatura

Para investigar a hipótese do aparecimento de uma fase hidratada durante o processamento de formulações contendo CaCO_3 ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como fontes de Ca^{2+} (ver discussão abordada na seção 4.2.2.2), procedeu-se inicialmente à análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT).

Devido à diminuta quantidade desta fase, que suspeitava-se ter sido formada em algumas formulações, optou-se por produzir duas composições contendo as razões estequiométricas de Al_2O_3 e CaO esperada em tal fase (1:4). A primeira composição apresentava como precursor de Ca^{2+} o CaCO_3 (RHI Magnesita, Brasil, $D_{90}=12,64 \mu\text{m}$, $D_{50}=7,38 \mu\text{m}$, $D_{10}=1,49 \mu\text{m}$), enquanto para a segunda utilizou-se o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Synth, Brasil, 99.9 %, $D_{90}=11,00 \mu\text{m}$, $D_{50}=5,66 \mu\text{m}$, $D_{10}=2,76 \mu\text{m}$). Em ambas, adicionou-se alumina CL 370 (Almatis, Alemanha) como fonte de Al_2O_3 .

O processamento das duas composições foi igual: adicionou-se os pós em um béquer contendo água destilada até se obter uma suspensão com 20 % p de sólidos. Este sistema foi mantido sob agitação por 3h. Por fim, o material foi colocado em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e, em seguida, seco a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Após este processo, o sólido obtido de cada composição foi cominuído manualmente e misturado a KBr previamente seco (em uma proporção volumétrica aproximada de 1:5). Esta mistura foi então analisada por DRIFT no equipamento Equinox 55 (Brüker, Karlsruhe, Alemanha), de modo a se obter o espectro característico de cada amostra. Foram varridos os comprimentos de onda entre 400 nm e 4000 nm, com resolução de 4 cm^{-1} e número de escaneamentos por comprimento de onda igual a 128. Adicionalmente, realizou-se a mesma análise para as matérias primas precursoras de cada composição,

de modo a possibilitar a comparação dos insumos isolados e das composições fabricadas.

Por fim, além da análise por DRIFT, realizou-se a caracterização por difração de raios X (DRX) para investigar a formação da fase do tipo hidrocalumita. Devido à dificuldade de se identificar tal fase por DRX, calcinou-se as amostras preparadas anteriormente à 700 °C, de modo que a hidrocalumita possivelmente presente nelas se decompusesse gerando maienita e óxido de cálcio. Desta feita, a presença de maienita (que em sistemas contendo CaO e Al₂O₃ seria formada próximo à 1300 °C [21]) indicaria que houve a formação de fase do tipo hidrocalumita em nossas amostras.

O ensaio de DRX foi efetuado em difratômetro Geiger-Flex (Rigaku, Tóquio, Japão) variando-se 2 θ de 4 ° à 90 °, com passo de 0.02 ° e utilizando-se a radiação K α do cobre e filtro de níquel. Os difratogramas obtidos foram comparados a padrões de difração de pós da base de dados do centro internacional de dados de difração (ICDD) para a identificação das fases presentes.

5.2 Composições macroporosas avaliadas

Para a preparação das amostras macroporosas, utilizou-se uma composição padrão, definida com base em trabalhos anteriores conduzidos por Salvini *et al.* [12,53,63,133,134] e cuja formulação é apresentada na Tabela 1. Suspensões de alumina foram preparadas com 18,03 %-p de água destilada e 81,78 %-p de α -alumina, sendo que parte desta alumina (76,06 %-p) do tipo reativa (CL370, D₅₀ = 2.5 μ m, Almatiss, Ludwigshafen, Alemanha) e a outra parte (5,72 %-p) do tipo calcinada (CT3000SG, D₅₀ = 0.5 μ m, Almatiss, Ludwigshafen, Alemanha), de maneira que o coeficiente de distribuição de empacotamento segundo o modelo de Andreassen (q) fosse igual a 0,37. A essas suspensões, também foram adicionados 0,09 %-p do dispersante iônico comercial Castament® FS 60 (BASF, Trostberg, Alemanha) e 0,10 %-p do surfactante não iônico comercial Lutensol® AT 50 Pulver (BASF, Trostberg, Alemanha).

Além disso, para a produção das espumas, que posteriormente foram incorporadas à suspensão descrita acima, utilizou-se um surfactante comercial à base de 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona (Vinapor GYP 2680, BASF, Trostberg, Alemanha), cuja estrutura molecular está representada na Figura 20, e um espessante orgânico à base de hidroxipropil-etil celulose (Cellulosize® 100 CG FF, Dow, Midland, EUA).

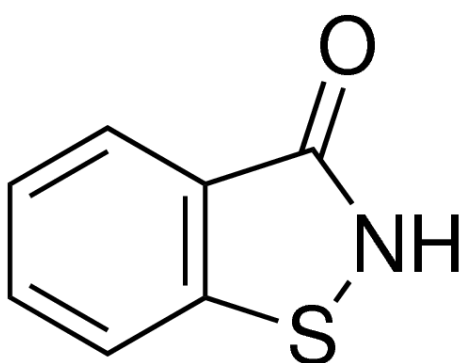


Figura 20: Representação da estrutura molecular de 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona

Desse modo, todas as diferentes formulações foram preparadas utilizando-se a composição padrão descrita anteriormente, sendo cada uma distinta pelo tipo e quantidade de fonte de Ca^{2+} empregado. Em todas as formulações, com exceção da denominada “padrão” (REF.), a quantidade de precursores de CaO foi ajustada de modo que a fração teórica de CA_6 formado fosse a mesma indicada no nome da formulação. A

Tabela 2 traz o código de nomenclatura para as diferentes formulações, sendo que cada nome é formado como descrito abaixo:

“Letra referente ao porcentual teórico de CA_6 formado” “fonte majoritária de Ca^{2+} ” / “fonte secundária de Ca^{2+} ”(quando houver)

Foram utilizados como fontes de Ca^{2+} : carbonato de cálcio comercial (CaCO_3 , Imerys, França), hidróxido de Cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, PA, Synth, Diadema, Brasil], óxido de cálcio obtido da calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas do carbonato de cálcio; e cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Imerys Aluminates, Le Teil, França). Para a formulação REF., nem uma fonte de Ca^{2+} foi adicionada, assim, alumina hidratável comercial (Alphabond 300, Almatix, Frankfurt, Alemanha) foi utilizada como ligante. Pode-se ver na Tabela 3 os tipos e quantidades de cada fonte de Ca^{2+} na preparação de cada formulação.

Tabela 1: Composição base de todas as formulações.

Composição base		
Componente	Matéria-prima	%-p
Suspensão. de Al_2O_3	CL370	76,06
	CT3000SG	5,72
	FS60	0,09
	Lutensol AT50	0,10
	Água destilada	15,79
Espuma	Vinapor	3,468
	HPMC	0,0056

Tabela 2: Código de nomenclatura utilizado para identificar as diferentes formulações.

Quantidade teórica de CA_6 a ser formado		Fonte de CaO	
%	Nomenclatura	Composto	Nomenclatura
20	A	Carbonato de cálcio	CaCO_3
40	B	Cimento de aluminato de cálcio	S71
80	C	Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
100	D	Suspensão aquosa estável de Secar 71	CAC_L
		Óxido de cálcio calcinado do carbonato de cálcio	CaO

Tabela 3: Tipos e quantidades de cada fonte de Ca^{2+} usados na preparação das formulações.

		Fontes de Ca^{2+} (%-p)			
		Secar 71	CaCO_3	Ca(OH)_2	CaO
FORMULAÇÕES	REF.	-	-	-	-
	A S71	5,00	-	-	-
	A S71/ CaCO_3	4,00	0,53	-	-
	A CaCO_3 /S71	1,00	2,04	-	-
	A CaCl_2	5,00	-	-	-
	A Ca(OH)_2 /S71	1,00	-	1,55	-
	A CaO	-	-	-	1,42
	B CaCO_3 /S71	1,00	4,55	-	-
	B Ca(OH)_2 /S71	1,00	-	2,60	-
	B CaO	-	-	-	2,82
	C CaCO_3 /S71	1,00	10,02	-	-
	C Ca(OH)_2 /S71	1,00	-	5,72	-
	C CaO	-	-	-	5,86
	D CaCO_3 /S71	1,00	12,90	-	-

Vale notar que, em todas as formulações, o 100 % se refere à somatória da massa da suspensão de alumina e da espuma, sendo que os aditivos foram adicionados sobre esta porcentagem, ou seja, a massa dos aditivos não foi considerada para o cálculo da porcentagem das matérias primas utilizadas. Outra ressalva que deve ser feita é que o surfactante comercial Vinapor GYP 2680 apresenta aproximadamente 67,20 %-p de água em sua composição, assim, tal quantidade de água foi descontada daquela utilizada na produção da suspensão. Com isso, tem-se que para a produção das amostras, utilizou-se no total, 18,12 %-p de água, apesar do emprego de apenas 15,79 %-p de água destilada.

Adicionalmente, a composição D CaCO_3 /S71 foi utilizada como referência para a avaliação do efeito da adição de alguns aditivos supostamente

mineralizadores de CA_6 . Foram testados os óxidos de zinco (PA, $D_{50} = 0,8 \mu\text{m}$, Synth, Brasil) de silício (Microsilica[®] 971-U, $D_{50} = 0,15 \mu\text{m}$, área superficial específica = $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Elkem, Noruega) e de titânio (Aeroxide[®] P90, área superficial específica = $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Evonik, Alemanha) em concentrações que variaram de 0,6 %mol a 2,8 %mol do cátion metálico em relação ao CA_6 teoricamente formado na composição D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$. A Tabela 4 apresenta os tipos e quantidades de cada aditivo empregado.

Tabela 4: Tipos e concentrações dos aditivos utilizados.

		Aditivos (%-p)		
		ZnO	SiO ₂	TiO ₂
FORMULAÇÕES	0.6 Zn	0,071	-	-
	1.2 Zn	0,142	-	-
	2.8 Zn	0,332	-	-
	0.6 Si	-	0,052	-
	1.2 Si	-	0,104	-
	2.8 Si	-	0,243	-
	0.6 Ti	-	-	0,069
	1.2 Ti	-	-	0,138
	2.8 Ti	-	-	0,322

5.3 Processamento das amostras macroporosas

Para a preparação das espumas cerâmicas macroporosas, primeiro procedeu-se à preparação da suspensão de alumina. Para isso, inicialmente o dispersante iônico foi adicionado à água e homogeneizado com o auxílio de uma hélice dispersora, representada na Figura 21, que foi acoplada a um agitador mecânico. Após a completa homogeneização do dispersante, adicionou-se lentamente as aluminas à mistura, novamente, usando a hélice acoplada ao agitador mecânico para promover a dispersão adequada. Por fim, acrescentou-se o surfactante não iônico e se manteve a suspensão em agitação vigorosa por

cerca de 10 minutos para garantir a adequada dispersão das partículas cerâmicas e suas interações com os demais aditivos.

As formulações REF e A CACL tiveram seus ligantes adicionados e dispersados juntamente com a suspensão de alumina, pois tanto a alumina hidratável quanto o cimento líquido não induziram um enrijecimento abrupto da suspensão. Contudo, nas demais formulações, as fontes de Ca^{2+} foram acrescentadas e homogeneizadas após a incorporação da espuma na suspensão de alumina. Por sua vez, os agentes mineralizadores foram sempre adicionados à suspensão de alumina.

Paralelamente à fabricação da suspensão de alumina, produziu-se uma espuma a partir do surfactante comercial Vinapor GYP 2680. Para tanto, o surfactante foi adicionado a um recipiente e vigorosamente agitado com o uso de uma hélice incorporadora de ar representada na Figura 21, acoplada a um agitador mecânico semelhante ao utilizado para o preparo da suspensão. Após o início da espumação, o espessante orgânico foi adicionado e procedeu-se a agitação vigorosa do sistema por cerca de 10 minutos, quando a espuma formada adquiriu o comportamento de um sólido frágil, o que é um indicativo de sua saturação de gás.

Após esta etapa, incorporou-se à suspensão de alumina a espuma recém-produzida. Esta incorporação se deu de forma cuidadosa, com o auxílio de uma espátula polimérica e com a hélice *propeller* em agitação mínima. Concluída a incorporação, aumentou-se a intensidade de rotação da hélice para que fosse gerada uma maior taxa de cisalhamento na espuma cerâmica recém-produzida, fazendo, assim, com que processos de redução de tamanho de bolhas agissem no sistema, permitindo a obtenção de uma espuma cerâmica com menor tamanho de poros.

Este processo foi realizado por cerca de 15 minutos. Após isto, adicionou-se as fontes de Ca^{2+} definidas para cada formulação (com exceção dos já mencionados no segundo parágrafo desta seção) e se procedeu a uma breve agitação para promover a maior homogeneização possível antes que houvesse

um aumento muito expressivo na viscosidade da espuma, dificultando sua conformação.

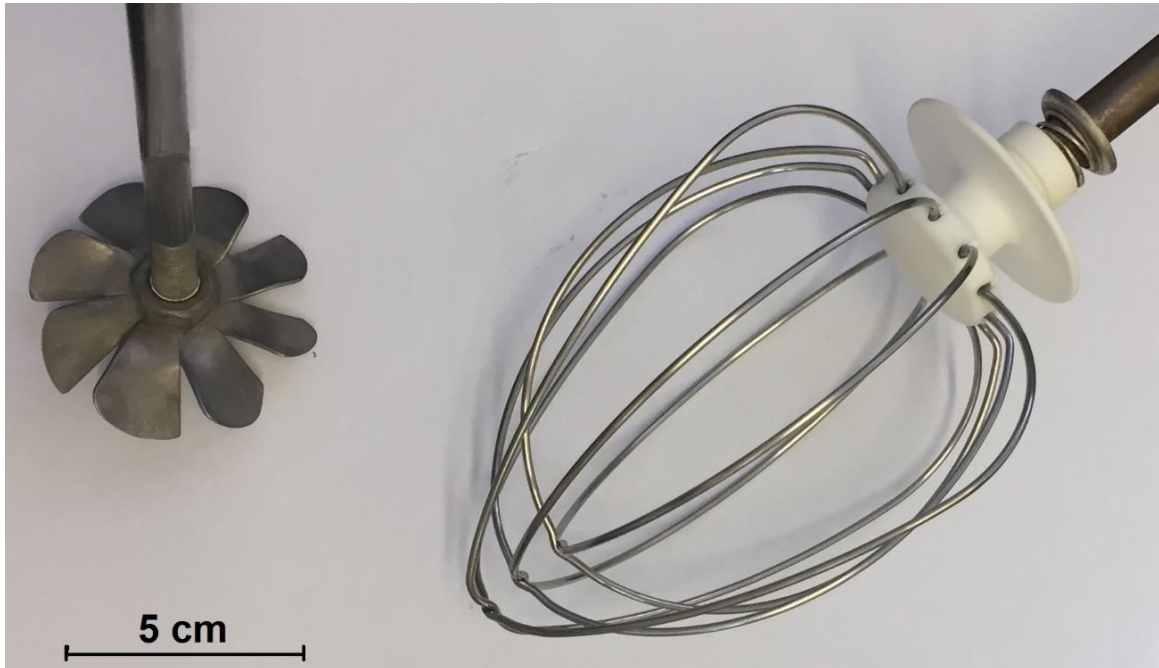


Figura 21: Foto da hélice dispersora *propeller* (à esquerda da imagem) e da hélice incorporadora de ar tipo *fouet* (à direita da imagem).

Findado este processo de obtenção das espumas, as mesmas foram utilizadas no preparo de corpos de provas com diferentes geometrias, a depender dos testes de caracterização a serem realizados. Para a medição da retração de queima e da resistência mecânica à compressão, foram produzidos cilindros de 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura; para a realização do módulo elástico *in situ*, foram conformadas barras de 150 mm x 25 mm x 25 mm; para as medições de porosidade à verde e microscopia óptica em estereomicroscópio, cilindros de 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura foram fabricados; por fim, para a caracterização da condutividade térmica, foram produzidos tijolos de 230 mm x 114 mm x 64 mm.

Após a etapa de conformação, as amostras foram curadas. Para as formulações REF. e todas as do tipo CaO, a cura ocorreu em estufa à 50 °C por 24 horas. Já para as demais formulações, o processo de cura foi realizado em câmara climática a temperatura de 50 °C e umidade relativa do ar de 80 % durante 24 horas. As amostras de todas as formulações seguiram, depois de curadas, para a etapa de secagem, na qual foram submetidas a 110 °C por 24 horas. Um esquema simplificado do processamento utilizado neste trabalho pode ser visto na figura a seguir (Figura 22).

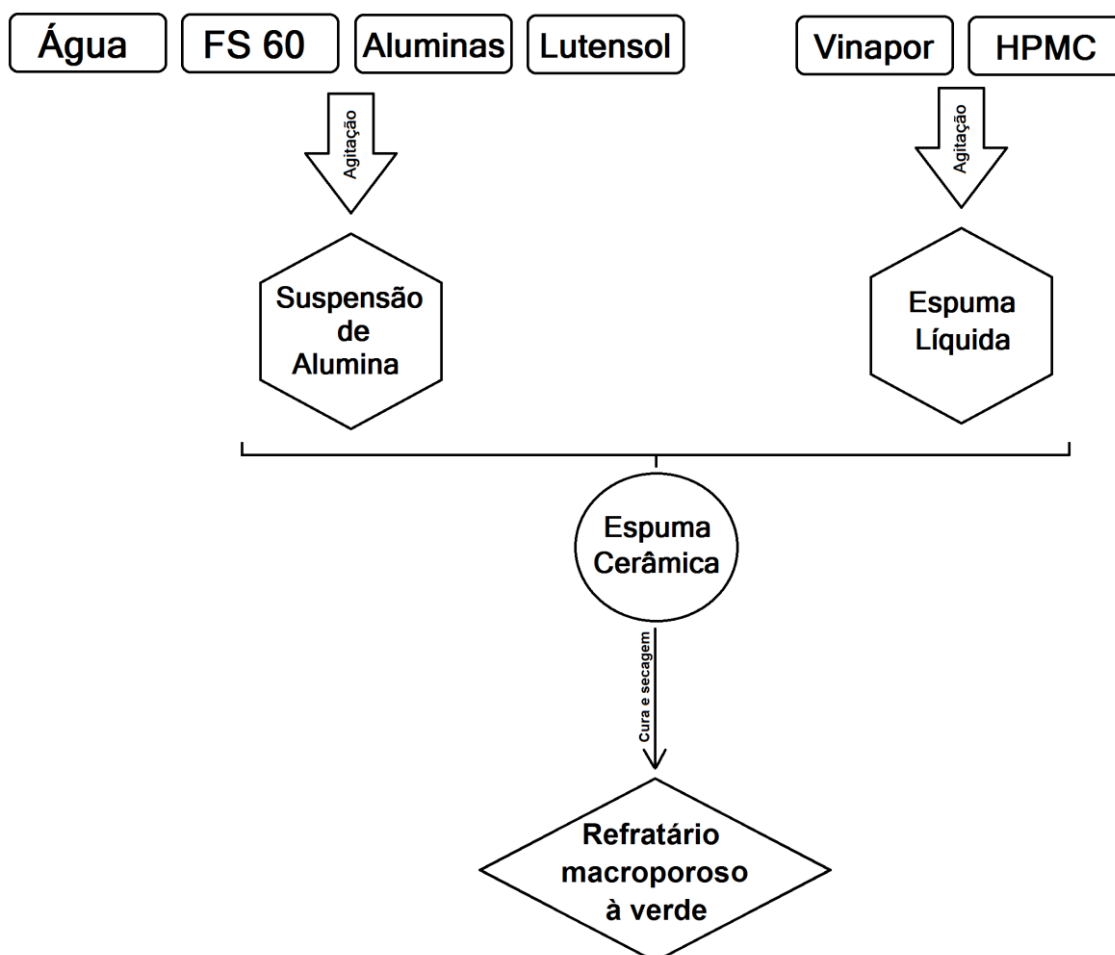


Figura 22: Esquema simplificado do processamento das composições macroporosas avaliadas neste trabalho.

Por fim, algumas amostras de cada formulação foram sinterizadas em forno Lindberg Blue (ThermoFisher Scientific, EUA), partindo da temperatura ambiente até 1600 °C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura durante um tempo de patamar de 5 h, sendo em seguida resfriadas até a temperatura ambiente.

Adicionalmente, para os demais ensaios (difração de raios X e picnometria de hélio), que analisam apenas pós finos, algumas amostras (queimadas ou não) foram moídas em moinho pulverizador de panela (AMP1-M, Amef, Brasil), com elementos de moagem de carbeto de tungstênio, por 10 segundos.

Para mensurar o impacto que a adição dos agentes mineralizadores trouxe à refratariedade do material (uma vez que são conhecidamente formadores de fase líquida), realizou-se a caracterização da refratariedade sob carga (RUL) de algumas composições em equipamento RUL/CIC 421 (Netzsch, Selb, Alemanha). Para tanto, cilindros de 50 mm por 50 mm e com furo passante concêntrico de 12 mm foram extraídos dos tijolos produzidos para o ensaio de condutividade térmica.

5.4 Caracterização das formulações

5.4.1 Módulo elástico de Young *in situ*

Para a determinação do módulo elástico de Young *in situ*, utilizou-se barras (150 mm x 25 mm x 25 mm) de cada uma das formulações. Essas barras foram colocadas em um forno, cuja curva de queima atingiu 1400 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 2 °C min⁻¹, sendo apoiada em um dispositivo para a medição do módulo elástico *in situ* utilizando o método de varredura de frequências por ressonância de barras (ScanElastic 02, ATCP Engenharia Física, São Carlos, Brasil), segundo a norma ASTM E1875 [135]. Os resultados obtidos foram tratados e apresentados em gráficos de módulo elástico de Young em função da temperatura.

A Figura 23 ilustra o equipamento ScanElastic 02. No entanto, a configuração da foto é utilizada para medir o módulo elástico à temperatura ambiente. Para a medição em alta temperatura, o suporte de amostra, o gerador e receptor de ondas mecânicas são adaptados e inseridos dentro de um forno.

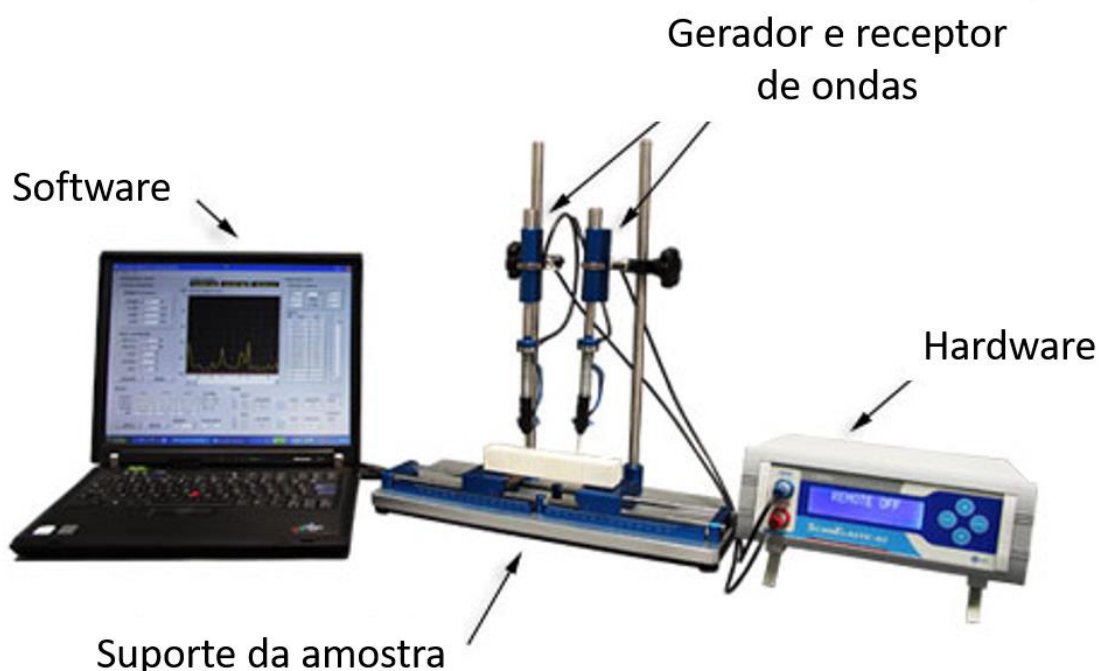


Figura 23: Ilustração do equipamento ScanElastic 02 para medição do módulo elástico à temperatura ambiente. Disponível em <https://www.atcp.com.br>. Acessado em 03/08/2020.

5.4.2 Porosidade total à verde e após queima

Para a medição da porosidade total das amostras (P_T), utilizou-se um método indireto, que consistiu em calcular e comparar a densidade das amostras porosas (d_{corpo}) com a densidade da matéria sólida que as compõem, teoricamente sem porosidade ($d_{sólido}$), para, assim, obter os valores de porosidade total à verde e pós-queima de cada uma das amostras, como está representado na Equação 25.

Para a medição da densidade dos corpos de provas (d_{corpo}), empregou-se o método de imersão em líquido, fundamentado no princípio de Arquimedes, seguindo a norma ASTM C373-18 [136] e utilizando a Equação 24. O ensaio utilizou como líquido de imersão água destilada ou querosene, a depender da densidade de cada amostra. Já a densidade da matéria sólida ($d_{sólido}$) foi medida utilizando-se um picnômetro de hélio (AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, USA) e pós provenientes das diferentes formulações, obtidos por moagem de alta energia.

$$d_{corpo} = \frac{m_S}{(m_U - m_I)} \times d_{líquido} \quad (24)$$

$$P_T = \left(1 - \frac{d_{corpo}}{d_{sólido}}\right) \times 100\% \quad (25)$$

onde m_S é a massa do corpo seco, m_U é a massa do corpo com os poros impregnados com o líquido de imersão, m_I é a massa do corpo submerso no líquido de imersão e $d_{líquido}$ é a densidade do líquido de imersão usado.

5.4.3 Porosidade fechada e aparente após queima

Foram utilizados cilindros de 40 mm de diâmetro, que passaram pelo tratamento térmico descrito anteriormente, para a aferição da porosidade aparente (P_{AP}) a partir do método de imersão, realizado segundo a norma ASTM C373-18 [136] e utilizando a Equação 26. A partir dos dados de porosidade total (P_T) e porosidade aparente (P_{AP}), calculou-se, de forma indireta, a porosidade fechada (P_{CL}), uma vez que esta é a diferença entre a porosidade total e a porosidade aberta, como mostrado na Equação 27.

$$P_{AP} = \left(\frac{m_U - m_S}{m_U - m_I} \right) \times 100\% \quad (26)$$

$$P_{CL} = P_T - P_{AP} \quad (27)$$

onde m_I é a massa do corpo submerso no líquido de imersão.

5.4.4 Distribuição e frequência do tamanho de poros por análise de imagens

Para a análise da distribuição e frequência do tamanho de poros, algumas amostras tiveram suas faces retificadas e tingidas com corante azul atóxico (tinta para carimbo, Tincar, Radex, São Paulo, Brasil) e, em seguida, passaram por microscopia óptica em estereomicroscópio Stemi 2000-C, acoplado à câmera AxioCam ERc5S (ambos da Zeiss, Oberkochen, Alemanha).

Diversas imagens foram capturadas de cada uma das amostras e, ao final, obteve-se a distribuição de tamanho de poros por meio do tratamento das imagens pelo software Digimizer® (versão 5.1.2, MedCalc Software bvba, Bélgica). Com tais dados, o software de tratamento de dados Excel (Microsoft, Albuquerque, USA) foi utilizado para calcular a frequência acumulada de tamanho de poros de cada formulação.

5.4.5 Retração linear de queima

A retração linear de queima (RLQ) foi avaliada utilizando um paquímetro para a medição do diâmetro das amostras cilíndricas ao saírem da estufa de secagem à 110 °C (\emptyset_v) e após a queima à 1600 °C (\emptyset_q). Esses valores foram utilizados para calcular, percentualmente, a variação linear do comprimento das amostras, como indicado na Equação 28.

$$RLQ = \left(\frac{\varnothing_v - \varnothing_e}{\varnothing_v} \right) \times 100\% \quad (28)$$

5.4.6 Resistência mecânica

A resistência mecânica dos corpos foi avaliada por meio do ensaio de compressão uniaxial, realizado de acordo com a norma ASTM 133 [137] para refratários monolíticos com porosidade superior a 45 % em volume. Para tanto, utilizou-se a máquina de ensaios universal MTS 810 (MTS, Eden Prairie, EUA) com célula de carga de 50 kN.

Conhecendo o valor da força de ruptura (F_{rup}) e a área da secção transversal (A) de cada um dos corpos de prova (medida com o uso de um paquímetro e de relações trigonométricas simples), foi calculada a resistência à compressão uniaxial (σ_{comp}) de cada formulação, como mostrado na equação 29. Para cada formulação, os ensaios foram realizados em, no mínimo, 8 amostras, de modo que a resistência à compressão (σ_{comp}) de cada formulação pudesse ser reportada junto ao seu desvio padrão (S), calculado como mostra a Equação 30.

$$\sigma_{comp} = \frac{F_{rup}}{A} \quad (29)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (30)$$

onde n é o conjunto amostral avaliado para cada formulação, X_i é a resistência à compressão da i -ésima amostra e \bar{X} é a média da resistência à compressão do conjunto amostral.

5.4.7 Difração de raios X quantitativa

Primeiramente, as amostras queimadas foram moídas para atingir granulometria inferior a 44 μm . O pó obtido foi preparado de modo a possibilitar a análise de difração de raios X da amostra, efetuada utilizando-se difratômetro da marca Siemens (D5005, Munique, Alemanha), com filtro de níquel. Os difratogramas obtidos foram comparados a padrões de difração de pós da base de dados do centro internacional de dados de difração (ICDD) para a identificação das fases presentes. Além disso, a quantificação das fases cristalinas foi feita utilizando-se o método de refinamento de Rietveld, por meio do software TOPAS, desenvolvido pela empresa Bruker (Billerica, EUA).

5.4.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT)

Para as caracterizações realizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT), utilizou-se equipamento de infravermelho Equinox 55 (Brüker, Karlsruhe, Alemanha) para se obter o espectro característico de cada amostra, preparadas segundo o descrito na seção 6.2 desta dissertação. Foram varridos os números de onda entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , com número de escaneamentos de 128 vezes e resolução de 4 cm^{-1} . Esta técnica permite identificar ligações químicas presentes no material e, com isso, foi possível utiliza-la para identificar fases amorfas ou que estivessem presentes em concentrações menores que 5 %, o que não é possível por difração de raios X.

5.4.9 Condutividade térmica

A condutividade térmica das diferentes formulações foi avaliada em função da temperatura utilizando-se a técnica do fio quente paralelo, de acordo com a norma ASTM C1113 [138]. Para isso, tijolos (230 mm x 114 mm x 64 mm) de cada composição foram entalhados de modo a conterem três fios de platina.

Um destes fios atuou como resistência elétrica (fio quente) e os outros dois, posicionados paralelamente um em cada face do material, atuaram como termopar. Durante a análise, faz-se passar uma corrente elétrica constante através do primeiro fio, registrando o aumento de temperatura no material em cada um dos dois outros fios posicionados em faces opostas do tijolo.

O ensaio foi realizado em equipamento TCT426 (Netzsch, Selb, Alemanha), cuja temperatura máxima de operação é de 1200 °C e, por meio dos dados de potência dissipada pelo fio e o acréscimo na temperatura registrado em cada uma das duas faces, o software do equipamento calculou a condutividade térmica, difusividade e calor específico do material em função da temperatura, na faixa de 25 °C a 1200 °C.

5.4.10 Simulação termodinâmica

Com a intenção de prever o impacto que cada agente mineralizador traria à refratariedade do material, realizou-se simulações termodinâmicas utilizando o software FactSage (versão 6.4, CRCT, Montreal, Canadá) visando identificar as fases formadas no equilíbrio termodinâmico para cada composição em função da temperatura. Para isto, a base de dados FToxid e o módulo Equilib foram selecionados. Assim, foi possível obter a temperatura de aparecimento do primeiro líquido e a concentração de fase líquida em função da temperatura para cada formulação contendo agentes mineralizadores.

5.4.11 Refratariedade sob carga (RUL)

O impacto que a adição dos agentes mineralizadores trouxe à refratariedade do material foi aferido pelo ensaio de RUL, utilizando-se a norma ISO 1893 e equipamento RUL/CIC 421 (Netzsch, Selb, Alemanha), que está representado na Figura 24. Neste ensaio, uma tensão constante (0,04 MPa) é aplicada sobre um corpo cilíndrico que está situado dentro de um forno. Conforme a temperatura do forno aumenta, registra-se a variação dimensional linear sofrida pelo corpo até que este tenha deformado 0,5 % de seu

comprimento máximo. A esta temperatura dá-se o nome de $T_{0.5}$, que indica a temperatura máxima de utilização do material, ou seja, quanto maior este valor, mais refratário é o sistema avaliado.



Figura 24: Representação de um equipamento RUL/CIC 421 fabricado pela empresa Netzsch.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Investigação da redução da temperatura de aumento de resistência mecânica (T_s) em amostras contendo diferentes fontes de Ca^{2+}

Primeiramente, com o intuito de investigar a hipótese da formação de uma fase hidratada com estrutura do tipo hidrocalumita nos sistemas contendo alumina e $CaCO_3$ ou $Ca(OH)_2$ como fontes de Ca^{2+} (ver discussão apresentada na seção 4.2.2.2), procedeu-se à caracterização por DRIFT de amostras previamente preparadas como descrito na seção 5.1 desta dissertação. O espectro da amostra produzida, das matérias primas isoladas e o espectro da hidrocalumita reportado na literatura [116,117] são apresentados na Figura 25 (a) e Figura 25 (b), para as composições contendo $CaCO_3$ e $Ca(OH)_2$, respectivamente.

Nos espectros de absorção reportados na Figura 25 (a) e Figura 25 (b), pode-se visualizar a presença de dois picos contíguos na região de 2360 cm^{-1} – 2340 cm^{-1} . Estes são característicos da presença de $C=O$ e indicam a presença de moléculas de CO_2 na atmosfera da análise. Adicionalmente, comparando os espectros das amostras produzidas com $CaCO_3$, com $Ca(OH)_2$ e o da hidrocalumita, percebe-se que em todas há a presença de duas bandas próximas: uma ao redor de 3640 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento das moléculas de água adsorvidas na superfície das lamelas; e outra ao redor de 3485 cm^{-1} , relacionada à vibração de estiramento da ligação $-OH$ nas camadas do tipo portlandita da hidrocalumita [116,139].

Ainda comparando estes espectros, são identificados picos próximos a 1640 cm^{-1} (correspondente às vibrações de flexão das ligações $H-O-H$ das moléculas de água), a 1445 cm^{-1} (relacionado ao CO_2 eletrostaticamente adsorvido na superfície da hidrocalumita), a 533 cm^{-1} e a 428 cm^{-1} (correspondente à vibração de estiramento das ligações $Ca-OH$, $Ca-O-Ca$ e $O-Ca-O$). No entanto, não se detectou em ambas as amostras produzidas neste trabalho o pico a 789 cm^{-1} , associado à vibração da ligação de alguns metais ao grupo OH [116,139].

Os demais picos detectados nas amostras e ausentes no espectro padrão da hidrocalumita são explicados pela presença residual das matérias-primas empregadas no processamento das composições, onde houve mistura de CaCO_3 ou Ca(OH)_2 e α -alumina. Estas evidências corroboram a hipótese de formação de uma fase hidratada do tipo hidrocalumita durante o processamento de espumas macroporosas a base de alumina que contenham tanto CaCO_3 como Ca(OH)_2 em sua formulação. Adicionalmente, é de se esperar que o uso de CaO calcinado também leve à formação da fase hidratada no processamento das espumas, uma vez que tal óxido reage rapidamente quando em contato com água, hidratando e formando Ca(OH)_2 .

Além do uso de DRIFT, utilizou-se difração de raios X para avaliar a hipótese inicial de formação de uma fase hidratada do tipo hidrocalumita durante o processamento das amostras. Como mencionado anteriormente, devido à dificuldade de se identificar tal fase por DRX, realizou-se a análise nas amostras estequiometricamente preparadas após estas passarem por tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Os difratogramas obtidos podem ser vistos na Figura 26.

A partir da análise dos dados apresentados na Figura 26, podemos perceber que tanto para a composição contendo CaCO_3 , quanto para a contendo Ca(OH)_2 , houve a formação da fase maienita (C_{12}A_7) após a queima a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Em sistemas contendo apenas CaO e Al_2O_3 a formação de maienita é esperada apenas acima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, no entanto, fases do tipo hidrocalumita se decompõem formando CaO e C_{12}A_7 em temperaturas entre $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$. Desta feita, a formação de maienita após a queima a $700\text{ }^\circ\text{C}$ é um indicativo da presença de hidrocalumita nas composições à verde, o que corrobora as conclusões da análise feita por DRIFT.

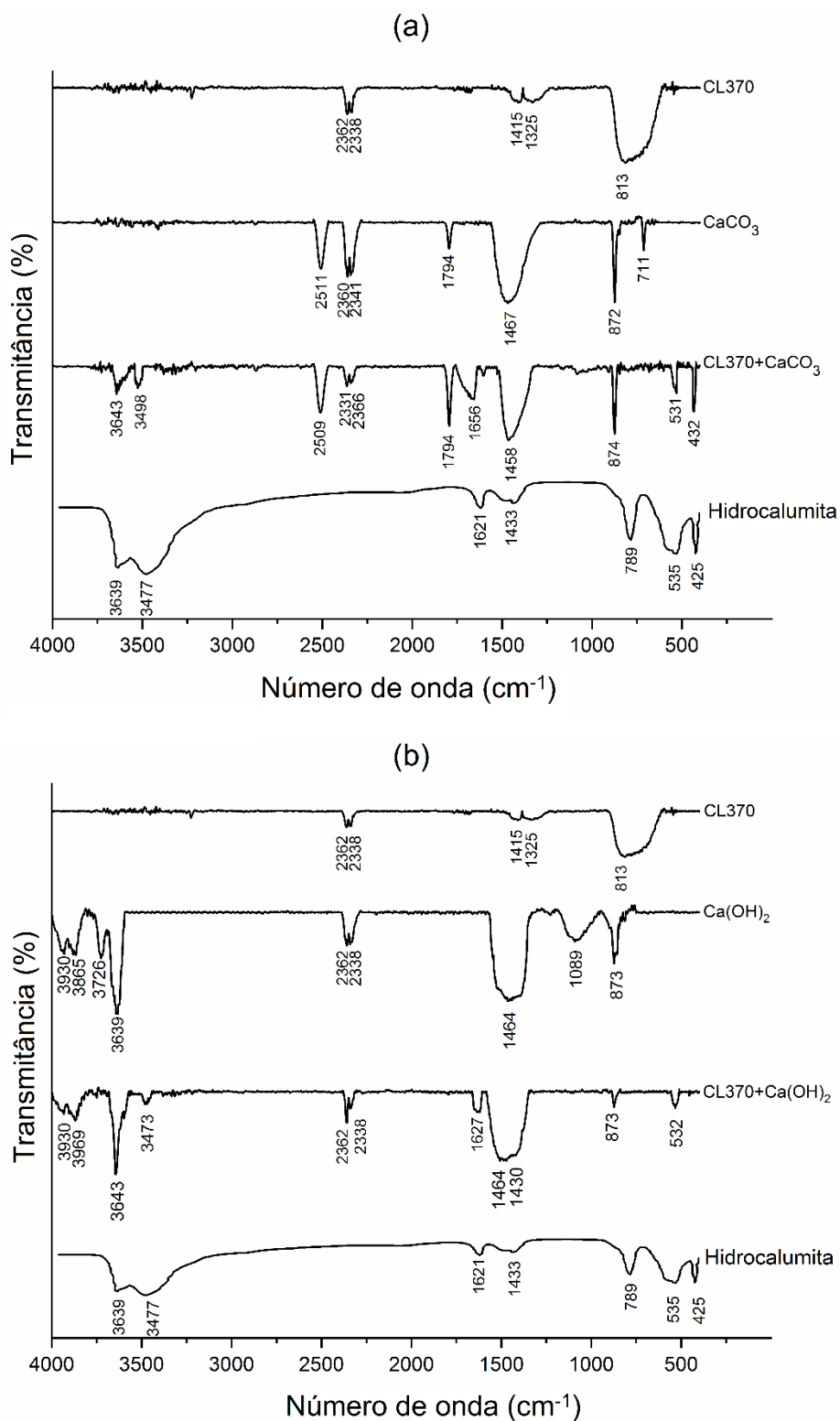


Figura 25: Espectro infravermelho de (a) CL370, CaCO_3 e da amostra produzida pela combinação de ambas; e (b) CL370, Ca(OH)_2 e a combinação de ambas. As imagens também trazem o espectro da hidrocalumita reportado na literatura.

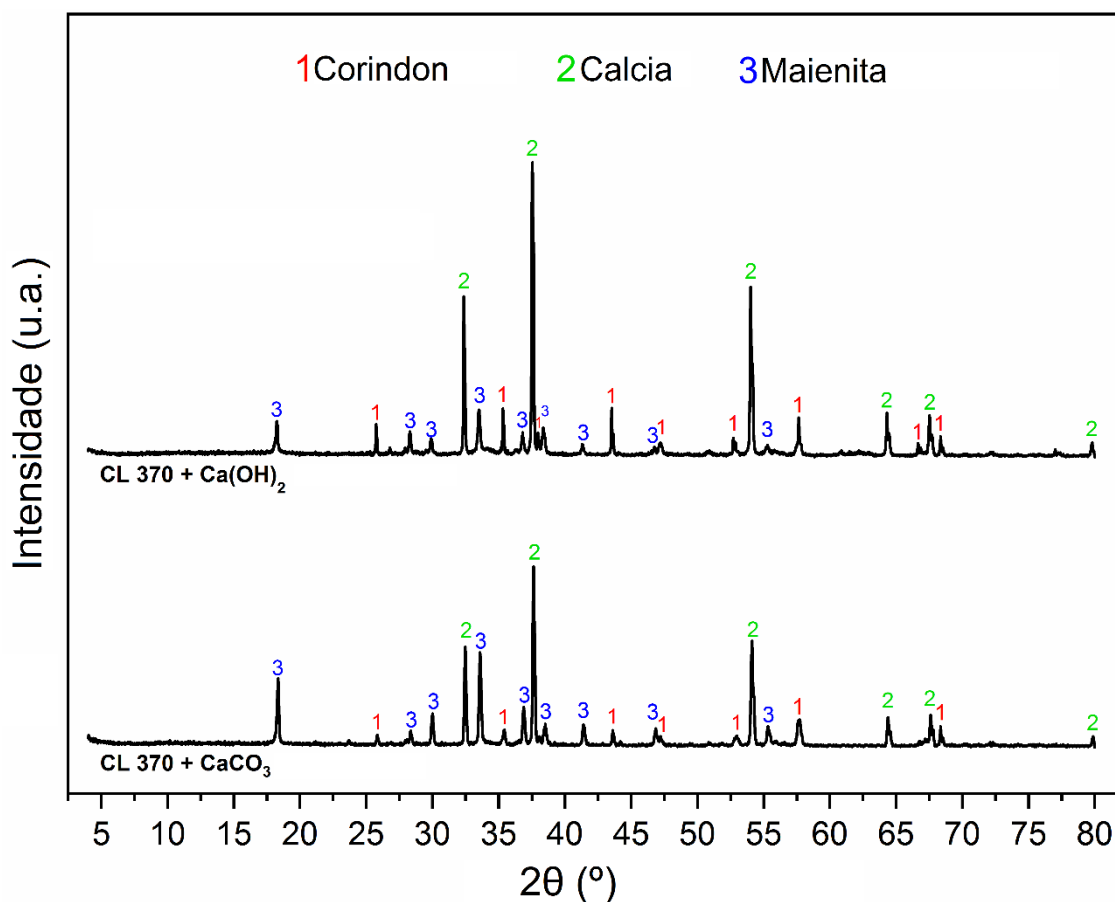


Figura 26: Difratoograma de raios X das amostras contendo CL370 e CaCO₃ ou Ca(OH)₂, após tratamento térmico a 700 °C por 2 h. Corindon (Al₂O₃), Calcia (CaO) e Maienita (Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ou C₁₂A₇).

Apresentadas as evidências da formação de uma fase do tipo hidrocalumita durante o processamento de composições contendo CaCO₃ ou Ca(OH)₂ na presença de alumina, buscou-se verificar se o mesmo efeito gerado pelo uso de CaCO₃ no módulo elástico em função da temperatura de concretos refratários, como reportado por Luz *et al.* [22], seria visto em refratários macroporosos. Para isso, monitorou-se o módulo elástico de Young *in situ* de formulações variando a relação CaCO₃/CAC (A S71; A S71/CaCO₃ e A CaCO₃/S71) e de uma formulação de referência (REF) na qual não havia fontes de Ca²⁺. As curvas de módulo elástico em função da temperatura são apresentadas na Figura 27.

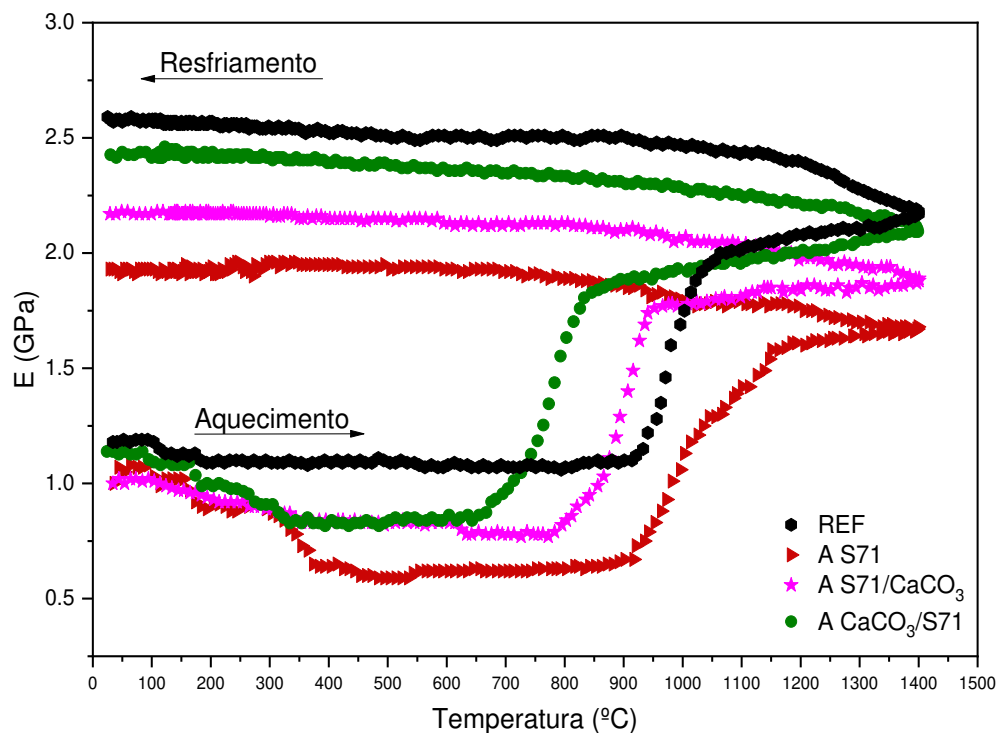


Figura 27: $E_{in situ}$ de espumas macroporosas contendo diferentes frações de $CaCO_3$ em relação a quantidade total das fontes de cálcio, em massa. Para as composições REF e A S71, esta fração foi igual a 0; para a composição A S71/ $CaCO_3$, esta fração foi de 0,12; e para a composição A $CaCO_3$ /S71 foi de 0,67.

Primeiramente, pode-se ver que tanto a formulação A S71 quanto a REF apresentaram temperatura de início do aumento do módulo elástico (T_S) semelhantes (~ 950 °C), assim, é possível concluir que a presença de CAC não trouxe benefícios à antecipação da temperatura de início deste processo. No entanto, para as formulações contendo $CaCO_3$, vê-se uma clara correlação entre o uso deste e a redução de T_S (~ 780 °C para A S71/ $CaCO_3$ e ~ 650 °C para A $CaCO_3$ /S71), evidenciando uma concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e os reportados por Luz *et al.* para concretos refratários [22].

Este comportamento pode ser atribuído a formação de uma fase do tipo hidrocalumita durante o processamento destas formulações, corroborando a

hipótese apresentada levantada nesta dissertação. As fases formadas no processo de hidratação do CAC são bem estabelecidas, não incluindo a formação de hidrocalumita [140–144], o mesmo pode ser dito do ligante Alpha-bond, constituído majoritariamente de ρ - Al_2O_3 . Em contrapartida, a análise de DRIFT e de DRX, mostradas na Figura 25 e Figura 26, respectivamente, apresentam evidências da formação de hidrocalumita nos sistemas contendo CaCO_3 .

Outra constatação relevante é de que, apesar de todas as formulações apresentarem um valor de módulo elástico inicial muito próximo, a maior relação CaCO_3/CAC resultou em módulo elástico pós-queima superior. Isto provavelmente se deve às diferenças na microestrutura gerada pelo acréscimo na concentração relativa de CaCO_3 , uma vez que este tende a gerar a formação de CA_6 com maior razão de aspecto [21,145]. Por sua vez, no caso da formulação REF, seu alto módulo elástico pós-queima se deve à maior densificação sofrida por este material durante a sinterização, resultando em uma amostra menos porosa.

Outro comportamento que chama atenção é o fato de não ser possível perceber quedas do módulo elástico nas formulações que contém CaCO_3 próximo à temperatura de decomposição deste componente, o que era esperado pois – como visto por DRIFT – nem todo CaCO_3 reagirá formando hidrocalumita. Acredita-se que isto ocorra, pois, a temperatura de decomposição do CaCO_3 coincide com a de grande aumento de E nestas composições (aproximadamente 800 °C). Com isso, o efeito da queda de E devido a decomposição do CaCO_3 fica pouco evidente nesta análise.

Para avançar no entendimento de como a formação de uma fase do tipo hidrocalumita geraria os efeitos no E *in situ* reportados até agora, procedeu-se a análise da resistência mecânica à compressão e da retração de queima da formulação A $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ queimada a 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C, sempre com taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} e tempo de patamar de 5 horas. A formulação A $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ foi a escolhida para esta análise pois apresentou

menor T_s dentre composições testadas até o momento. Os resultados coletados podem ser vistos na Figura 28.

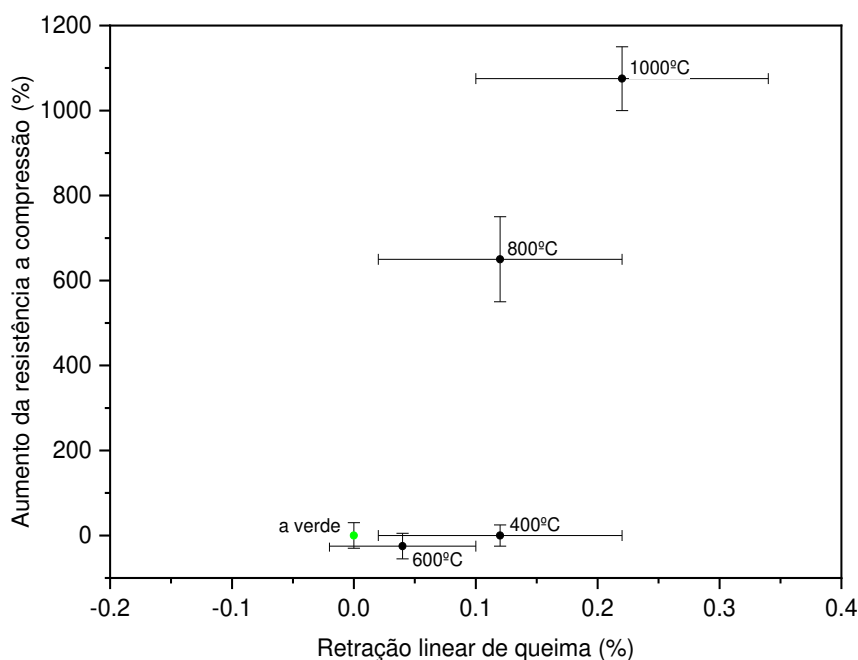


Figura 28: Resistência à compressão e retração linear de queima para a composição A $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ queimada em diferentes temperaturas. A amostra a verde apresentava resistência a compressão de $0,51 \pm 0,04$ MPa e porosidade total de 83 ± 2 %.

Na Figura 28, vê-se que a queima entre 400 °C e 600 °C não resultou em alteração significativa da resistência mecânica dos corpos, que permaneceram com os mesmos valores das amostras à verde. Já para aquelas queimadas a 800 °C e 1000 °C, vê-se um aumento da resistência mecânica que chega a mais de 1000 % comparado à resistência dos corpos de referência.

Além disso, é possível perceber que, para todas as temperaturas de queima, a retração linear se manteve próxima a zero, o que indica que o mecanismo gerador do aumento da resistência mecânica não promove a

densificação antecipada do material, que após ser queimado a 1600 °C por 5 h apresenta retração de aproximadamente 7 %.

Assim, apesar de outras caracterizações e análises serem necessárias para se determinar exatamente como a presença de hidrocalumita afeta o E do material em temperaturas na faixa de 600 °C a 800 °C, acredita-se que tal mecanismo se deva à sua formação na interface entre as partículas durante o processamento do material. Como mencionado anteriormente, ao redor de 600 °C a hidrocalumita se decompõe, originando CaO e $C_{12}A_7$ [116]. Este último, além de apresentar nano porosidade intrínseca, sofre uma transformação de fase próximo à 650 °C, que o torna ainda mais reativo [146,147]. Assim, acredita-se que este $C_{12}A_7$ altamente reativo gerado na interface entre as partículas cerâmicas pode reagir, originando ligações entre elas. Desse modo, este efeito é macroscopicamente percebido como um aumento na resistência mecânica do material, mesmo antes do início do processo de sinterização.

Estes resultados, somados aos apresentados na Figura 27, levantam outro questionamento: se o aumento da resistência mecânica em temperaturas menores promovido pelo $CaCO_3$ não leva à sinterização propriamente dita, por que não é observado outro aumento acelerado de E em temperaturas acima de 1000 °C, faixa em que a sinterização do material ocorrerá?

Apesar de a resposta para esta pergunta exigir ensaios e caracterizações mais aprofundados, supõe-se que as ligações geradas pelas fases de alta reatividade, formadas durante a calcinação da hidrocalumita, promovem um reforço na microestrutura do material que chega próximo àquele alcançado durante a formação de ligações primárias na sinterização. Desse modo, nas curvas de E *in situ* não é visto um aumento abrupto na resistência mecânica do material acima de 1000 °C, mas sim um aumento mais suave e constante.

Após ser validado o efeito do uso de $CaCO_3$ no módulo elástico durante a queima (reportado por Luz *et al.* [22]) para sistemas porosos, utilizou-se o mecanismo proposto – que associa este fenômeno à formação de fases do tipo hidrocalumita – e os dados de DRIFT e DRX – apresentados na Figura 25 e na

Figura 26, respectivamente – para propor que o uso de Ca(OH)_2 , em substituição ao CaCO_3 , geraria resultados análogos ao E *in situ*. Além disso, é esperado que o uso de CaO calcinado também seja capaz de gerar tal efeito, uma vez que em meio aquoso este se hidrata rapidamente formando Ca(OH)_2 .

Para avaliar tais suposições, realizou-se a caracterização de E *in situ* em amostras contendo como fontes de Ca^{2+} o hidróxido de cálcio [Ca(OH)_2] e o óxido de cálcio calcinado (CaO). Para tanto, investigou-se as formulações A $\text{Ca(OH)}_2/\text{S71}$ e A CaO . Os dados de E *in situ* obtidos podem ser vistos na Figura 29, onde também são apresentadas as curvas referentes às formulações A S71 e A $\text{CaCO}_3/\text{S71}$, para servirem como referências.

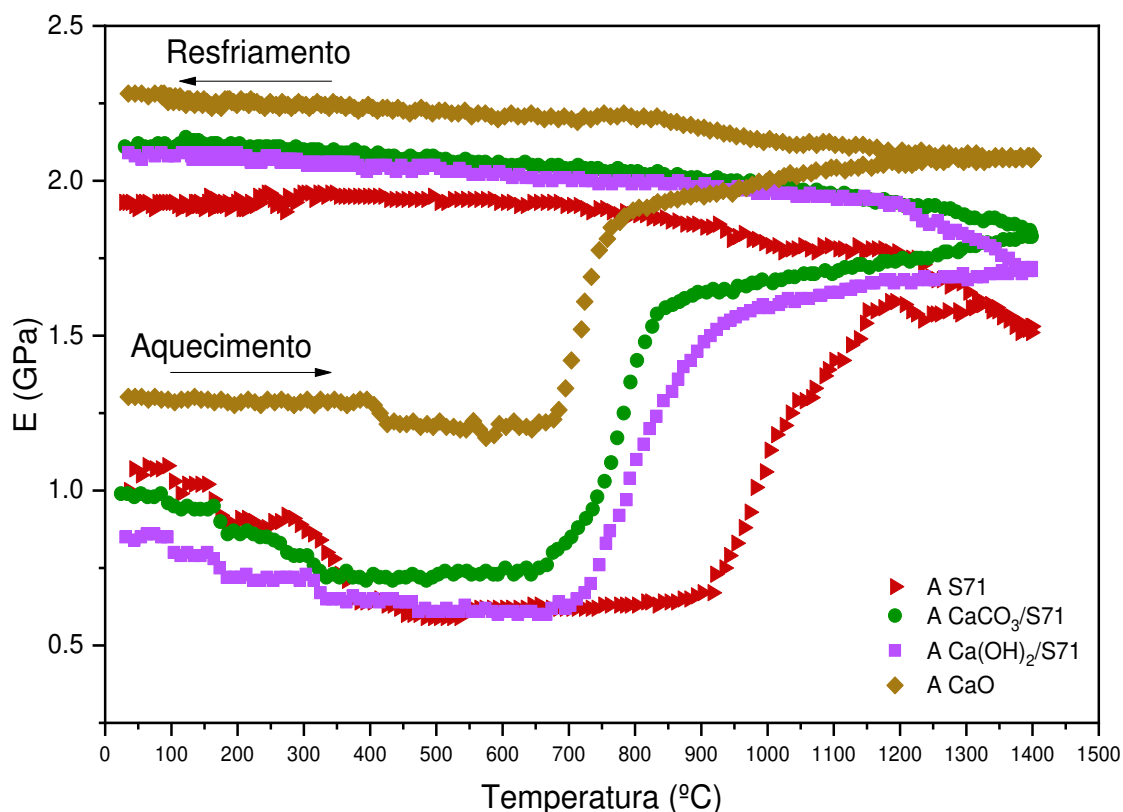


Figura 29: E_{in situ} de espumas macroporosas contendo diferentes fontes de Ca^{2+} .

Para as formulações que continham CaCO_3 , Ca(OH)_2 ou CaO como fonte de Ca^{2+} , percebeu-se que o aumento de E ocorreu em temperaturas menores que aquele visto para a formulação A S71. Além disso, para essas formulações,

o início do aumento de E ocorreu à mesma temperatura (~ 700 °C), o que mais uma vez reforça a hipótese de que a formação de hidrocalumita durante o processamento está ligada ao efeito visto na medida do E *in situ*.

Comparando a resistência mecânica antes e após o tratamento térmico de todas as formulações, viu-se que aquelas contendo CaCO_3 , Ca(OH)_2 ou CaO apresentaram ganho de E superior que a formulação A S71. Este efeito pode estar relacionado novamente com a morfologia das fases formadas durante a queima do material, uma vez que fontes de Ca^{2+} não-óxidos tendem a resultar em aparecimento de CA_6 com maior razão de aspecto [21,145]. Adicionalmente, a queda no módulo elástico visto na faixa entre 400 °C e 500 °C para as formulações A $\text{Ca(OH)}_2/\text{S71}$ e A CaO está associada à decomposição do Ca(OH)_2 , que no primeiro caso foi adicionado à composição e, no segundo, formado pela hidratação do CaO .

Além disso, aponta-se que, nas formulações em que o aumento de E ocorre próximo a 700 °C, não se observou um novo aumento abrupto do módulo elástico quando a temperatura excede 1000 °C (temperatura na qual espera-se o início da sinterização do material). Embora este fenômeno, que também pôde ser visto em refratários densos [22], não tenha sido alvo de extensa investigação neste artigo, possíveis causas de tal efeito foram discutidas anteriormente.

Portanto, este comportamento de E em função da temperatura corrobora a hipótese de que, assim como o CaCO_3 , o CaO e o Ca(OH)_2 também são capazes de formar fases do tipo hidrocalumita durante o processamento, e a presença desta fase nas microestruturas dos corpos à verde está relacionada ao aumento de E em temperaturas menores (menor T_s).

Estes resultados de aumento de E em temperaturas inferiores para materiais cerâmicos macroporosos contendo CaCO_3 , Ca(OH)_2 ou CaO são de grande interesse tecnológico pois caminham no sentido de (i) possibilitar que isolantes macroporosos a base de alumina possam ser termicamente tratados previamente a uma temperatura mais baixa (próximo a 1000 °C) para permitir seu transporte e instalação, finalizando sua queima *in situ*; (ii) viabilizar que este

material possa ser queimado em temperaturas inferiores para utilização em processos que demandem menor solitação térmica, como é o caso do refino de alumínio por exemplo e; (iii) permitir o desenvolvimento de materiais isolantes capazes de serem sinterizados *in situ*, economizando grande parte da energia empregada em sua produção.

Outra grande vantagem tecnológica que deve ser ressaltada é a redução do gasto energético gerada pela substituição de parte do cimento de aluminato de cálcio (CAC) por CaCO_3 , Ca(OH)_2 ou CaO . O processo de produção do CAC envolve o uso de fontes de Ca^{2+} e Al^{3+} [tipicamente Al(OH)_3 e CaCO_3] que passam por tratamento térmico em temperatura próxima a $1550\text{ }^\circ\text{C}$, o que resulta em um alto gasto energético [148]. Por sua vez, o CaCO_3 é obtido na natureza, sendo necessário apenas purificá-lo e moê-lo; o CaO é produzido pela calcinação do CaCO_3 feita em temperaturas entre $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [149]; e o Ca(OH)_2 é obtido pela hidratação do CaO calcinado.

Por fim, com o intuito de caracterizar as diferentes formulações após a queima em alta temperatura, avaliou-se a composição mineralógica destas após queima a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. Para tanto, procedeu-se à técnica de difração de raios X com refinamento de Rietveld. Os difratogramas obtidos, bem como os resultados quantitativos são apresentados na Figura 30 e na Tabela 5, respectivamente. A partir desta caracterização, confirmou-se que em todas as formulações a porcentagem de CA_6 projetada foi obtida após o tratamento térmico supramencionado, o que atesta a capacidade das fontes de Ca^{2+} utilizadas [CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO calcinado e CAC] de formarem CA_6 quando queimadas a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas.

A quantidade de CA_6 formado é um dado importante pois este é um composto de interesse para refratários isolantes por apresentar baixa condutividade térmica, alta resistência ao choque térmico e expansão volumétrica elevada quando obtido a partir dos óxidos formadores [145]. Além disso, as fases formadas indicam que, a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, um possível equilíbrio termodinâmico tenha sido atingido, o que traz maior estabilidade destes materiais durante o uso.

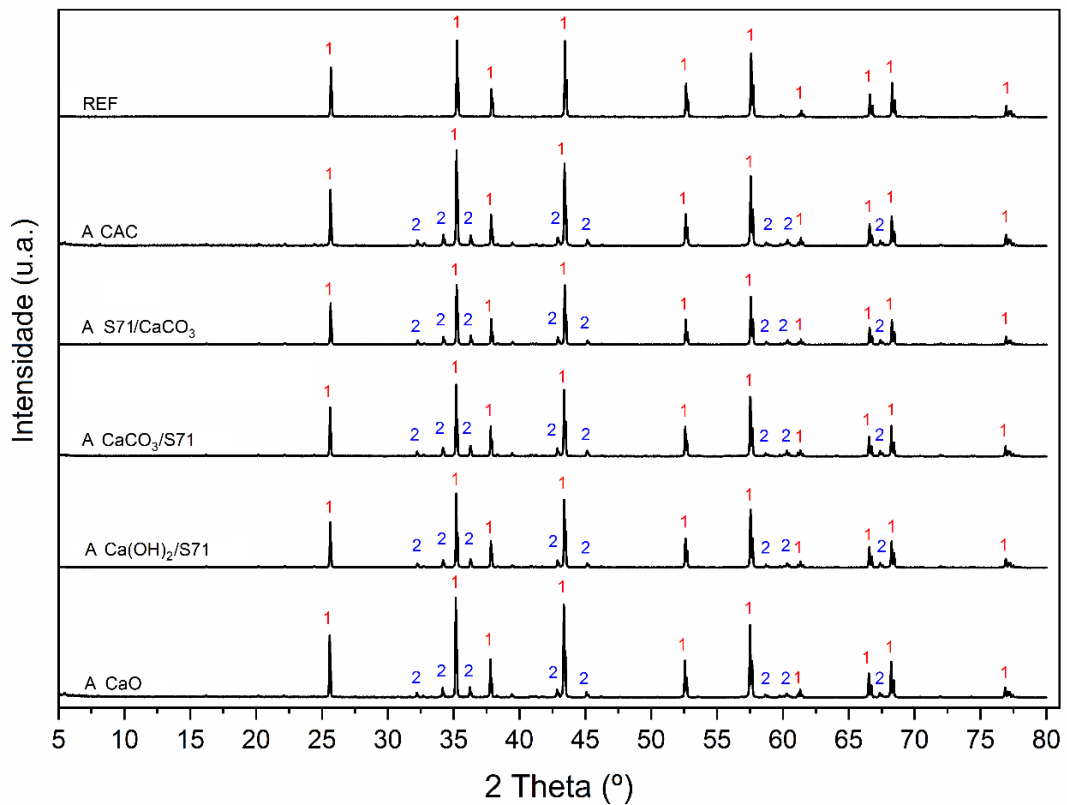


Figura 30: Difratoogramas de raios X das espumas cerâmicas após tratamento térmico à 1600 °C por 5 h. Os picos assinalados com **1** são referentes à fase coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), enquanto **2** refere-se à fase hibonita (Ca_6).

Tabela 5: Análise mineralógica quantitativa por refinamento de Rietveld de amostras contendo diferentes fontes de Ca^{2+} .

Formulação	Concentração de coríndon (%-p)	Concentração de hibonita (%-p)
REF	100	0
A S71	80,34	19,66
A S71/CaCO ₃	78,52	21,48
A CaCO ₃ /S71	79,61	20,39
A Ca(OH) ₂ /S71	80,29	19,71
A CaO	80,44	19,56

Entretanto, apesar de o uso de CaCO_3 , Ca(OH)_2 e CaO resultarem em comportamentos semelhantes tanto em relação ao E *in situ* quanto à composição mineralógica pós queima, o uso destas diferentes fontes de Ca^{2+} gera alterações nas propriedades físicas e no processamento dos isolantes macroporosos à base de alumina fabricados pelo método da espumação direta, como na morfologia do CA_6 formado, resistência mecânica, condutividade térmica, retração de queima, porosidade e distribuição de tamanhos de poros. Estes e outros aspectos são avaliados a seguir.

6.2 Efeito de diferentes fontes de Ca^{2+} nas propriedades físicas de isolantes térmicos macroporosos a base de alumina.

Visando avaliar os efeitos que o uso de diferentes fontes de Ca^{2+} geram nas propriedades físicas de isolantes macroporosos a base de alumina, as formulações REF, A S71, A CaCl_2 , A $\text{CaCO}_3/\text{S71}$, A $\text{Ca(OH)}_2/\text{S71}$ e A CaO foram inicialmente caracterizadas quanto a sua retração linear após a queima e porosidade total (a verde e pós-queima). Os resultados são apresentados na Figura 31. Pode-se observar que todas as formulações apresentaram porosidade total a verde acima de 75 %, o que evidencia a efetividade do processo de espumação direta com uso de surfactantes orgânicos para a produção de refratários macroporosos de alta porosidade. Após o tratamento térmico, há uma clara tendência de diminuição da porosidade total das amostras. Este fenômeno é esperado e se deve ao fato de, durante o processo de sinterização, ocorrer a densificação do material, acompanhado pelo fechamento e/ou extinção parcial de poros. Apenas para a composição A CaO esta tendência não pôde ser vista tão claramente, no entanto, se forem levadas em consideração as incertezas relativas à medida, é possível que também nesta composição a porosidade total pós-queima tenha se reduzido.

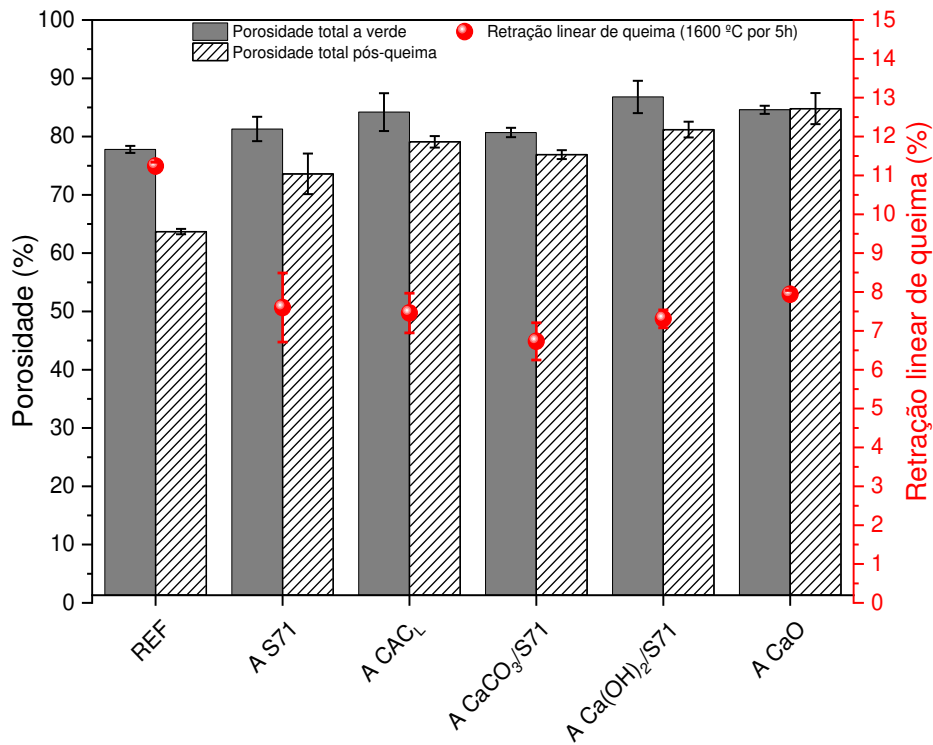


Figura 31: Retração linear e porosidade total de amostras contendo diferentes fontes de Ca^{2+} a verde e pós-queima.

Contudo, a porosidade total pós-queima de todas as composições contendo Ca^{2+} ficou acima de 75 %, enquanto na composição REF (sem fontes de Ca^{2+}) este valor ficou abaixo de 65 %. Esta redução acentuada na porosidade total de REF pode ser explicada por sua maior retração linear (próxima a 12 %) comparada com as outras composições (que variaram entre 6,5 % e 8 %). A menor retração de queima apresentada pelas composições contendo fontes de Ca^{2+} deve-se à formação de CA_6 após o tratamento térmico a 1600 °C por 5h. Adicionalmente, como os valores de retração de queima para estas composições não foram estatisticamente distintos, é possível supor que a formação de CA_6 tenha sido equivalente em todas elas, em concordância com os resultados apresentados na Tabela 5 e discutidos na seção anterior.

Outra característica importante para os isolantes macroporosos é sua distribuição de tamanho de poros, afetando tanto sua resistência mecânica

quanto sua condutividade térmica em altas temperaturas [13,150,151]. Quanto a esta última propriedade, estudos computacionais revelaram que a faixa de diâmetro de poros ótima para interagir e espalhar a radiação térmica emitida por corpos submetidos a temperaturas entre 1000 °C e 200 0°C é de 3 µm a 0,5 µm [13] (vide seção 3.4). Assim, a distribuição de tamanho de poros das composições anteriormente mencionadas foi avaliada e pode ser vista na Figura 32. Inicialmente, sobressai-se o fato de em todas não haver uma fração significativa de poros com diâmetro dentro da faixa ideal, o que evidencia que as condições de processamento utilizadas não foram capazes de produzir e/ou estabilizar bolhas de tal tamanho [83]. A utilização de equipamentos mais eficientes na geração e redução do tamanho de bolhas – como o desenvolvido por Salvini *et al.* [134] – ou a troca do sistema estabilizador de bolhas – por proteínas ou partículas funcionalizadas, como nos sistemas propostos por Santos Junior *et al.* [152] – seriam alternativas para aumentar a fração de poros entre 0,5 µm a 3µm.

A composição A Ca(OH)₂/S71 apresentou a distribuição de tamanho de poros mais estreita e com menores valores, o que pode ser atribuído a um comportamento pseudoplástico visualmente percebido na suspensão de alumina contendo hidróxido de cálcio, retardando assim os fenômenos de envelhecimento que a espuma cerâmica tende a sofrer antes da cura [153]. Este comportamento pode ser explicado pela geometria em forma de placas das partículas de Ca(OH)₂, que impactam na reologia do sistema dificultando o fluxo da suspensão [154]. A composição A CaO apresentou a segunda distribuição mais estreita de poros, o que novamente pode ser atribuído à reologia do sistema. A acelerada cinética de hidratação do CaO faz com que este reaja rapidamente com a água da espuma [155], agindo como um ligante hidráulico de pega rápida e, assim, reduzindo o tempo em que os fenômenos de envelhecimento podem atuar.

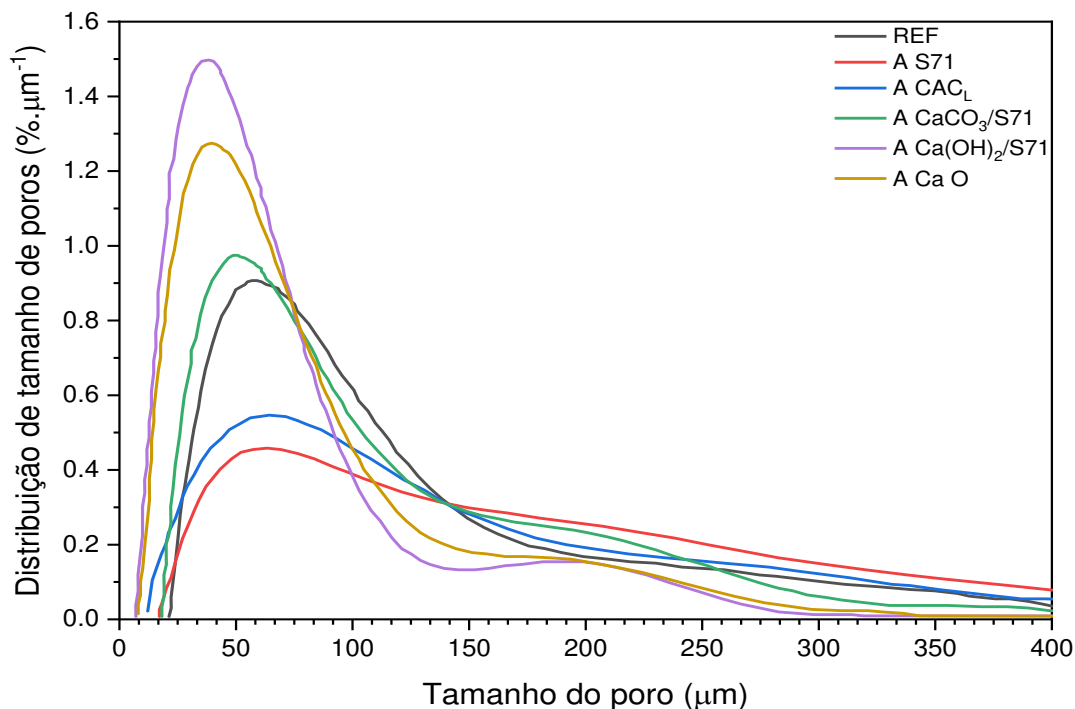


Figura 32: Distribuição de tamanho de poros das composições da família "A".

A composição A CaCO₃/S71 mostrou distribuição de tamanho de poros equivalente à da composição de referência (REF), indicando que as fontes de Ca²⁺ utilizadas nesta composição tiveram pouco efeito sobre a distribuição de tamanho de poros. Por outro lado, aquelas contendo CAC, tanto em pó (A S71), quanto na forma suspensão aquosa estável (CAC_L), apresentaram distribuição de tamanho de poros bem mais larga e com valor médio de poros superior. Em ambos os casos, a adição de CAC provocou a desestabilização parcial da espuma, fazendo com que os fenômenos de envelhecimento fossem acentuados e, assim, que a distribuição de poros fosse mais larga e com valor médio maior.

Adicionalmente, as formulações foram avaliadas quanto à sua resistência mecânica à compressão a verde e após tratamento térmico à 1600 °C por 5 h. Os resultados podem ser vistos na Tabela 6. A composição REF foi a que apresentou maior valor de resistência mecânica a verde e pós queima. Tais resultados evidenciam a efetividade do uso de alumina hidratável como ligante hidráulico antes da queima, enquanto o maior valor pós-queima é atribuído a

menor porosidade de REF em relação às outras composições que, como exposto anteriormente, ocorreu pela grande densificação sofrida por esta composição durante a sinterização.

Tabela 6: Resistência a compressão pós-queima e a verde de amostras contendo diferentes fontes de Ca^{2+} .

Formulação	Resistência a compressão a verde (MPa)	Resistência a compressão pós-queima (MPa)
REF	$0,95 \pm 0,03$	62 ± 2
A S71	$0,065 \pm 0,006$	$2,2 \pm 0,2$
A CAC_L	$0,75 \pm 0,04$	$4,7 \pm 0,5$
A CaCO₃/S71	$0,51 \pm 0,04$	$7,4 \pm 0,4$
A Ca(OH)₂/S71	$0,060 \pm 0,004$	$4,2 \pm 0,4$
A CaO	$0,096 \pm 0,007$	$4,2 \pm 0,5$

Com relação à resistência mecânica das formulações contendo fontes de Ca^{2+} , a composição A S71 apresentou um dos menores valores a verde, enquanto a A CAC_L se destacou com o segundo maior entre as composições analisadas. Estes resultados evidenciam a grande vantagem do uso de CAC na forma de suspensão aquosa: possibilitar uma melhor homogeneização no material e, com isso, promover um reforço mecânico mais eficiente após a cura [156].

As composições A Ca(OH)₂/S71 e A CaO apresentaram resistência mecânica a verde equivalentes à de A S71, entretanto, para a composição A CaCO₃/S71 o valor obtido foi próximo ao de A CAC_L. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito dispersante que o carbonato de cálcio pode desempenhar para o cimento [157]. Assim, novamente há indícios de que a boa dispersão do CAC tem papel relevante na resistência mecânica apresentada pelas amostras a verde.

Enquanto a resistência mecânica a verde tende a ser mais influenciada pela efetividade do agente ligante empregado, após a queima, esta propriedade depende principalmente das fases presentes e como estas se organizam espacialmente, ou seja, a microestrutura do material. A respeito da resistência à compressão após a queima das amostras contendo CAC, destaca-se que a formulação A S71 apresentou o menor valor, sendo seguida por A CaO, A $\text{Ca(OH)}_2/\text{S71}$ e A CACL – com valores equivalentes e intermediários –, e A $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ – com valor superior. Esta sequência pode ser explicada pela formação da fase CA_6 na forma acicular, que dada sua geometria tende a resultar em materiais com resistência mecânica superior [19,120]. Assim, para a composição A S71 teria ocorrido a formação de CA_6 com menor razão de aspecto, enquanto nas outras teria havido a formação de grãos de CA_6 mais alongados. De fato, a literatura reporta que o uso de fontes de Ca^{2+} não-óxidos favorecem a formação de CA_6 com maior razão de aspecto [21,120] – como já mencionado anteriormente.

Visando avaliar o efeito das diferentes fontes de Ca^{2+} no desenvolvimento de resistência mecânica do material durante a sinterização, o módulo elástico de Young em função da temperatura de queima foi caracterizado para todas as formulações supracitadas e os resultados são apresentados na Figura 33. Primeiramente, observa-se que as composições apresentaram módulo elástico a verde na faixa entre 0,85 GPa e 1,3 GPa, sendo que em todas houve queda neste valor durante o aquecimento até 500 °C. Esta queda está diretamente relacionada à decomposição de fases hidroxiladas, tais como a bohemita [Al(OH)_3] para a composição REF, a portlandita [Ca(OH)_2] para as composições A $\text{Ca(OH)}_2/\text{S71}$ e A CaO, e os hidratos formados pelo cimento no caso das demais. No entanto, o que se sobressai entre os dados apresentados é o efeito que algumas fontes de Ca^{2+} promoveram na temperatura de início do aumento da resistência mecânica durante a queima (T_s). Para a composição REF, A S71 e CACL, T_s ficou entre 900 °C e 915 °C. Em contrapartida, para aquelas composições que possuíam fontes de Ca^{2+} além do cimento, este valor foi reduzido para temperaturas entre 685 °C e 700 °C. Estes resultados permitem inferir que o uso de cimento de aluminato de cálcio, seja na forma seca ou em

suspensão aquosa estável, não trouxe benefícios quanto à redução desta temperatura de início de aumento da resistência mecânica. Em contrapartida, carbonato, hidróxido e óxido de cálcio foram capazes de reduzir tal temperatura a valores próximos à 700 °C, como explorado mais extensamente na seção anterior (seção 6.1). Tais resultados estão de acordo com os recentemente publicados por Consoni *et al.* para sistemas refratários densos à base de alumina [158].

Vale novamente salientar que este aumento de E em temperaturas inferiores é de grande interesse tecnológico pois pode vir a possibilitar que isolantes macroporosos sejam transportados e instalados após um tratamento térmico em menor temperatura (~ 1000 °C), finalizando sua queima *in situ*. Outra possibilidade que este fenômeno suscita é a utilização de isolantes macroporosos refratários queimados em temperaturas inferiores para aplicações onde haja menor sollicitação térmica (*e.g.* refino de alumínio metálico). Em ambos os casos, gerar-se-ia grande economia de energia – e, com isso, de recursos naturais – na produção deste tipo de material. Adicionalmente, a substituição de parte do CAC por CaCO_3 , Ca(OH)_2 ou CaO (como em A $\text{CaCO}_3/\text{S71}$, A $\text{Ca(OH)}_2/\text{S71}$ e A CaO) também tende a reduzir o aporte energético necessário na fabricação do isolante refratário à medida que a produção de CAC demanda mais energia que a dessas outras fontes de Ca^{2+} .

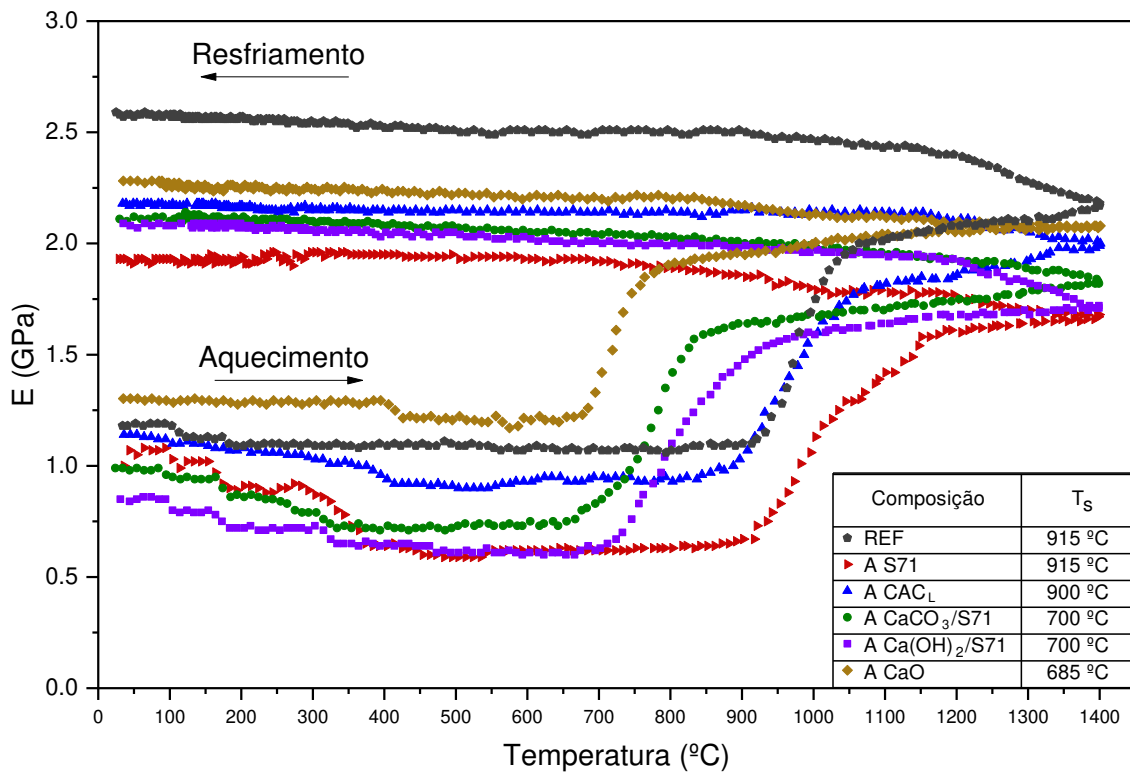


Figura 33: $E_{in\ situ}$ de amostras contendo diferentes fontes de Ca^{2+} , e os valores de temperatura de início do aumento do módulo de Young (T_s).

Os resultados apresentados até o momento evidenciam que as composições contendo $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ e CaO foram mais promissoras que as contendo apenas CAC ou sem fontes de Ca^{2+} . Tais composições apresentaram maior porosidade total (pré- e pós-queima), menor retração de queima, distribuição de tamanho de poros mais estreita e com valor de tamanho médio (D_{50}) menor, resistência mecânica (a verde e pós-queima) comparável àquelas apresentadas pelas composições contendo apenas CAC e, por fim, uma temperatura de início de desenvolvimento de resistência mecânica (T_s) consideravelmente menor. Desse modo, visando superar alguns dos desafios previamente mencionados (como a redução da retração de queima, da condutividade térmica do material e da energia necessária para fabricá-lo), formulações contendo maiores concentrações de Ca^{2+} provenientes destas três fontes [$CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ e CaO] foram produzidas e algumas de suas propriedades foram avaliadas.

6.3 Efeitos da concentração de Ca^{2+} em isolantes térmicos macroporosos a base de alumina.

A Figura 34 apresenta valores de retração linear e porosidade total antes e após o tratamento térmico das amostras. É possível perceber que o processamento utilizado neste trabalho permitiu a utilização de grandes quantidades de CaCO_3 sem alterar significativamente a porosidade total do material macroporoso. Por outro lado, o uso de Ca(OH)_2 e CaO só foi bem tolerado até quantidades suficientes para formar 80 % de CA_6 (prefixo “C”) pois, acima deste valor, a porosidade das espumas macroporosas ficou muito reduzida, tornando-as ineficientes para utilização como isolante térmico. Assim, pelo método utilizado neste trabalho (e descrito na seção 5.3.) não foi possível produzir composições projetadas para formar 100 % de CA_6 (prefixo “D”) utilizando-se Ca(OH)_2 ou CaO como fontes de Ca^{2+} . Acredita-se que este fenômeno se deva ao expressivo aumento da viscosidade do sistema quando da adição destas duas matérias-primas, causado pela rápida hidratação do CaO e pela mudança reológica induzida pelo Ca(OH)_2 .

Pode parecer paradoxal que o aumento na viscosidade da suspensão tenha sido benéfico ao aumento de porosidade para as composições “A” e “B” contendo Ca(OH)_2 ou CaO , mas não para as composições contendo maior teor destas fontes de Ca^{2+} . No entanto, este comportamento era esperado pois existe um intervalo ótimo de viscosidade para a estabilização de bolhas [153]. Se, por um lado, baixos valores de viscosidade permitem que os fenômenos de envelhecimento atuem com maior intensidade nas espumas, do outro, altos valores de viscosidade dificultam a incorporação de bolhas de ar na suspensão [67,153]. Assim, apesar de este intervalo ótimo de viscosidade variar para cada sistema, valores ao redor de 0,1 Pa s – o que corresponde a 100 vezes a viscosidade da água – têm sido indicados pela literatura como apropriados para reduzir a ação dos fenômenos de envelhecimento sem interferir significativamente na espumabilidade do sistema [67].

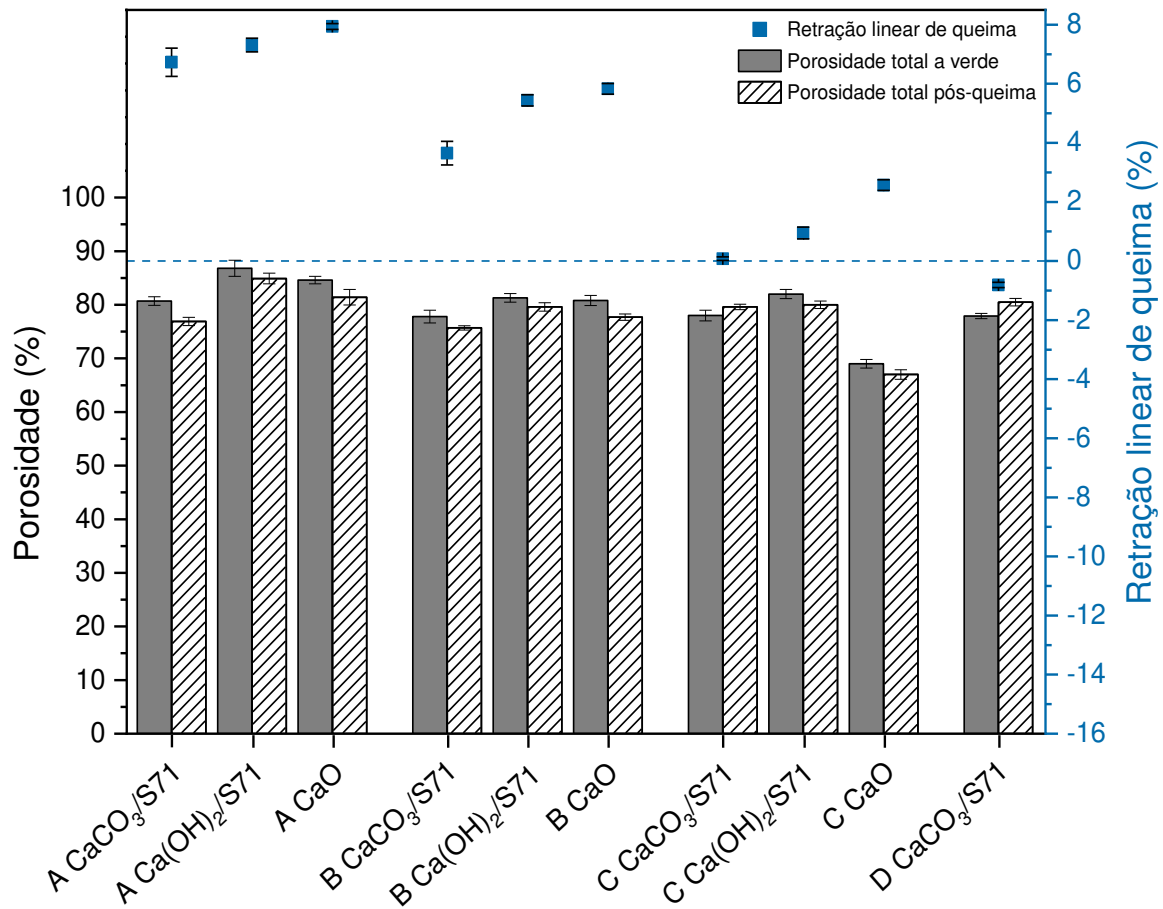


Figura 34: Retração linear e porosidade total de amostras contendo diferentes concentrações e fontes de Ca²⁺, a verde e pós-queima.

Ainda analisando a Figura 34, deve-se destacar que, para a composição C CaCO₃/S71, foi possível praticamente zerar a retração de queima, enquanto a composição D CaCO₃/S71 tenha expandido cerca de 1 % após passar por tratamento térmico a 1600 °C por 5 h, sendo que, em ambas, a porosidade ficou próxima a 80 %. Desse modo, comprovou-se que a formação de CA₆ em refratários macroporosos a base de alumina é capaz de contrabalancear a retração de queima destes materiais, sendo possível conduzir à expansão volumétrica.

Este caráter expansivo é de interesse tecnológico pois possibilita que, caso o refratário seja instalado a verde e queimado *in situ*, as junções sejam fechadas mais eficientemente e que o refratário fique sob compressão.

Além disso, observa-se que a retração de queima das amostras contendo CaCO_3 é sempre menor que as com Ca(OH)_2 e CaO , para a mesma quantidade de CA_6 formada. Este comportamento provavelmente se deve à capacidade do CaCO_3 de formar hibonita com maior razão de aspecto, o que gera uma expansão volumétrica ainda maior [21]. As diferenças na microestrutura das composições de prefixo A contendo estas 3 matérias-primas podem ser vistas na Figura 35, onde vê-se mais claramente o efeito do CaCO_3 no desenvolvimento acicular do CA_6 formado.

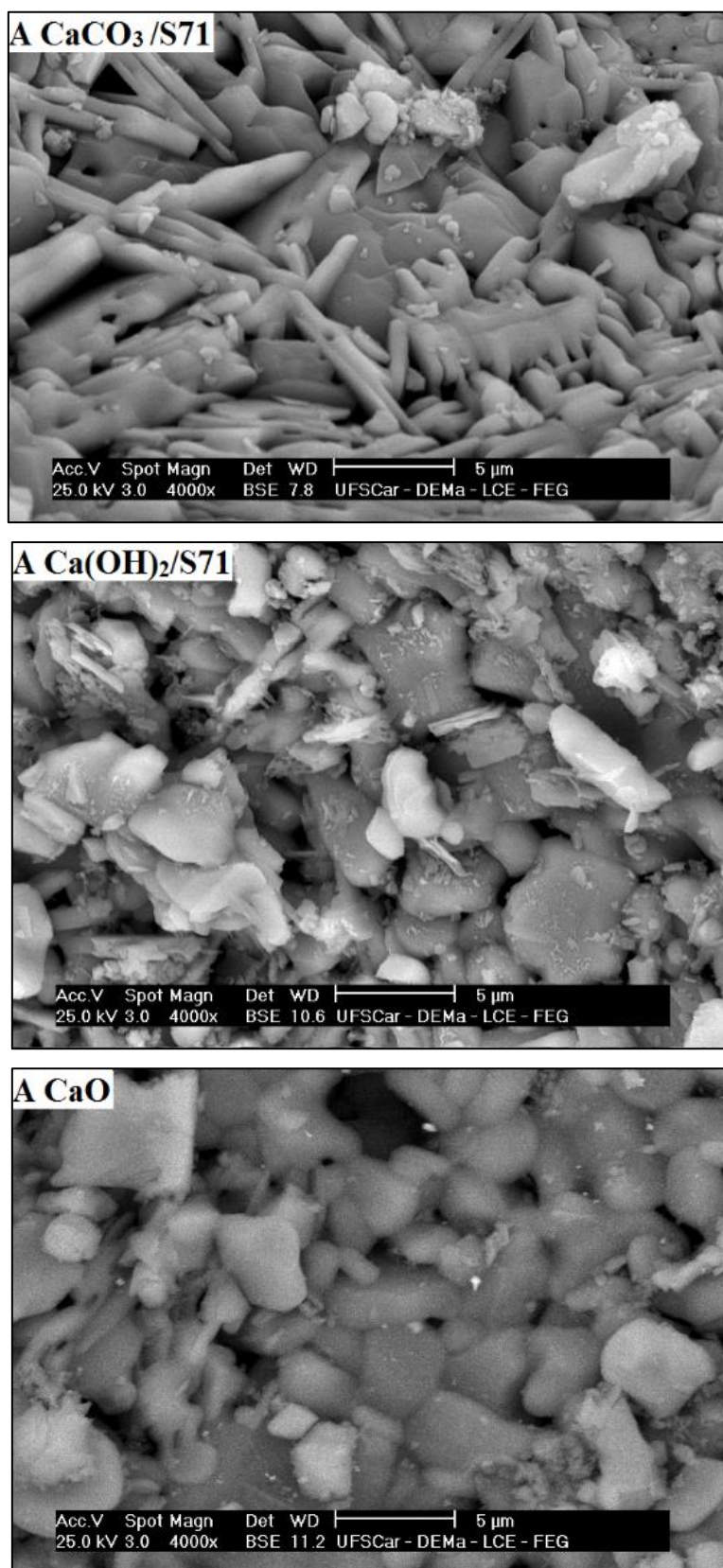


Figura 35: Microestrutura, obtida por MEV, das amostras A $\text{CaCO}_3/\text{S71}$, A $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{S71}$ e A CaO após queima a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

Adicionalmente, o valor de retração de queima de cada conjunto de formulações apresentou variação linear com a concentração de CA_6 projetada para ser formada no equilíbrio termodinâmico. Desse modo, foi possível ajustar uma relação como a apresentada na Equação 31:

$$\text{Retração linear} = a \cdot (\%CA_6 \text{ projetado}) + b \quad (31)$$

sendo os valores de a , b e R^2 de cada sistema apresentados na Tabela 7.

Estes resultados possibilitam, a depender do sistema utilizado, projetar a retração/expansão de queima desejada a partir do ajuste da concentração das fontes de Ca^{2+} empregadas, desde que estas se encontrem entre as concentrações de Ca^{2+} avaliadas (20 %-p – 100 %-p).

Tabela 7: Valores de a , b e R^2 da equação linear que relaciona a concentração de CA_6 e a retração linear das amostras após a queima a 1600 °C por 5 h.

System	a	b	R^2
CaCO₃/S71	-0,093	8,008	0,966
Ca(OH)₂/S71	-0,107	9,555	0,998
CaO	-0,088	9,570	0,996

A resistência mecânica à compressão das diferentes composições também foi avaliada – tanto para amostras a verde quando pós-queima – e a Figura 36 apresenta os resultados obtidos. Quanto às composições dos sistemas CaCO₃/S71 e Ca(OH)₂/S71, nota-se que tanto a resistência mecânica a verde quanto pós-queima variaram pouco em função do aumento da concentração de Ca^{2+} . Em contrapartida, a composição C CaO apresentou grande aumento de resistência mecânica em comparação com as outras do sistema CaO, o que é explicado pela diminuição acentuada da porosidade total desta composição, como previamente abordado e que pode ser constatado pela análise da

Figura 34. Desse modo, apesar do aumento da resistência mecânica, C CaO não é a composição mais adequada para uso como isolante térmico, entre as avaliadas. As diferenças de resistência mecânica (a verde e pós-queima) entre as amostras contendo estas distintas fontes de Ca^{2+} foi abordada na seção 6.2. e as discussões apresentadas ali são análogas às que se pode fazer analisando a Figura 34, uma vez que o incremento em suas concentrações pareceu não afetar significativamente a resistência mecânica do material, excetuando-se o caso de C CaO (explicado acima).

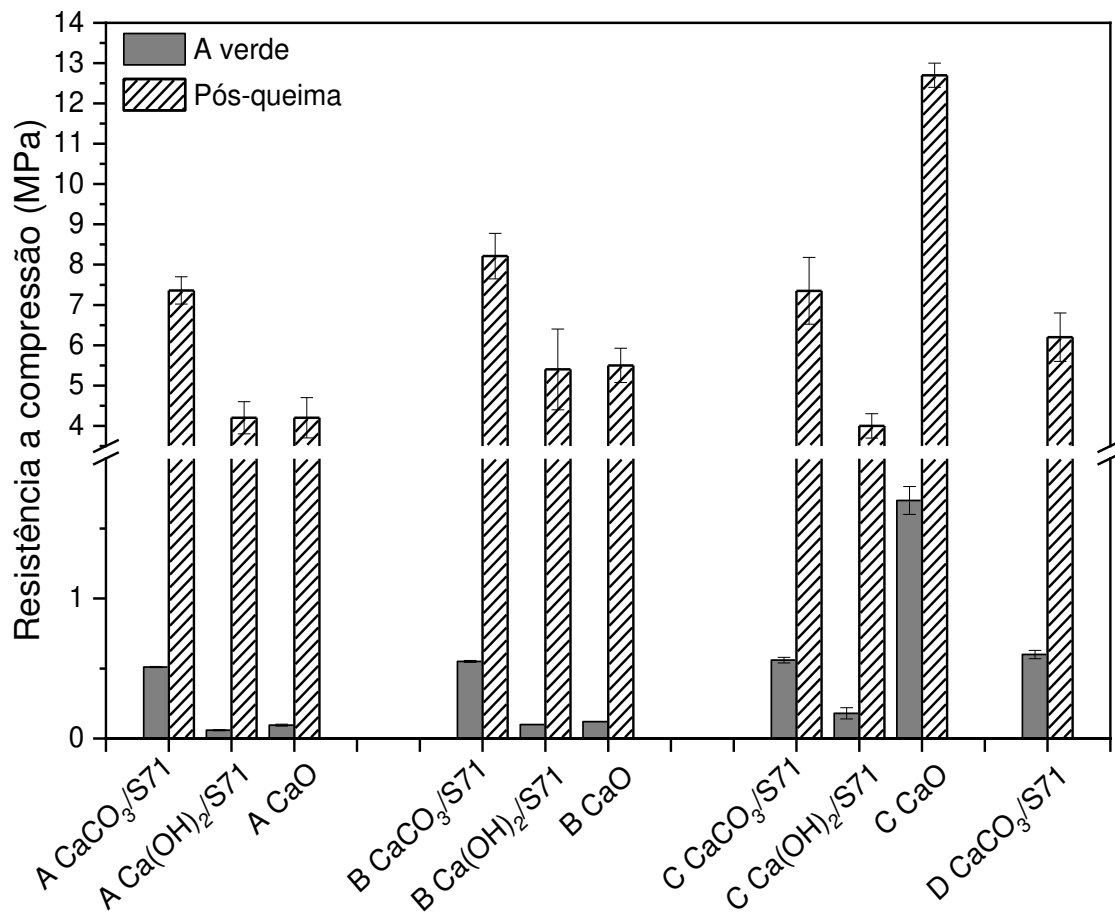


Figura 36: Resistência à compressão de composições contendo diferentes tipos e concentrações de Ca^{2+} , a verde e pós-queima.

Outras propriedades relevantes para os isolantes térmicos macroporosos foram avaliadas para as diferentes composições e são apresentadas na Tabela 8. É possível perceber que todas as composições avaliadas apresentaram início de aumento da resistência mecânica (T_s) por volta de 700 °C. Incrementos na concentração de Ca^{2+} reduziram esta temperatura, embora de forma discreta. Adicionalmente, a quantidade de CA_6 formado após o tratamento térmico das amostras a 1600 °C por 5 h se aproximou muito do teórico esperado para todas as composições. Este é um dado importante, pois, como anteriormente mencionado, a hibonita é um composto de interesse para refratários isolantes por apresentar baixa condutividade térmica, alta resistência ao choque térmico e expansão volumétrica elevada quando obtida *in situ*. Além disso, atingir estas quantidades de CA_6 é um forte indício de que se estabeleceu em todas as formulações o equilíbrio termodinâmico, o que traz maior estabilidade química e dimensional destes materiais durante o uso.

Quanto ao valor de D_{50} da distribuição de tamanho de poros, nota-se que o acréscimo na quantidade das fontes de Ca^{2+} , acima de uma determinada concentração, resulta em aumento de D_{50} . Este fenômeno pode ser atribuído ao incremento na viscosidade da suspensão gerada pela adição destas fontes de Ca^{2+} , o que implica em uma maior dificuldade de se incorporar e cisalhar as bolhas da espuma cerâmica, resultando em um material com poros maiores. No entanto, as diferentes fontes de Ca^{2+} testadas diferiram quanto a esta concentração crítica, acima da qual inicia-se o aumento no valor de D_{50} . As amostras da família $CaCO_3/S71$ só apresentaram aumento significativo de D_{50} para a composição “D”, já para as amostras da família $Ca(OH)_2/S71$ este aumento foi visto já para a composição de prefixo “C”. Por fim, as amostras da família CaO foram as mais sensíveis à adição da fonte de Ca^{2+} , sendo que em todas as composições o aumento na quantidade de óxido de cálcio resultou em um aumento de D_{50} .

Tabela 8: Temperatura de início do reforço mecânico, quantidade de CA_6 formado e D_{50} da distribuição de tamanho de poros para as composições das famílias $CaCO_3/S71$, $Ca(OH)_2/S71$ e CaO .

Formulação	T_s (°C)	CA_6 formado após o tratamento térmico (%-p)	D_{50} da distribuição de tamanho de poros (μm)
A $CaCO_3/S71$	700	20,4	115
A $Ca(OH)_2/S71$	700	19,7	55
A CaO	685	19,6	77
B $CaCO_3/S71$	695	40,1	93
B $Ca(OH)_2/S71$	695	39,8	54
B CaO	685	38,6	98
C $CaCO_3/S71$	690	79,9	113
C $Ca(OH)_2/S71$	690	79,7	72
C CaO	680	77,8	124
D $CaCO_3/S71$	680	99,1	142

Estes resultados corroboram mais uma vez a dificuldade de se utilizar os sistemas $Ca(OH)_2/S71$ e CaO com formação de 100 % de CA_6 , sem que se deteriorem propriedades importantes para sua aplicação como isolante térmico macroporoso.

Por fim, visto que a composição D $CaCO_3/S71$ apresentou o conjunto de resultados mais promissores entre as composições avaliadas até o momento (e.g. expansão de queima, alta porosidade e grande concentração de CA_6) e que se pretende aplicar este material como isolante térmico para altas temperaturas, caracterizou-se esta formulação quanto à sua condutividade térmica (k_{eff}) em função da temperatura.

Os resultados obtidos para a composição D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$, bem como valores retirados da literatura para isolantes macroporosos a base de alumina (contendo ou não hibonita pré-fabricada) [134] e um isolante comercial a base de mantas fibrosas de aluminossilicato [159] podem ser vistos na Figura 37.

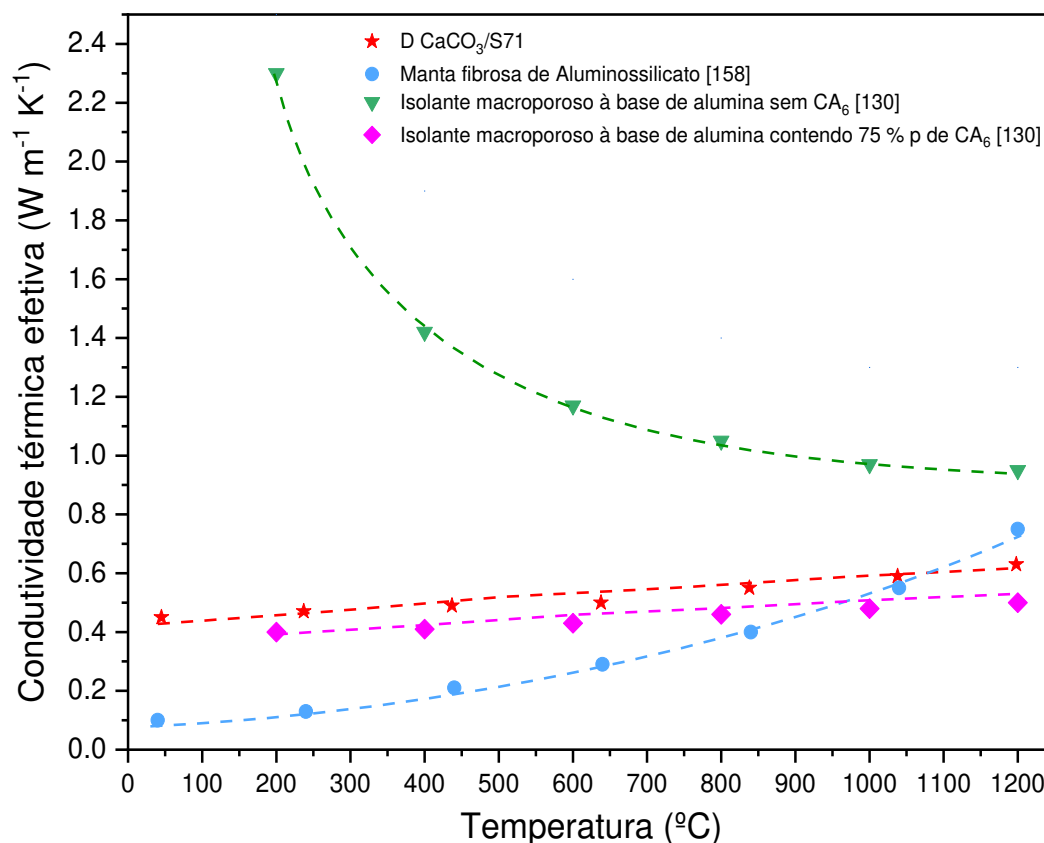


Figura 37: Condutividade térmica efetiva (k_{eff}) da composição D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ e outros isolantes térmicos em função da temperatura, até 1200 °C.

A análise da Figura 37 permite constatar que a formulação D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ apresentou menor valor de k_{eff} entre 200 °C e 1200 °C quando comparado a um isolante macroporoso contendo apenas alumina. No entanto, comparado a um isolante à base de fibras, o k_{eff} de D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ ficou superior para temperaturas baixas (< 1000 °C). Apesar disso, por não possuir uma microestrutura adequada para barrar a transmissão de calor por radiação – fenômeno mais significativo em alta temperatura [13] –, o isolante a base de fibra apresentou um aumento de k_{eff} em função da temperatura mais acentuado que o visto para o isolante

macroporosos D CaCO₃/S71. Assim, a partir de 1050 °C, esta formulação, cuja presença de poros é capaz de melhor dissipar a radiação, passou a apresentar menor condutividade térmica, sendo por isso mais eficiente como isolante térmico que o refratário a base de fibras.

Adicionalmente, pode-se ver que os valores de k_{eff} de D CaCO₃/S71 e de um isolante macroporoso a base de alumina contendo 75 %-p de CA₆ comercial preformado (SLA 92, Almatis, Alemanha) foram equivalentes na faixa de temperatura analisada, evidenciando a influência da presença de hibonita na condutividade térmica efetiva do material. Entretanto, vale salientar que a utilização de CA₆ como matéria-prima inicial, além de elevar o custo do produto, não tende a promover o contrabalanceamento da retração de queima do material, nem de reduzir sua temperatura de aumento de resistência mecânica durante a sinterização.

Os resultados apresentados e discutidos até o momento possibilitam a produção de um isolante refratário macroporoso que pode ser queimado em temperaturas inferiores para que adquira resistência mecânica, apresenta baixa condutividade térmica e expande cerca de 1 % após tratamento térmico a 1600 °C por 5h. Entretanto, estas duas últimas dependem da formação de CA₆, que só ocorre completamente nos sistemas estudados a 1600 °C. Assim, as 3 características não podem ser atingidas simultaneamente para aplicações em temperaturas inferiores (e.g. indústria do alumínio). Uma forma de contornar esse problema é reduzindo a temperatura de formação do CA₆, o que poderia ser feito adicionando agentes mineralizadores. Este estudo foi realizado e os resultados reportados na próxima seção (6.4).

6.4 O uso de agentes mineralizadores

A literatura reporta efeitos promissores gerados pelo uso de agentes mineralizadores (AM) na formação de CA₆, tais como a redução da temperatura de formação desta fase e seu aparecimento com maiores razões de aspecto (morfologia acicular) [21,145,160]. No entanto, estes AM são, em geral,

passíveis de formar fase líquida em temperaturas intermediárias (entre 1000 °C e 1500 °C), o que pode vir a prejudicar a refratariedade do material.

Desse modo, uma forma de prever o impacto que o uso destes AM trará à refratariedade do material é simulando qual a porcentagem de fase líquida que seria formada no equilíbrio termodinâmico em diferentes temperaturas variando o teor destes aditivos. Para tanto, utilizou-se o software de simulação termodinâmica FactSage (CRTC, Canadá) para avaliar as fases que se formariam até 1800 °C no sistema D CaCO₃/S71 quando da inclusão dos aditivos SiO₂, ZnO e TiO₂ em quantidades variando de 0,6 %mol a 2,8 %mol do cátion metálico em relação ao CA₆, como apresentado na Figura 38. O Apêndice A traz as porcentagens mássicas das composições simuladas, sendo que K₂O, Na₂O, SiO₂ e Fe₂O₃ foram considerados como impurezas das matérias-primas, baseando-se nas análises químicas fornecidas pelos respectivos fabricantes.

Vale salientar que os aditivos mineralizadores SiO₂, ZnO e TiO₂ foram selecionados com base na literatura [19,21,160] por (i) terem apresentado resultados promissores; (ii) possuírem baixa ou nenhuma toxicidade e (iii) serem industrialmente disponíveis.

Analisando tais resultados (Figura 38), pode-se observar que todas as composições apresentaram formação de fase líquida. No entanto, a composição D CaCO₃/S71 apresentou o menor conteúdo de fase líquida, seguido de composições com adições de ZnO. De acordo com a simulação termodinâmica, para composições contendo ZnO, parte do óxido de zinco adicionado reagiria com alumina para formar um aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) chamado gahnita, que apresenta alto ponto de fusão (> 1900 °C) [161]. Para composições contendo TiO₂ e SiO₂, a principal formação da fase líquida ocorreu a 1500 °C e 1275 °C, respectivamente, enquanto para composições contendo ZnO ocorreu perto de 1550 °C. O aumento no teor dos agentes mineralizadores não alterou a temperatura da principal formação de fase líquida, mas aumentou sua quantidade. Assim, a 1600 °C, o líquido formado para composições contendo ZnO variou de 0,36%-p a 0,60%-p, para composições contendo TiO₂, de 0,67%-p a 1,22%-p, e para composições contendo SiO₂, de 0,69%-p a 1,45%-p.

Portanto, de acordo com o aspecto termodinâmico, o uso de SiO_2 resultaria em formação de fase líquida a uma temperatura mais baixa (1275 °C) e em um teor mais alto, indicando que seu uso causaria a maior redução na refratariedade do isolante macroporoso. Nesta óptica, o óxido de titânio seria o segundo a mais impactar esta propriedade, enquanto o óxido de zinco deveria ter pouco efeito sobre ela.

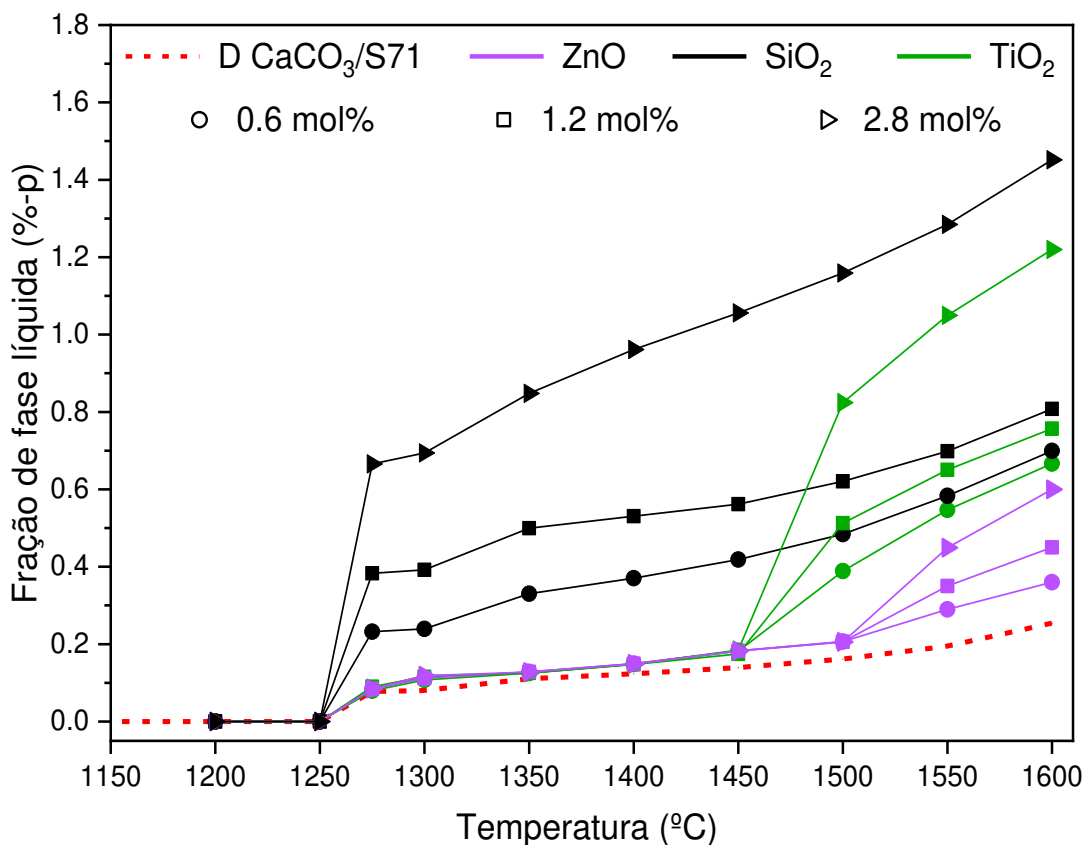


Figura 38: Previsão do efeito da quantidade de aditivos mineralizadores em função da temperatura por meio de simulações termodinâmicas da quantidade de líquido formado para amostras contendo diferentes concentrações de ZnO, SiO_2 e TiO_2 .

Vale ressaltar que esses resultados foram obtidos por simulação termodinâmica, que pressupõe que todo o sistema é homogêneo e está em condição de equilíbrio; além disso, nem todas as impurezas nas matérias-primas foram consideradas (apenas SiO_2 , Na_2O , K_2O e Fe_2O_3). Assim, amostras pré-

queimadas a 1600 °C por 5 h também foram analisadas quanto à refratariedade sob carga (RUL, da sigla em inglês) para (i) validar os resultados simulados e (ii) avaliar os sistemas reais fora de equilíbrio. Diferentemente da anterior, esta técnica analisa o comportamento real do material sob uma carga constante (0,04 MPa) e uma temperatura crescente (de 40 °C a 1600 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 39, sendo que o comportamento das curvas está diretamente relacionado à refratariedade das amostras. Assim, quanto maior a temperatura em que a amostra começa a reduzir de tamanho, mais refratário é o material.

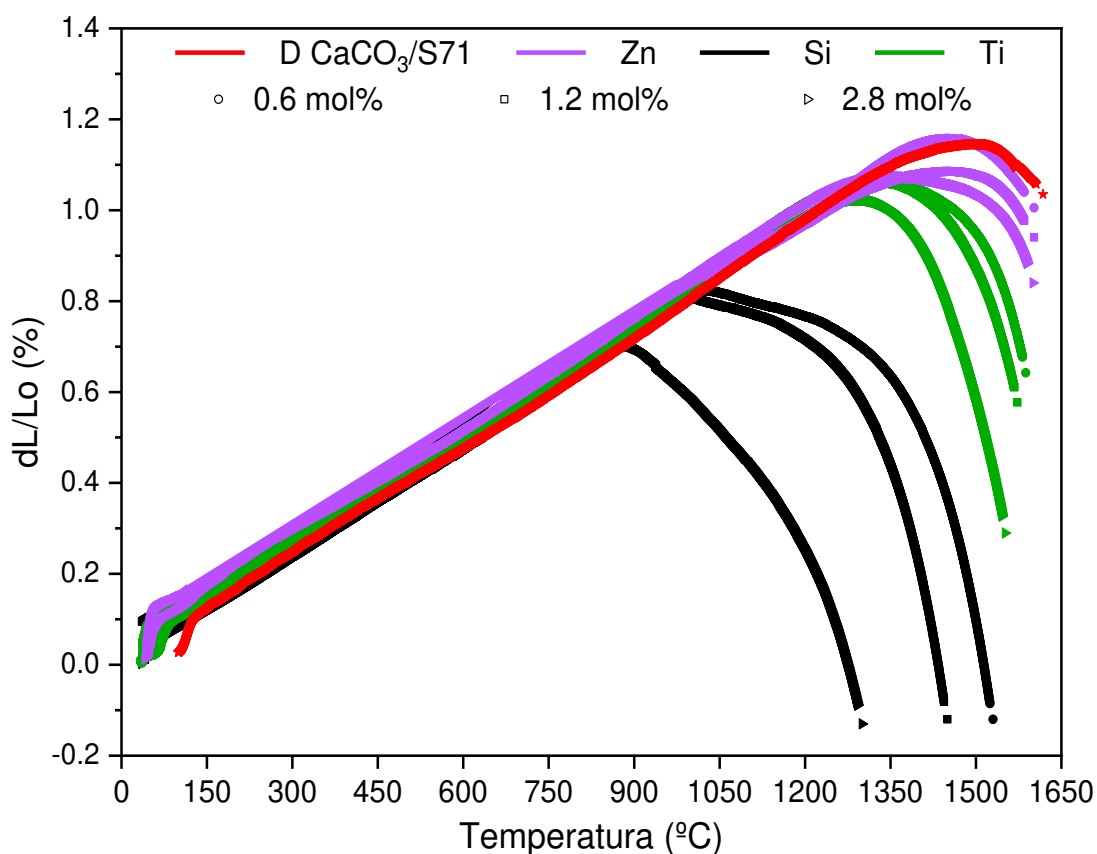


Figura 39: Refratariedade sob carga (RUL) de composições contendo ZnO, SiO₂ e TiO₂ em diferentes concentrações e da composição D CaCO₃/S71, que não apresenta nenhum aditivo mineralizador adicionado.

Analisando a Figura 39, pode-se concluir que as composições contendo SiO₂ sofreram as maiores perdas de refratariedade, seguidas pelas composições contendo TiO₂ e pelas contendo ZnO que, como previsto pela simulação termodinâmica, não apresentaram grandes alterações comparadas à composição D CaCO₃/S71. Além disso, viu-se que o incremento na concentração dos aditivos testados resultou na redução da refratariedade em todas as composições, o que pode ser melhor observado analisando os valores de T_{0.5} apresentados na Tabela 9. Este valor (T_{0.5}) é definido como a temperatura na qual o material encolheu 0,5 % de seu comprimento máximo e é relevante pois serve de referência para a definição da temperatura máxima de uso do refratário.

Tabela 9: Valores de T_{0.5} obtidos por análise de refratariedade sob carga das formulações contendo SiO₂, TiO₂ e ZnO.

Concentração	Aditivo	T_{0.5} (°C)
0,6 %mol	SiO ₂	1460
	TiO ₂	> 1600 *
	ZnO	> 1600 *
1,2 %mol	SiO ₂	1380
	TiO ₂	1590 *
	ZnO	> 1600 *
2,8 %mol	SiO ₂	1220
	TiO ₂	1515 *
	ZnO	> 1600 *

* A norma ISO 1893, utilizada para esta análise, é válida até 1500 °C, portanto, valores de T_{0.5} maiores que este deveriam ser reportados apenas como “>1500 °C”. No entanto, para possibilitar melhores comparação, reportou-se os resultados obtidos até 1600 °C.

Desse modo, os dados apresentados na Tabela 9 evidenciam uma vez mais a acentuada redução na refratariedade das composições contendo SiO_2 , mesmo em concentrações muito baixas, como é o caso da composição 0.6 Si, que apresentou $T_{0.5}$ de 1460 °C. Apesar disso, a conclusão mais relevante dessa análise é a de que todas as composições contendo ZnO e TiO_2 , com exceção da 2.8 Ti, podem ser utilizadas como material refratário até temperaturas próximas a 1600 °C, mantendo sua integridade estrutural, o que é de grande interesse uma vez que este trabalho visa a obtenção de materiais isolantes para uso em altas temperaturas. Adicionalmente, outro ponto que deve ser destacado é a concordância entre os resultados obtidos por meio da simulação termodinâmica e os medidos experimentalmente por RUL. Esta convergência de resultados é importante pois possibilita uma maior confiança no uso desta técnica de simulação para trabalhos vindouros que utilizem sistemas análogos.

Mensurado os impactos causados pelo uso dos aditivos ZnO, SiO_2 e TiO_2 na refratariedade do material, procedeu-se à caracterização mineralógica quantitativa utilizando refinamento de Rietveld em difratogramas de raios X. A Figura 40 apresenta a fração de hexaluminato de cálcio (CA_6) formado nas composições contendo (a) SiO_2 , (b) TiO_2 e (c) ZnO, em função da temperatura de queima. A mesma análise foi feita para a composição D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ e é apresentada junto às outras para possibilitar a comparação entre elas e uma amostra sem a adição de aditivos mineralizadores.

Vale salientar ainda que estas caracterizações não foram feitas *in situ*, assim, cada amostra foi queimada na referida temperatura por 5 h para depois ser analisada por difração de raios X.

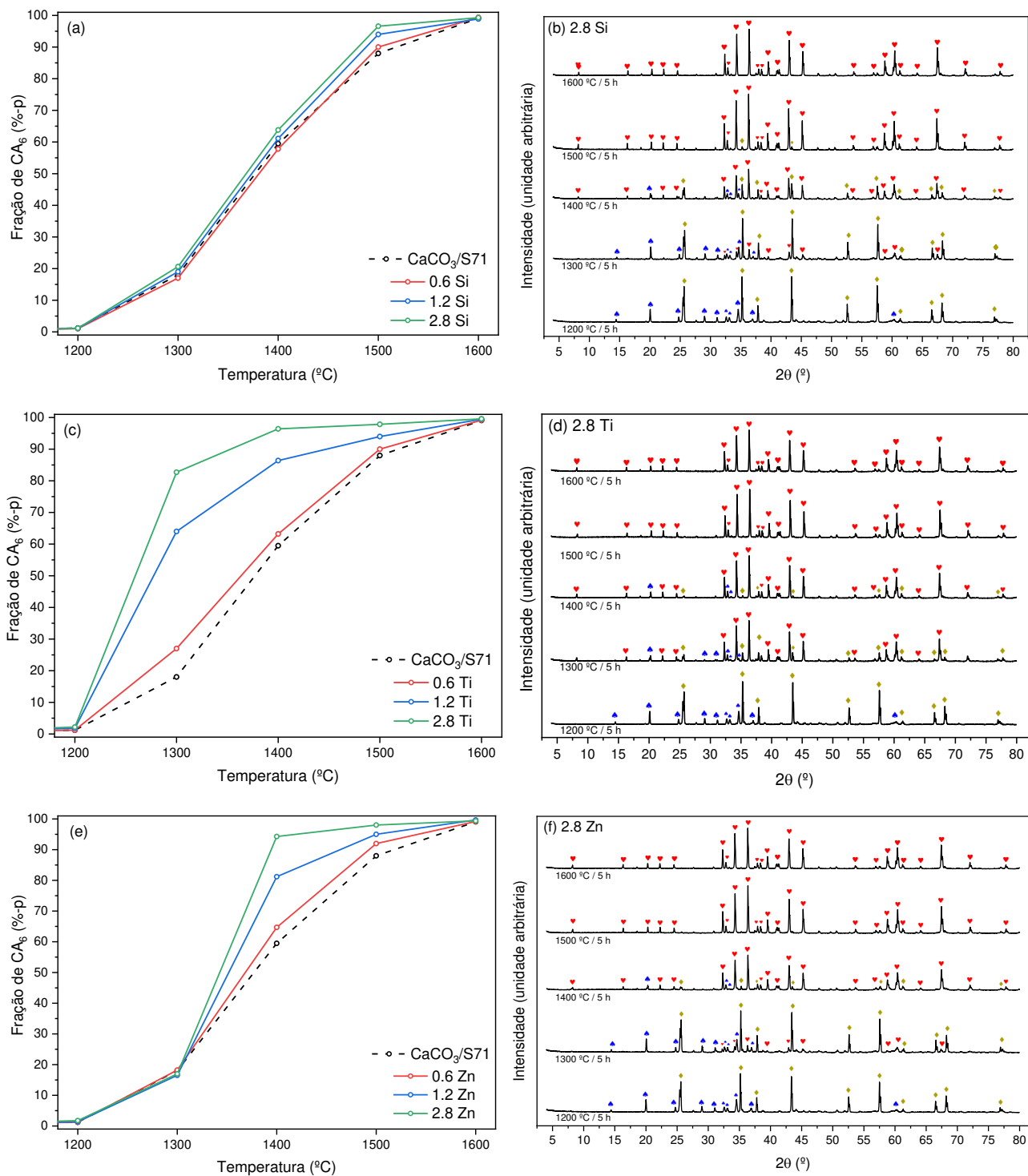


Figura 40: Quantidade de CA₆ formado nas amostras contendo (a) SiO₂, (c) TiO₂ e (e) ZnO, e difratogramas das composições (b) 2.8 Si, (d) 2.8 Ti e (f) 2.8 Zn, todos em função da temperatura de queima. Nos difratogramas, os picos referentes à α-alumina estão marcados com ◆, os referentes à CA₂ com ▲, e os referentes à CA₆ com ♥.

Observando estes resultados, é possível concluir que a queima a 1600 °C por 5 h foi suficiente para que todas as composições atingissem a concentração máxima de CA_6 que poderia ser formada (~ 100 %), além disso, para nem uma das composições testadas foi possível obter formação de CA_6 a 1200 °C. No entanto, a 1300 °C para as composições contendo TiO_2 e 1400°C para as contendo ZnO uma quantidade de CA_6 maior que a apresentada pela composição de D $CaCO_3/S71$ foi identificada, evidenciando o efeito mineralizador destes dois aditivos. Por sua vez, o uso de SiO_2 nos sistemas avaliados parece não influenciar significativamente a formação de CA_6 em temperaturas inferiores. Adicionalmente, pode-se constatar que o incremento nas concentrações de ZnO e TiO_2 resultou em uma maior fração de CA_6 formado em menor temperatura (1400 °C e 1300 °C, respectivamente).

Estes resultados estão em acordo com os apresentados por Cinibulk [160], que ao estudar a formação de hexaluminato de cálcio a partir de citrato de alumínio e citrato de cálcio, ambos produzidos pelo método Pechini, observou que a presença de íons Zn^{2+} induzia uma maior formação de CA_6 do que a presença íons Si^{4+} , na mesma concentração. No entanto, no sistema estudado por Cinibulk, a presença de Ti^{4+} parece não ter afetado significativamente a formação de hexaluminato de cálcio, o que não foi observado no sistema estudado neste trabalho. Por outro lado, estudando concretos refratários à base de alumina (sistema muito mais próximo ao usado neste trabalho) Yuan *et al.* [162] observaram tal efeito mineralizador do TiO_2 para a formação de CA_6 .

Assim, ao final desta análise, pôde-se constatar que para as composições contendo 2,8 %mol de ZnO e TiO_2 não houve diferença entre a fração de CA_6 formado após a queima a 1400 °C e 1600 °C. Desse modo, poder-se-ia aplicar uma menor temperatura de queima a essas composições sem que a quantidade de CA_6 formado fosse prejudicada, resultando na redução de gastos energéticos, de tempo de produção e de emissões de gases poluentes durante a fabricação de componentes feitos com estas composições.

Vale lembrar que, devido ao efeito gerado pela presença de $CaCO_3$ nestas composições (discutido nas secções 6.1., 6.2. e 6.3. desta dissertação),

a resistência mecânica pós-queima do material também não deve ser muito afetada caso este seja termicamente tratado à 1400 °C ao invés de a 1600 °C.

Constatado o efeito mineralizador de Ca_6 desempenhado pela adição de ZnO e TiO_2 em nossos sistemas, procedeu-se à caracterização de algumas propriedades físicas relevantes para isolantes térmicos das diferentes composições. Foram avaliadas a porosidade total (Figura 41), retração linear de queima (Figura 42) e resistência mecânica a compressão (Figura 43) de cada composição após passar por tratamento térmico a 1600 °C por 5h.

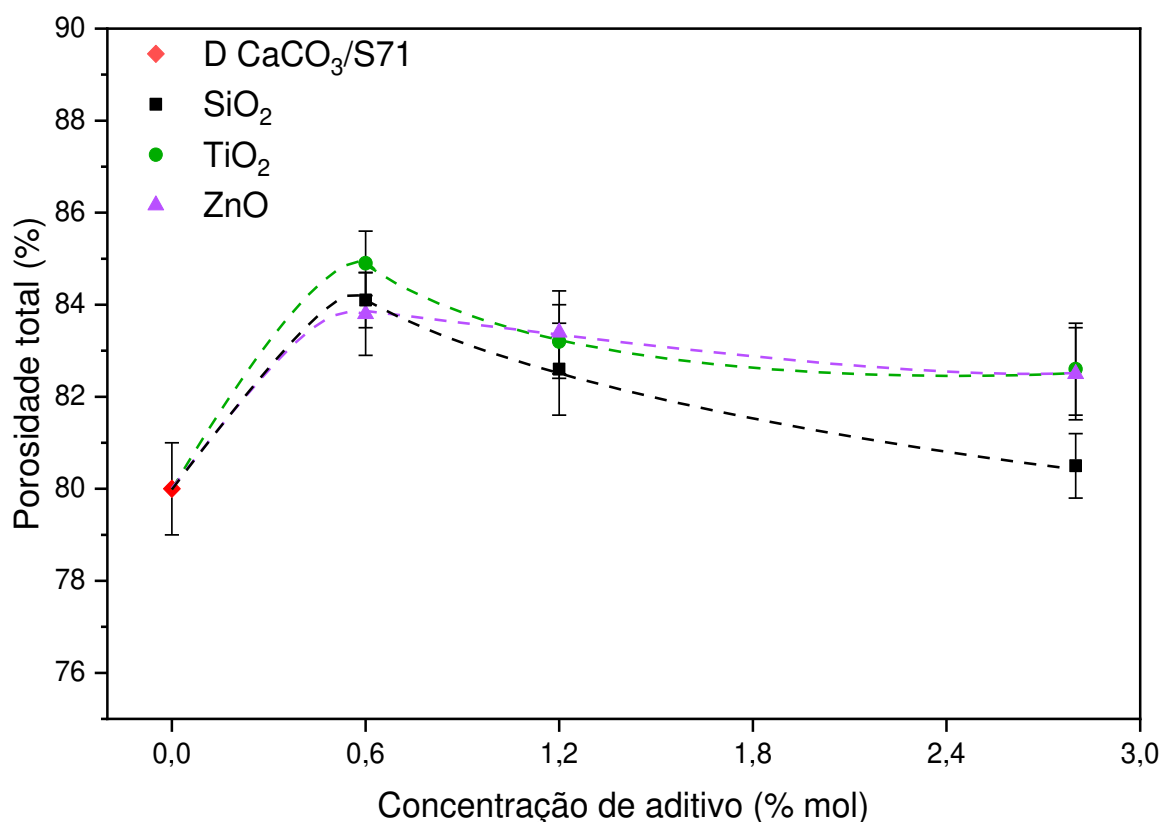


Figura 41: Porosidade total das amostras contendo diferentes concentrações de ZnO, SiO_2 e TiO_2 após queima a 1600 °C por 5 h.

Analisando os dados de porosidade total apresentados na Figura 41, vê-se, inicialmente, que a adição de 0,6 %mol de todos os aditivos testados trouxe um incremento na porosidade total do material em relação à composição D $CaCO_3/S71$, no entanto, o aumento na concentração destes aditivos gerou um

efeito contrário, reduzindo-a. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de uma fase líquida durante o processo de sinterização, o que era esperado e previsto pela simulação termodinâmica (Figura 38). Assim, para a concentração de 0,6 %mol, a pequena quantidade de fase líquida promoveria a obtenção de CA₆ com maior razão de aspecto – como largamente reportado na literatura [19–21,120,125,145] –, o que aumentaria a quantidade de poros gerados durante seu crescimento devido a seu pior empacotamento. No entanto, o incremento na concentração destes aditivos levaria a formação de cada vez mais fase líquida, que durante a sinterização age por meio de forças de capilaridade fechando poros [29,34,163]. Desse modo, até 0,6 %mol a contribuição da geração de poros devido ao crescimento acicular do CA₆ superou a ação de redução de poros gerada pela presença da fase líquida; já a partir de 1,2 %mol, este cenário se inverte e o impacto da fase líquida na porosidade do material passa a suplantar o efeito de geração de poros devido ao crescimento anisotrópico do CA₆. Contudo, embora o aumento do teor dos agentes mineralizadores tenha resultado em redução da porosidade, todas as composições mostradas na Figura 41 apresentaram porosidade total acima de 80%, valor considerado adequado para um isolante térmico macroporoso.

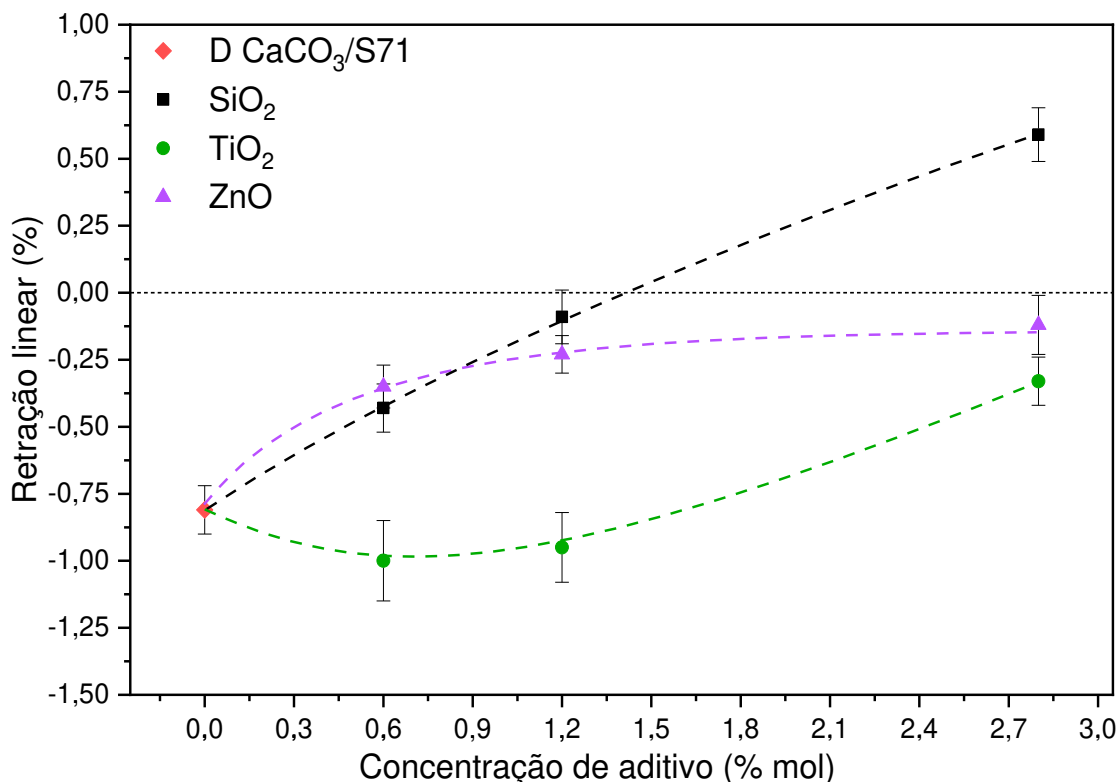


Figura 42: Retração linear das amostras contendo diferentes concentrações de ZnO, SiO₂ e TiO₂ após queima a 1600 °C por 5 h.

Prosseguindo à caracterização da retração de queima (Figura 42), pode-se notar que, para as formulações contendo SiO₂, houve um aumento quase linear na retração de queima do material quando do incremento na concentração deste aditivo. Este comportamento é condizente com o aumento na concentração de fase líquida formada em composições contendo maior teor de SiO₂, uma vez que – como discutido anteriormente – esta promove o surgimento de uma pressão de capilaridade que resulta em uma força de aproximação entre as partículas cerâmicas durante a sinterização [29,34,163]. Além disso, tais resultados estão em consonância com os apresentados por Li *et al.* [20], que avaliaram a adição de microssílica em cerâmicas macroporosas do sistema Al₂O₃-CaO.

Para as composições contendo ZnO, pode-se apontar que incrementos na quantidade de óxido de zinco resultaram em uma menor expansão pós-

queima (1600 °C por 5 h), o que ocorreu mesmo com o menor teor avaliado (0,6 %mol). Esse comportamento também está de acordo com o esperado, já que o aumento no conteúdo da fase líquida (ver Figura 38) formado nessas composições induz uma pressão de capilaridade que leva a uma maior densificação, semelhante ao comportamento descrito para composições contendo SiO₂.

As formulações contendo pequenas quantidades de TiO₂ (0,6 %mol e 1,2 %mol) apresentaram queda discreta na retração de queima, que atingiu valores de -1,0 % e -0,94 %, respectivamente. No entanto, levando em consideração os valores de desvio padrão destes resultados, pode-se inferir que estes não foram estatisticamente distintos do valor de retração de queima da composição D CaCO₃/S71. Por sua vez, para a composição 2.8 Ti, viu-se um aumento expressivo na retração de queima, que atingiu o valor de -0,34 %. Novamente, acredita-se que este comportamento esteja relacionado com a formação de fase líquida esperada nesse sistema.

Vale ressaltar ainda que para todas as composições, com exceção da 2.8 Si, houve retração zero ou expansão linear após a queima a 1600 °C por 5 h. Este resultado é relevante pois mostra que foi possível empregar os aditivos propostos e manter controlada a retração de queima, que é um dos grandes objetivos deste trabalho.

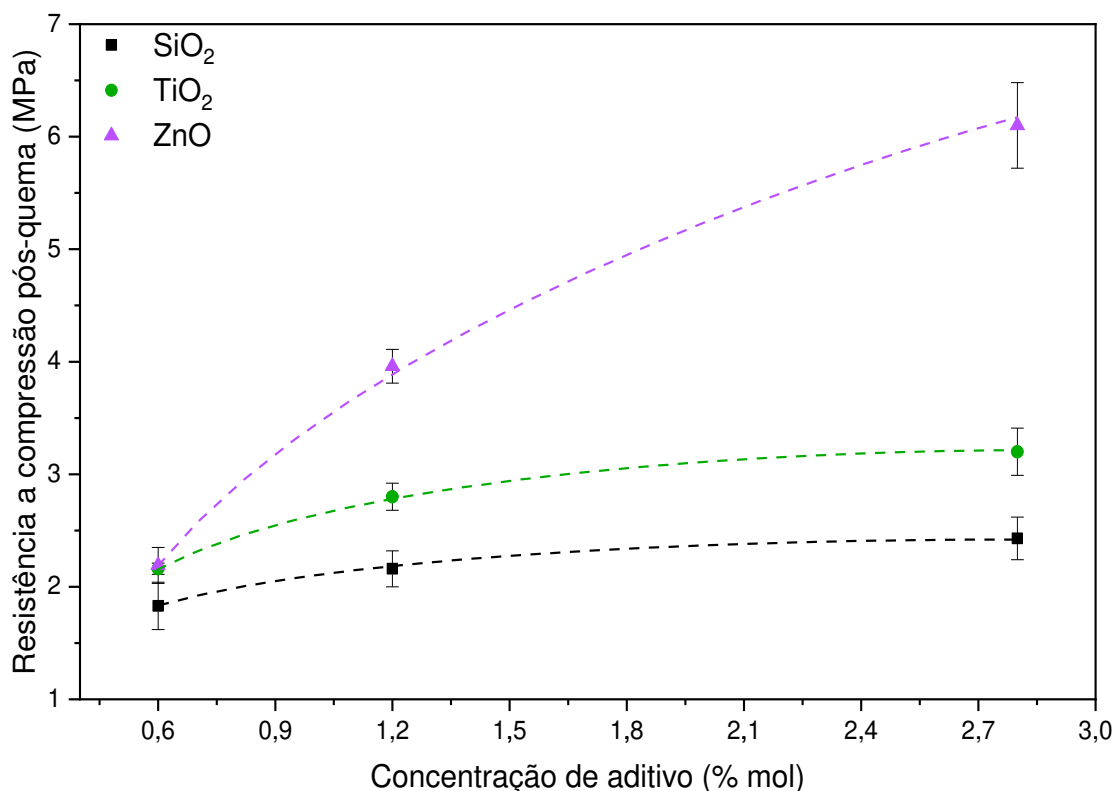


Figura 43: Resistência a compressão das amostras contendo diferentes concentrações de ZnO, SiO₂ e TiO₂ após queima a 1600 °C por 5 h.

Avaliando os dados de resistência a compressão apresentados na Figura 43, vê-se uma tendência de aumento desta propriedade em função do incremento na concentração de qualquer dos aditivos testados. No entanto, o ganho de resistência mecânica foi maior quando do uso de ZnO, que passou de 2,19 MPa para 6,1 MPa quando a concentração deste variou de 0,6 %mol para 2,8 %mol, respectivamente. Este melhor desempenho mecânico trazido pelo uso de óxido de zinco pode ser atribuído a maior razão de aspecto do CA₆ formado nas composições que utilizam tal aditivo, uma vez que fases aciculares tendem a induzir mecanismos de reforço no material, o que macroscopicamente é medido como aumento de resistência mecânica.

Para comprovar esta hipótese e avaliar as diferenças microestruturais geradas pelo uso de cada um dos aditivos testados, composições contendo SiO₂, TiO₂ e ZnO foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

no modo de elétrons retroespalhados (BSE). Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 44, que apresenta a microestrutura das composições (a – b) 2.8 Si, (c – d) 2.8 Ti e (e – f) 2.8 Zn após a queima a 1600 °C por 5 horas. Vale ressaltar que as análises de DRX mostraram uma fração de CA_6 superior a 98% para essas amostras (ver Figura 40), portanto, quase a totalidade das estruturas observadas apresentadas na Figura 44 são grãos de hibonita.

Inicialmente, nota-se que em todas as micrografias há a presença de CA_6 com morfologia acicular, no entanto, este é encontrado em pequena concentração na composição 2.8 Si. Nela, a presença de SiO_2 parece ter agido favorecendo a formação de CA_6 no formato de placas (platelets) em detrimento da morfologia acicular, fenômeno já reportado na literatura [165]. Em contrapartida, viu-se uma concentração crescente de CA_6 acicular nas composições 2.8 Ti e 2.8 Zn, respectivamente, o que parece corroborar a análise feita da Figura 43. Assim, a maior resistência mecânica apresentada pelas composições contendo ZnO, seguida pelas composições contendo TiO_2 , explicar-se-ia pela morfologia do CA_6 formado.

Vale ressaltar que em nenhuma das composições avaliadas por MEV foi possível constatar o aparecimento de fases distintas do CA_6 . Ou seja, não se observou a formação de fases vítreas nos contornos de grão das composições 2.8 Si, 2.8 Ti e 2.8 Zn. Tão pouco se encontrou gahnita ($ZnAl_2O_4$) na composição 2.8 Zn. Acredita-se que esta não detecção das fases supracitadas se deve a sua pequena concentração. Recordando os dados apresentados na Tabela 4, vê-se que para estas composições a porcentagem em massa dos aditivos mineralizadores varia entre 0,243 %-p e 0,332 %-p.

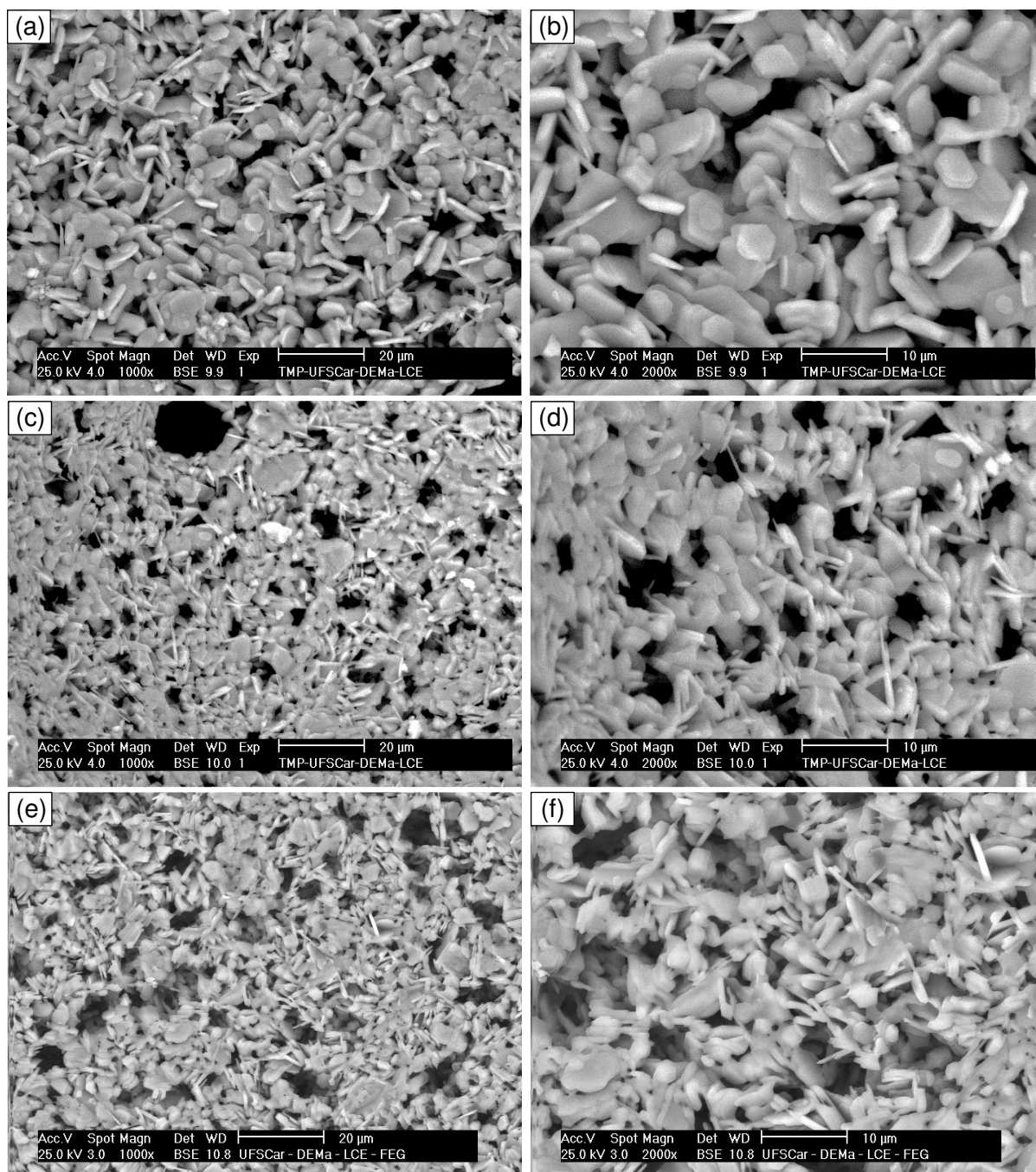


Figura 44: Microestrutura avaliada por MEV, no modo BSE, das composições (a - b) 2.8 Si, (c - d) 2.8 Ti e (e - f) 2.8 Zn após tratamento térmico a 1600 °C por 5 horas.

Adicionalmente, é interessante notar que a decomposição do CaCO_3 , bem como o pior empacotamento das fases aciculares, geram o aparecimento de poros com diâmetro da ordem de 5 micrometros. Assim, estes poros micrométricos devem interagir mais eficientemente com a radiação eletromagnética emitida em temperaturas entre 1000 °C e 2000 °C [13], como abordado anteriormente na seção 3.4. Este efeito suscita a possibilidade de utilizar CaCO_3 com diferentes distribuições granulométricas visando ajustar a microporosidade gerada pela sua decomposição, maximizando as interações com a radiação térmica emitida em alta temperatura e, com isso, obtendo um isolante com menor condutividade térmica efetiva.

Por fim, tendo em mente que se está buscando formular materiais para uso como isolantes térmicos em alta temperatura, as composições 2,8 Zn e 2,8 Si (consideradas mais promissoras até o momento) foram caracterizadas quanto à sua condutividade térmica em função da temperatura em uma faixa de 50 °C a 1200 °C. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 45, que também apresenta dados da composição D CaCO_3 /S71 (previamente apresentados na Figura 37) para serem usados como referência.

Inicialmente, vê-se que para todas as temperaturas analisadas as composições 2,8 Ti e 2,8 Zn apresentaram k_{eff} menor que a composição D CaCO_3 /S71. Na faixa de temperatura entre 50 °C e ~ 800 °C, na qual o fenômeno de transporte de calor predominante é o de condução, este comportamento é justificado pela maior porosidade apresentada pelas composições contendo estes agentes mineralizadores. Recordando os dados apresentados na Figura 41, 2.8 Ti e 2.8 Zn possuem 83 % de porosidade, enquanto D CaCO_3 apresenta 80 %. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, nas quais a influência do transporte de calor por radiação suplanta a da condução, a menor condutividade térmica das amostras contendo agentes mineralizadores pode ser atribuída a: (i) maior razão de aspecto do CA_6 formado que, devido ao seu mau empacotamento, gera porosidades micrométricas (como visto na Figura 44) capazes de espalhar a radiação térmica emitida nas condições da análise [13];

e (ii) um possível efeito opacificante sobre esta radiação térmica desempenhado pelos agentes mineralizadores [15].

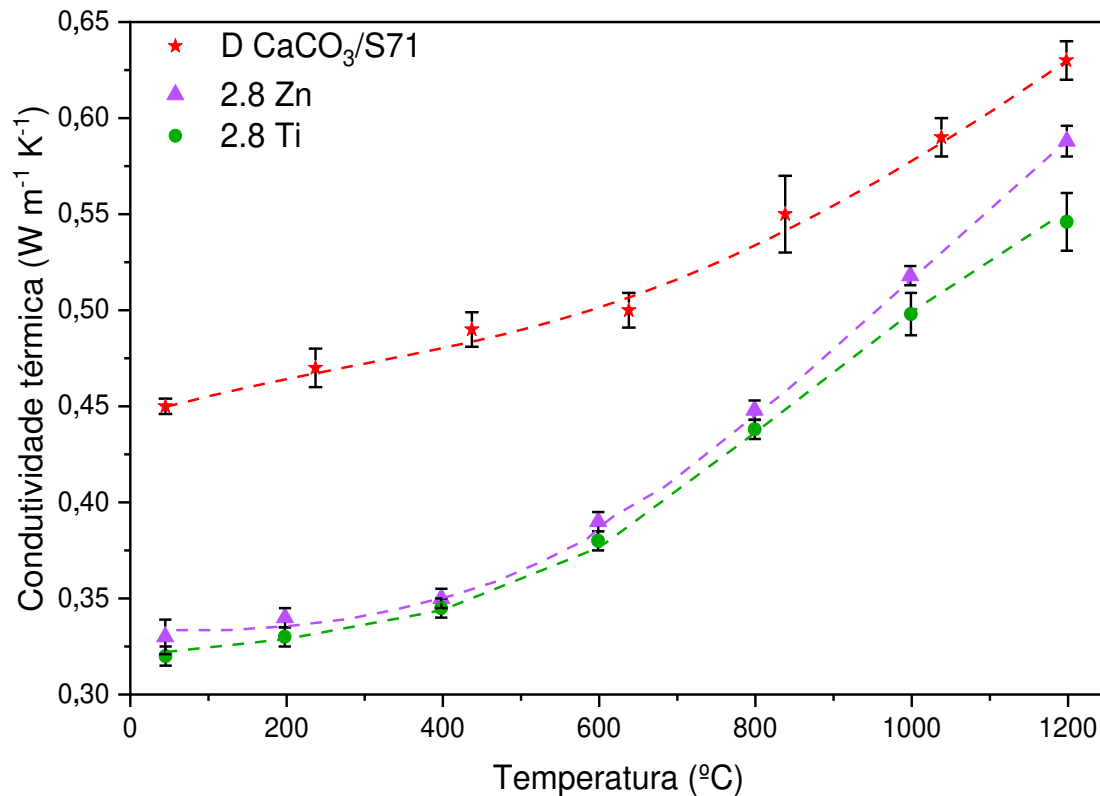


Figura 45: Condutividade térmica efetiva (k_{eff}) em função da temperatura para as composições D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$, 2.8 Ti e 2.8 Zn.

Comparando a condutividade térmica da composição 2,8 Ti com a da 2,8 Zn, percebe-se que até 800 $^{\circ}\text{C}$ há pouca distinção entre elas. De fato, caso seja levada em consideração a incerteza das medições, pode-se dizer que não há variação estatisticamente significativa entre elas. Entretanto, acima de 800 $^{\circ}\text{C}$, a condutividade térmica da composição 2,8 Ti passou a ser consideravelmente menor que a da composição 2,8 Zn (0,55 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ e 0,59 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ a 1200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente).

Este comportamento se deve ao fato de que ambas composições apresentarem porosidade próximas, apenas o TiO_2 (rutilo) apresenta um elevado coeficiente de extinção nos comprimentos de onda entre 0,5 μm e 3 μm [166,167]. Assim, enquanto a condução é o principal fenômeno de transporte de

calor (até 800 °C) ambas as composições apresentam k_{eff} equivalente, porém, a partir do momento em que a radiação passa a ser mais relevante que a condução (> 800 °C), a composição com TiO_2 passa a apresentar menor k_{eff} .

No entanto, apesar deste efeito redutor da condutividade térmica induzido pela adição de TiO_2 , faz-se necessário relembrar os efeitos que este causa na refratariedade (Figura 39) e resistência mecânica (Figura 43) do material. Desse modo, um compromisso entre todas estas propriedades deve ser observado durante a escolha da composição mais adequada para uma determinada aplicação.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, inicialmente foi observada a correlação entre a antecipação da temperatura de aumento da resistência mecânica (T_s) e o aparecimento de uma fase hidratada do tipo hidrocalumita em isolantes refratários macroporosos a base de alumina contendo CaCO_3 . Análises de DRIFT e DRX confirmaram o aparecimento desta fase nos sistemas investigados, os quais posteriormente foram avaliados de acordo com seu módulo elástico em função da temperatura ($E_{in situ}$), comprovando-se a diminuição de (T_s).

Adicionalmente, constatou-se que o uso de Ca(OH)_2 também seria capaz de promover a formação de hidrocalumita durante o processamento das espumas cerâmicas produzidas neste trabalho. Desse modo, investigou-se e confirmou-se a hipótese de que esta matéria-prima, bem como o CaO calcinado (que reage rapidamente com água formando hidróxido de cálcio), também seriam capazes de promover um efeito análogo ao visto pelo uso de CaCO_3 (reduzindo T_s).

Propõe-se que este efeito de redução da T_s do material ocorra devido a formação de uma fase do tipo hidrocalumita na interface entre as partículas cerâmicas durante o processamento. Assim, ao redor de $600\text{ }^\circ\text{C}$, a hidrocalumita se decompõe, originando CaO e C_{12}A_7 . Este último, além de apresentar nano porosidade intrínseca, sofre uma transformação de fase próximo à $650\text{ }^\circ\text{C}$, que o torna ainda mais reativo. Com isso, o C_{12}A_7 altamente reativo gerado na interface entre as partículas cerâmicas pode reagir, formando ligações entre as mesmas. Desse modo, este efeito é macroscopicamente percebido como um aumento na resistência mecânica do material, mesmo antes do início do processo de sinterização. Por fim, este mecanismo proposto para explicar a redução de T_s abre a possibilidade de se encontrar outras matérias-primas capazes de induzir efeitos análogos no $E_{in situ}$, mas trazendo consigo outras vantagens como menor pegada de carbono ou maior reatividade.

Os efeitos do uso de diferentes concentrações de Ca^{2+} em algumas propriedades físicas de refratários isolantes macroporosos à base de alumina também foram avaliados. Constatou-se que todas as fontes testadas [CaCO_3 , Ca(OH)_2 , CaO , CAC (em pó ou em suspensão aquosa estável)] e concentrações avaliadas foram efetivas em promover a formação *in situ* esperada de CA_6 após tratamento térmico a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h. No entanto, devido aos seus impactos na reologia do sistema, CaO e Ca(OH)_2 não se mostraram viáveis para utilização em quantidades suficientes para formar mais de 80 %-p de CA_6 após a queima, uma vez que causaram uma redução acentuada da porosidade total do material e aumento no seu valor de D_{50} . Por sua vez, o CaCO_3 pôde ser utilizado em concentração maiores. Foi observada uma tendência linear na redução da retração de queima em função da quantidade de CA_6 projetada para ser formada no equilíbrio termodinâmico sendo que, para a composição D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ se obteve expansão linear após a queima de $\sim 1\%$.

Adicionalmente, verificou-se que apenas CaCO_3 , Ca(OH)_2 e CaO foram capazes de reduzir T_s , em todas as concentrações de Ca^{2+} testadas. Assim, este comportamento, associado ao caráter expansivo apresentado pela formulação D CaCO_3/CAC , fizeram desta uma composição de interesse devido a possibilidade de que seja queimada em temperaturas menores – visando seu transporte e instalação –, para então finalizar sua queima *in situ*, fazendo com que as junções do revestimento refratário sejam fechadas, favorecendo que o mesmo permaneça um estado de tensões de compressão. Além disso, tendo em vista que o processo de fabricação do CAC demanda quantidades de energia maiores do que a produção de CaCO_3 (que é uma matéria-prima extraída da natureza), sua substituição em isolantes macroporosos, mesmo que parcial, tende a gerar redução do aporte energético necessário para a fabricação destes materiais.

Por fim, com o intuito de promover a redução da temperatura de formação do CA_6 , bem com seu aparecimento com maiores razões de aspecto, o uso dos aditivos SiO_2 , TiO_2 e ZnO – acrescentados à composição D $\text{CaCO}_3/\text{S71}$ em concentração variando de 0,6 %mol a 2,8 %mol – foi avaliado. Inicialmente,

constatou-se que apenas os dois primeiros provocaram redução expressiva na refratariedade sob carga do material, o que está em consonância com as possíveis fases que se podem formar, previstas por meio de simulações termodinâmicas. Análises de DRX quantitativo mostraram que TiO_2 e ZnO atuaram como agentes mineralizadores, reduzindo a temperatura de completa formação de CA_6 em 200 °C (de 1600 °C para 1400 °C) quando utilizados na concentração de 2,8 %mol, sendo que para TiO_2 uma grande fração de CA_6 (~ 80 %-p) se forma já em 1300 °C.

Nesta concentração de 2,8 %mol, TiO_2 e ZnO também induziram a formação de CA_6 com maior razão de aspecto, o aumento na porosidade total (comparado a composição D CaCO_3) e uma expansão linear de queima próxima a 0,2 %. Além disso, para as composições contendo ZnO , um aumento expressivo da resistência a compressão foi observado após a queima, o que foi atribuído a uma maior assimetria do CA_6 formado nestas composições, como evidenciou as micrografias apresentadas na Figura 44.

Assim, ao final desta dissertação de mestrado, foi possível fabricar – por um método que não utiliza matérias-primas tóxicas ou altamente poluentes – um material macroporoso, constituído majoritariamente de hibonita acicular produzida *in situ* na temperatura de 1400 °C, apresentando alta porosidade (> 80 %), expansão de queima após tratamento térmico a 1600 °C por 5 h, T_s de ~ 680 °C, alta refratariedade ($T_{0.5} > 1600$ °C) e condutividade térmica de ~ 0,55 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1200 °C. Desse modo, o emprego de tal material pode vir a auxiliar indústrias energointensivas a ampliar sua eficiência energética, reduzindo impactos ambientais e custos de produção.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados discutidos nesta dissertação, sugere-se os seguintes temas a serem explorados em trabalhos futuros:

- (i) Encontrar novas fontes de Ca^{2+} que também reduzam T_s e tragam outras características de interesse, como melhorar a resistência mecânica a verde do material;
- (ii) Estudar a influência da razão entre o tamanho médio de partícula das fontes de Ca^{2+} e da alumina na morfologia do CA_6 formado e nas propriedades físicas da cerâmica macroporosa;
- (iii) Analisar o efeito do uso de outras fontes de Al^{3+} em substituição ao óxido de alumínio [*e.g.* $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3] nas propriedades físicas da cerâmica macroporosa, na reologia da espuma pré-curada e na morfologia do CA_6 formado;
- (iv) Estudar novos agentes ligantes que possam substituir o CAC nos sistemas macroporosos desenvolvidos neste trabalho;
- (v) Adequar a reologia das espumas cerâmicas utilizadas neste trabalho para que possam ser conformadas por manufatura aditiva, permitindo a obtenção de geometrias complexas;
- (vi) Propor e avaliar o uso de outros agentes mineralizadores, como ZrO_2 e Nb_2O_5 .

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kerr, R.A. Natural gas from shale bursts onto the scene. **Science**, v. 328, n. 5986, p. 1624–1626, 2010.
- [2] Crane, H.; Kinderman, E.; Malhotra, R. **A cubic mile of oil: realities and options for averting the looming global energy crisis**. Oxford: Oxford University Press, 1 ed., 35–153 p., 2010.
- [3] IEA **World Energy Balances**. OECD, 2019. Disponível em <https://webstore.iea.org/world-energy-balances-2019>, acessado em 21/05/2020.
- [4] Liu, C.; Sun, X.; Chen, J.; Li, J. Statistical properties of country risk ratings under oil price volatility: evidence from selected oil-exporting countries. **Energy Policy**, v. 92, p. 234–245, 2016.
- [5] Changhyup, P.; Joe, M.K.; Ahn, T. A stochastic approach for integrating market and technical uncertainties in economic evaluations of petroleum development. **Petroleum Science**, v. 6, n. 3, p. 319–326, 2009.
- [6] EPE - Empresa de Pesquisa Energética Balanço Energético Nacional 2018. **Epe**, p. 296 p., 2017.
- [7] Schierning, G. Bring on the heat. **Nature Energy**, v. 3, n. 2, p. 92–93, 2018.
- [8] Silva, D.G.M.; Vasconcelos, W.L. Isolante térmico fibroso: motivos de sua utilização como revestimentos de trabalho em equipamentos industriais que operam em altas temperaturas - revisão da literatura - parte I. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 281–294, 2017.
- [9] Hesterberg, T.W.; Hart, G.A. Synthetic Vitreous Fibers: A Review of Toxicology Research and Its Impact on Hazard Classification. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 31, n. 1, p. 1–53, 2001.
- [10] Linnainmaa, M.; Kangas, J.; Mäkinen, M.; Metsärinne, S.; Tossavainen, A.; Sääntti, J.; Veteli, M.; Savolainen, H.; Kalliokoski, P. Exposure to refractory ceramic fibres in the metal industry. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 51, n.

6, p. 509–516, 2007.

[11] Studart, A.R.; Gonzenbach, U.T.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.

[12] Salvini, V.R.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. High temperature Al_2O_3 - CA_6 insulating foamed ceramics: processing and properties. **Interceram - Refrac. man.**, v. 59, n. 6, p. 335–339, 2012.

[13] Pelissari, P.I.B.G.B.; Angélico, R.A.; Salvini, V.R.; Vivaldini, D.O.; Pandolfelli, V.C. Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13356–13363, 2017.

[14] Papadopoulos, A.M. State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. **Energy and Buildings**, v. 37, n. 1, p. 77–86, 2005.

[15] Vivaldini, D.O.; Mourão, A.A.C.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Revisão: fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 297–309, 2014.

[16] Chen, P.S.; Liu, G.F. **Porous Materials**. Butterworth-Heinemann: Elsevier Ltd, 1ª ed., 576 p., 2014.

[17] Ohji, T.; Fukushima, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 2, p. 115–131, 2012.

[18] Asmi, D.; Low, I.M. Physical and mechanical characteristics *in situ* alumina/calcium hexa-aluminate composites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 20, p. 1735–1738, 1998.

[19] Domínguez, C.; Chevalier, J.; Torrecillas, R.; Fantozzi, G.; Domínguez, C.; Chevalier, J.; Torrecillas, R.; Fantozzi, G. Microstructure development in calcium hexaluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 3, p. 381–387, 2001.

[20] Li, Y.; Xiang, R.; Xu, N.; Wang, Q.; Li, S.; Wu, M.; Yang, C. Fabrication of

calcium hexaluminate-based porous ceramic with microsilica addition. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 15, n. 4, p. 1054–1059, 2018.

[21] Salomão, R.; Ferreira, V.L.; Oliveira, I.R. de; Souza, A.D.V.; Correr, W.R. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA_6) ceramics formed *in situ* from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4225–4235, 2016.

[22] Luz, A.P.; Consoni, L.B.; Pagliosa, C.; Aneziris, C.G.; Pandolfelli, V.C. Sintering effect of calcium carbonate in high-alumina refractory castables. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10486–10497, 2018.

[23] Cengel, Y.A. **Heat transfer: a practical approach**. Mcgraw-hill, 2^a Edição ed., 2002.

[24] Pifer, A.; Aurani, K.M. A teoria analítica do calor de Joseph Fourier: uma análise das bases conceituais e epistemológicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, n. 1, p. 1603, 2015.

[25] Ashby, M.F. **Material selection in mechanical design**. Oxford University Press, 3^a ed., 512p p., 2005.

[26] Tritt, T.M. **Thermal conductivity: theory, properties an applications**. New York: Kluwer Academic, 1 ed., 32–204 p., 2004.

[27] Kittel, C. **Introduction to solid state physics**. Hoboken: John Wiley & sons, 8 ed., 703 p., 2005.

[28] Carter, C.; Barry, M.G. **Ceramic materials**. New York, NY: Springer US, 1 ed., 706 p., 2007.

[29] Kingery, W.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. **Introduction to ceramics**. New York, NY: John Wiley & Sons, Ltd, 2 ed., 1056 p., 1975.

[30] Litovsky, E.; Shapiro, M.; Shavit, A. Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: part 2, refractories and ceramics with porosity exceeding 30%. **Journal of the**

American Ceramic Society, v. 79, n. 5, p. 1366–1376, 1996.

[31] Kaviany, M. **Principles of heat transfer in porous media**. New York, NY: Springer US, 509 p., 1991.

[32] Collishaw, P.G.; Evans, J.R.G. An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 9, p. 2261–2273, 1994.

[33] Modest, M.F. **Radiative heat transfer**. Academic Press, 2 ed., 439 p., 2003.

[34] Barsoum, M.W. **Fundamentals of ceramics**. Philadelphia: IOP, 709 p., 1997.

[35] Mostafavi Tehrani, S.S.; Shoraka, Y.; Diarce, G.; Taylor, R.A. An improved, generalized effective thermal conductivity method for rapid design of high temperature shell-and-tube latent heat thermal energy storage systems. **Renewable Energy**, v. 132, p. 694–708, 2019.

[36] Scheffler, M.; Colombo, P. **Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications**. New York, NY: John Wiley & Sons, Ltd, 1 ed., 313–359 p., 2005.

[37] Rethwische, D.G.; Callister, W.D. **Ciência e engenharia de materiais - uma introdução**. São Paulo, SP: LTC, 9 ed., 912 p., 2016.

[38] Blacus, V. **Eletromagnetic spectrum**. Disponível em https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_spectrum#/media/File:Electromagnetic-Spectrum.svg

[39] Siegel, R.; Howell, J.R. **Thermal radiation heat transfer vol. III: radiative transfer with absorbing, emitting and scattering**. Washington: Nasa, 1 ed., 863 p., 1973.

[40] Tilley, R.J.D. **Colour and the optical properties of materials**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

[41] Smakula, A. Synthetic crystals and polarizing materials. **Optica Acta**:

International Journal of Optics, v. 9, n. 3, p. 205–222, 1962.

[42] Tilley, R. **Understanding solids: the science of materials**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 1 ed., 662 p., 2004.

[43] Sabol, R. High-temperature insulating wools: classification. **Industrial Heating**, n. October, p. 1–6, 2016.

[44] Schumann, M.; San Miguel, L. Fiber-free ceramic insulation foam for highest temperatures – a new generation of HSE-friendly refractory products with multiple application possibilities. **Refractories Worldforum**, v. 9, n. 2, p. 50–58, 2017.

[45] Magni, E. Insulating firebrick – maximising energy. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 9, p. 2261–2273, 1993.

[46] Tychanicz-Kwiecień, M.; Wilk, J.; Gil, P. Review of high-temperature thermal insulation materials. **Journal of Thermophysics and Heat Transfer**, v. 33, n. 1, p. 271–284, 2019.

[47] Kudźma, A.; Antonovič, V.; Stonys, R.; Škamat, J. The investigation of properties of insulating refractory concrete with portland cement binder. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 96, n. 1, p. 012015, 2015.

[48] Caspersen, L. Next-generation insulating products cut energy consumption. **Industrial Heating**, v. 3, p. 1–7, 2001.

[49] Rick Sabol High-temperature insulating wools: application. **Industrial Heating**, n. February, p. 1–6, 2017.

[50] Maqsood, A.; Anis-ur-Rehman, M.; Gumen, V.; Thermal conductivity of ceramic fibres as a function of temperature and press load. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 16, p. 2057–2063, 2000.

[51] Gumen, V.; Haq, A. ul; Illyas, B.; Maqsood, A. High-temperature thermal conductivity of ceramic fibers. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 10, n. 4, p. 475–478, 2001.

- [52] Schumann, M. , San-Miguel, L. **Designing the next generation of ceramic insulation**. Disponível em <https://www.industrialheating.com/articles/95380-designing-the-next-generation-of-ceramic-insulation>
- [53] Salvini, V.R.; Rodrigues, J.A.; Neto, W.T.; Pandolfelli, V.C. Designing insulating ceramic foams for high temperature furnace lining. **Refractories Worldforum**, v. 2, n. 9, p. 1–5, 2017.
- [54] Norris, A.; Olson, R.A. **Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1 ed., 439–453 p., 2006.
- [55] ONU: International Agency for Research on Cancer **List of classifications**. Disponível em <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications-volumes/> Acesso em January 17, 2020.
- [56] Ermtraud, P.; Jubb, G.; Robinson, N. A new non-regulated fibre for use in iron and steel as 1430 °C RCF substitute. **Refractories Worldforum**, v. 9, n. 4, p. 1–5, 2017.
- [57] Salvo, L.; Martin, G.; Suard, M.; Marmottant, A.; Dendievel, R.; Blandin, J.-J. Processing and structures of solids foams. **Comptes Rendus Physique**, v. 15, n. 8–9, p. 662–673, 2014.
- [58] R, P.E. **Cellular-ceramic process and apparatus**. EUA: 1934.
- [59] Green, D.J.; Colombo, P. Cellular ceramics: Intriguing structures, novel properties, and innovative applications. **MRS Bulletin**, v. 28, n. 4, p. 296–300, 2003.
- [60] Ashby, M.R.; Medalist, R. The mechanical properties of cellular solids. **The Metallurgical Society of AIME**, v. 14, n. September, p. 1755–1769, 1983.
- [61] Poologasundarampillai, G.; Lee, P.D.; Lam, C.; Kourkouta, A.-M.; Jones, J.R. Compressive strength of bioactive sol-gel glass foam scaffolds. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 2, p. 229–237, 2016.
- [62] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; *et al.* Recommendations for the

characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

[63] Salvini, V.R.; Lasso, P.R.O.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Nontoxic processing of reliable macro-porous ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 13, n. 3, p. 522–531, 2016.

[64] Eom, J.H.; Kim, Y.W.; Raju, S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, n. 3, p. 220–242, 2013.

[65] Pereira, C.I. Desenvolvimento de um sistema de baixo custo para a caracterização de espumas estabilizadas com partículas cerâmicas. **Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos**, 2018.

[66] Drenckhan, W.; Saint-Jalmes, A. The science of foaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 228–259, 2015.

[67] Bergeron, V., Walstra, P. Foams. In: **Fundamentals of Interface and Colloid Science**. v.5.2005, p. 7.1-7.38.

[68] Binner, J.G.P.; Reichert, J. Processing of hydroxyapatite ceramic foams. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 21, p. 5717–5723, 1996.

[69] Park, J. II; Nie, Z.; Kumachev, A.; Abdelrahman, A.I.; Binks, B.P.; Stone, H.A.; Kumacheva, E. A microfluidic approach to chemically driven assembly of colloidal particles at gas-liquid interfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 29, p. 5300–5304, 2009.

[70] Barg, S.; Soltmann, C.; Andrade, M.; Koch, D.; Grathwohl, G. Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 9, p. 2823–2829, 2008.

[71] Vijayan, S.; Narasimman, R.; Prabhakaran, K. Freeze gelcasting of hydrogenated vegetable oil-in-aqueous alumina slurry emulsions for the preparation of macroporous ceramics. **Journal of the European Ceramic**

Society, v. 34, n. 16, p. 4347–4354, 2014.

[72] Barg, S.; Moraes, E.G. de; Koch, D.; Grathwohl, G. New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 12, p. 2439–2446, 2009.

[73] Vijayan, S.; Narasimman, R.; Prabhakaran, K. Freeze gelcasting of naphthalene-in-aqueous alumina slurry emulsions for the preparation of macroporous alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1487–1494, 2015.

[74] Celani, A.; Blackburn, S.; Simmons, M.J.H.; Stitt, E.H. Effect of mixing conditions on the wet preparation of ceramic foams. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 134, p. 1–14, 2018.

[75] Drenckhan, W.; Hutzler, S. Structure and energy of liquid foams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 224, p. 1–16, 2015.

[76] Huo, W.L.; Qi, F.; Zhang, X.Y.; Ma, N.; Gan, K.; Qu, Y.N.; Xu, J.; Yang, J.L. Ultralight alumina ceramic foams with single-grain wall using sodium dodecyl sulfate as long-chain surfactant. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4163–4170, 2016.

[77] Marinova, K.G.; Basheva, E.S.; Nenova, B.; Temelska, M.; Mirarefi, A.Y.; Campbell, B.; Ivanov, I.B. Physico-chemical factors controlling the foamability and foam stability of milk proteins: Sodium caseinate and whey protein concentrates. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1864–1876, 2009.

[78] Hunter, T.N.; Pugh, R.J.; Franks, G. V.; Jameson, G.J. The role of particles in stabilising foams and emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 137, n. 2, p. 57–81, 2008.

[79] Schramm, L.L.; Stasiuk, E.N.; Marangoni, D.G. Surfactants and their applications. **Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C**, v. 99, n. 2, p. 3–48, 2003.

[80] Lavergne, A.; Zhu, Y.; Pizzino, A.; Molinier, V.; Aubry, J.M. Synthesis and

foaming properties of new anionic surfactants based on a renewable building block: Sodium dodecyl isosorbide sulfates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, n. 2, p. 645–653, 2011.

[81] Jávora, Z.; Schreithofer, N.; Heiskanen, K. Multi-scale analysis of the effect of surfactants on bubble properties. **Minerals Engineering**, v. 99, p. 170–178, 2016.

[82] Eastoe, J.; Dalton, J.S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 2–3, p. 103–44, 2000.

[83] Cantat, I.; Cohen-Addad, S.; Elias, F.; Graner, F.; Höhler, R.; Pitois, O.; Rouyer, F.; Saint-Jalmes, A.; Flatman, R. **Foams: structure and dynamics**. Oxford University Press, 2013.

[84] Salvini, V.R.; Garcia, J.R.; Oliveira, I.R. de; Pandolfelli, V.C. Agente espumante e seus efeitos nas propriedades físicas de alumina porosa. **Cerâmica**, v. 52, p. 57–62, 2006.

[85] Fainerman, V.B.; Leser, M.E.; Michel, M.; Lucassen-Reynders, E.H.; Miller, R. Kinetics of the desorption of surfactants and proteins from adsorption layers at the solution/air interface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 19, p. 9672–9677, 2005.

[86] Fainerman, V.B.; Miller, R.; Ferri, J.K.; Watzke, H.; Leser, M.E.; Michel, M. Reversibility and irreversibility of adsorption of surfactants and proteins at liquid interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 123–126, n. SPEC. ISS., p. 163–171, 2006.

[87] B. Fainerman, V.; R. Miller Thermodynamics of adsorption of surfactants at the fluid interfaces. **Studies in Interface Science**, v. 13, n. i, p. 99–188, 2001.

[88] Xu, G.; Li, J.; Cui, H.; He, Q.; Zhang, Z.; Zhan, X. Biotemplated fabrication of porous alumina ceramics with controllable pore size using bioactive yeast as pore-forming agent. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 7042–7047, 2015.

- [89] Yunfei, H.; Yazhuo, S.; Honglai, L.; Dominique, L.; Anniina, S. Surfactant adsorption onto interfaces: Measuring the surface excess in time. **Langmuir**, v. 28, n. 6, p. 3146–3151, 2012.
- [90] Stein, P.E.; Leslie, A.G.; Finch, J.T.; Carrell, R.W. Crystal structure of uncleaved ovalbumin at 1.95 Å resolution. **Journal of Molecular Biology**, v. 221, n. 3, p. 941–59, 1991.
- [91] Mitropoulos, V.; Mütze, A.; Fischer, P. Mechanical properties of protein adsorption layers at the air/water and oil/water interface: A comparison in light of the thermodynamical stability of proteins. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 206, p. 195–206, 2014.
- [92] Bos, M.A.; Vliet, T. van Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 91, n. 3, p. 437–71, 2001.
- [93] Saint-Jalmes, A.; Peugeot, M.L.; Ferraz, H.; Langevin, D. Differences between protein and surfactant foams: Microscopic properties, stability and coarsening. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 263, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 219–225, 2005.
- [94] Maas, M.; Bodnar, P.M.; Hess, U.; Treccani, L.; Rezwani, K. Towards the synthesis of hydroxyapatite/protein scaffolds with controlled porosities: Bulk and interfacial shear rheology of a hydroxyapatite suspension with protein additives. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 529–535, 2013.
- [95] Sandoval, M.L.; Camerucci, M.A. Rheological behavior of aqueous mullite-albumin-methylcellulose systems. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7243–7252, 2017.
- [96] Binks, B.P. Particles as surfactants—similarities and differences. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, n. 1–2, p. 21–41, 2002.
- [97] Du, Z.; Bilbao-Montoya, M.P.; Binks, B.P.; Dickinson, E.; Ettelaie, R.; Murray, B.S. Outstanding stability of particle-stabilized bubbles. **Langmuir**, v. 19, n. 8, p. 3106–3108, 2003.

- [98] Sawai, H.; Orgel, L.E. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC, NC: IUPAC, 3532-3 p., 2009.
- [99] Binks, B.P.; Lumsdon, S.O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 8622–8631, 2000.
- [100] Binks, B.P.; Murakami, R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water. **Nature Materials**, v. 5, n. 11, p. 865–869, 2006.
- [101] Aveyard, R.; Binks, B.P.; Clint, J.H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 503–546, 2003.
- [102] Binks, B.P.; Kirkland, M.; Rodrigues, J.A. Origin of stabilisation of aqueous foams in nanoparticle-surfactant mixtures. **Soft Matter**, v. 4, n. 12, p. 2373–2382, 2008.
- [103] Wang, J.; Nguyen, A. V.; Farrokhpay, S. A critical review of the growth, drainage and collapse of foams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 55–70, 2016.
- [104] Ramsden, W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 72, n. 477–486, p. 156–164, 1904.
- [105] Kaptay, G., Babcsán, N. Particle stabilized foams. In: **Foam engineering**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012, p. 121–143.
- [106] Hilgenfeldt, S.; Koehler, S.A.; Stone, H.A. Dynamics of coarsening foams: Accelerated and self-limiting drainage. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 20, p. 4704–4707, 2001.
- [107] Saint-Jalmes, A. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. **Soft Matter**, v. 2, n. 10, p. 836–849, 2006.
- [108] Law, B.M.; McBride, S.P.; Wang, J.Y.; Wi, H.S.; Paneru, G.; Betelu, S.;

Ushijima, B.; Takata, Y.; Flanders, B.; *et al.* Line tension and its influence on droplets and particles at surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 92, n. 1, p. 1–39, 2017.

[109] Ettelaie, R.; Murray, B.S. Evolution of bubble size distribution in particle stabilised bubble dispersions: Competition between particle adsorption and dissolution kinetics. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 475, p. 27–36, 2015.

[110] Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 16–22, 2007.

[111] Krauss Juillerat, F.; Gonzenbach, U.T.; Elser, P.; Studart, A.R.; Gauckler, L.J. Microstructural control of self-setting particle-stabilized ceramic foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 77–83, 2011.

[112] Lin, P.W.; Shen, P. Onset sintering-coarsening-coalescence kinetics of calcite powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15–16, p. 3265–3272, 2013.

[113] Santos, T. dos; Pinola, F.G.; Luz, A.P.; Pagliosa, C.; Pandolfelli, V.C. Al₂O₃ -MgO refractory castables with enhanced explosion resistance due to *in situ* formation of phases with lamellar structure. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 8048–8056, 2018.

[114] Mishra, G.; Dash, B.; Pandey, S.; Sethi, D. Ternary layered double hydroxides (LDH) based on Cu- substituted Zn Al for the design of efficient antibacterial ceramics. **Applied Clay Science**, v. 165, p. 214–222, 2018.

[115] Zümreoglu-Karan, B.; Ay, A. Layered double hydroxides — multifunctional nanomaterials. **Chemical Papers**, v. 66, n. 1, p. 1–10, 2012.

[116] Tian, J.; Guo, Q. Thermal decomposition of hydrocalumite over a temperature range of 400–1500°C and its structure reconstruction in water. **Journal of Chemistry**, v. 2014, p. 1–8, 2014.

- [117] Grishchenko, R.O.; Emelina, A.L.; Makarov, P.Y. Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel's salt. **Thermochimica Acta**, v. 570, p. 74–79, 2013.
- [118] Utsunomiya, A.; Tanaka, K.; Morikawa, H.; Marumo, F.; Kojima, H. Structure refinement of $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 75, n. 1, p. 197–200, 1988.
- [119] Hallstedl, B. Assessment of the $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 15–23, 1990.
- [120] An, L.; Chan, H.M.; Soni, K.K. Control of calcium hexaluminate grain morphology in *in-situ* toughened ceramic composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 12, p. 3223–3229, 1996.
- [121] Callender, R.L.; Barron, A.R. Facile synthesis of aluminum-containing mixed-metal oxides using doped carboxylate alumoxane nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 7, p. 1777–1789, 2004.
- [122] Cinibulk, M.K.; Hay, R.S. Textured magnetoplumbite fiber-matrix interphase derived from sol-gel fiber coatings. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 5, p. 1233–1246, 1996.
- [123] Tulliani, J.M.; Pagès, G.; Fantozzi, G.; Montanaro, L. Dilatometry as a tool to study a new synthesis for calcium hexaluminate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 3, p. 1135–1140, 2003.
- [124] Kawaguchi, K.; Suzuki, Y.; Goto, T.; Cho, S.H.; Sekino, T. Homogeneously bulk porous calcium hexaaluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$): Reactive sintering and microstructure development. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 4462–4466, 2018.
- [125] Wang, F.; Li, X.; Chen, P.; Kale, G.M.; Zhu, B. The adjustment of CA_6 morphology and its effect on the thermo-mechanical properties of high temperature composites. p. 977–983, 2018.
- [126] Sarpoolaky, H.; Ahari, K.; Lee, W.. Influence of *in situ* phase formation

on microstructural evolution and properties of castable refractories. **Ceramics International**, v. 28, n. 5, p. 487–493, 2002.

[127] Overhoff, A.; Buhr, A.; Grass, J.; Wuthnow, H. New microporous materials for use in modern firing plants. **Process Engineering**, v. 82, n. 8, p. 1–5, 2005.

[128] Kockegey-Lorenz, R.; Buhr, A.; Racher, R.P. Industrial application experiences with microporous calcium hexaluminate insulating material SLA-92. **48th International Colloquium on Refractories, Aachen**, p. 66–70, 2005.

[129] Liu, J.; Gu, H.; Zhang, M.; Huang, A.; Li, H. Improvement in fatigue resistance performance of corundum castables with addition of different size calcium hexaluminate particles. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, p. 225–232, 2019.

[130] Majocchi, L.; Gropp, G.; Cristiani, C.; Forzatti, P.; Basini, L.; Guarinoni, A. Partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh-hexaaluminate-based catalysts. **Catalysis Letters**, v. 65, p. 49–56, 2000.

[131] Ferrandon, M.; Krause, T. Role of the oxide support on the performance of Rh catalysts for the autothermal reforming of gasoline and gasoline surrogates to hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, p. 135–145, 2006.

[132] Salomão, R.; Ferreira, V.L.; Costa, L.M.M.; Oliveira, I.R. de Effects of the initial CaO-Al₂O₃ ratio on the microstructure development and mechanical properties of porous calcium hexaluminate. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 2626–2631, 2018.

[133] Salvini, V.R.; Sandurkov, B.A.; Gunnewiek, R.F.K.; Rosa, D.S.; Pandolfelli, V.C. Porous Ceramics with Tailored Properties: A new direct-foaming technique. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 3, p. 9401–9405, 2007.

[134] Salvini, V.R.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Foam sprayed porous insulating refractories. **Refract. Worldforum**, v. 4, n. April, p. 93–97, 2012.

[135] ASTM E1875-13: Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by sonic resonance. 2013.

- [136] ASTM C380-00: Standard test methods for apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure. p. 1–5, 2013.
- [137] ASTM C583-15: Standard test method for modulus of rupture of refractory materials at elevated temperatures. p. 1–6, 2015.
- [138] ASTM C1113: Standard test method for thermal conductivity of refractories by hot wire (Platinum Resistance Thermometer Technique). 2019.
- [139] Linares, C.; Bretto, P.; Álvarez, R.; Ocanto, F.; Corao, C.; Betancourt, P.; Brito, J.L. Evaluation of calcined hydrocalumite-type materials as supports of CoMo and NiMo for thiophene hydrodesulfuration reaction. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 823–828, 2014.
- [140] Klaus, S.R.; Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffler, F. Hydration kinetics of CA_2 and CA - Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 62–69, 2013.
- [141] Cardoso, F.A.; Innocentini, M.D.M.; Akiyoshi, M.M.; Pandolfelli, V.C. Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2073–2078, 2004.
- [142] Oliveira, I.R.; Ortega, F.S.; Pandolfelli, V.C. Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1545–1552, 2009.
- [143] Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Halting the calcium aluminate cement hydration process. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3789–3793, 2011.
- [144] Klaus, S.R., Buhr, A., Schmidt, D., Kuiper, S. Hydration of calcium aluminate cement phase CA and CA_2 in refractory applications. In: **The Unified International Technical Conference on Refractories, At Vienna, Austria**. 2015, p. 4.
- [145] Sakihama, J.; Salomão, R. Microstructure development in porous calcium hexaluminate and application as a high-temperature thermal insulator: a critical

review. **Interceram - International Ceramic Review**, v. 68, n. S1, p. 58–65, 2019.

[146] Tolkacheva, A.S.; Shkerin, S.N.; Korzun, I. V.; Plaksin, S. V.; Khrustov, V.R.; Ordinartsev, D.P. Phase transition in mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 7, p. 1014–1018, 2012.

[147] Shkerin, S.N.; Tolkacheva, A.S.; Korzun, I. V.; Plaksin, S. V.; Vovkotrub, E.G.; Zabolotskaya, E. V. Phase transitions in mayenite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 3, p. 1209–1216, 2016.

[148] Pereira, A.L.; Reis, M.A.; Ferreira, L.L.H.C.; Passos, E.R.; Ribeiro, L.C.; Novo, M.M.M.; Nakachima, P.M. Characterization of a new sintered calcium aluminate cement. **Refractories Worldforum**, v. 3, n. 9, p. 3–6, 2017.

[149] Chenier, P.J. Chemicals from limestone. In: **Survey of industrial chemistry**. Boston, MA: Springer US, 2002, p. 65–74.

[150] Seeber, B.S.M.; Gonzenbach, U.T.; Gauckler, L.J. Mechanical properties of highly porous alumina foams. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 17, p. 2281–2287, 2013.

[151] Salvini, V.R., Pandolfelli, V.C., Spinelli, D. Mechanical properties of porous ceramics. In: **Recent Advances in Porous Ceramics**. InTech, 2018,

[152] Santos Junior, T., Borges, O.H., Machado, V.V.S., Salvini, V.R., Pandolfelli, V.C., Parr, C. Development of Al_2O_3 -CAC refractory macroporous ceramics derived from ultrastable foams and CAC aqueous suspensions. In: **The Unified International Technical Conference on Refractories**. Yokohama - Japan: 2019, p. 1–4.

[153] Mao, X. Processing of ceramic foams. In: **Recent Advances in Porous Ceramics**. InTech, 2018,

[154] Ruiz-Agudo, E.; Rodriguez-Navarro, C. Microstructure and rheology of lime putty. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 3868–3877, 2010.

[155] Irabien, A.; Toquero, A.; Ortiz, M.I. Kinetic behaviour of non-isothermal

lime hydration. **The Chemical Engineering Journal**, v. 40, n. 2, p. 93–99, 1989.

[156] Santos Jr, T.; Pereira, C.I.; Gonçalves, R.; Salvini, V.R.; Zetterström, C.; Wöhrmeyer, C.; Parr, C.; Pandolfelli, V.C. Gluconate action in the hydration of calcium aluminate cements: theoretical study, processing of aqueous suspensions and hydration reactivation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 8, p. 2748–2759, 2019.

[157] Nehdi, M. Why some carbonate fillers cause rapid increases of viscosity in dispersed cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1663–1669, 2000.

[158] Consonni, L.B.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Binding additives with sintering action for high-alumina based castables. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15290–15297, 2019.

[159] Wulf, R.; Barth, G.; Gross, U. Intercomparison of insulation thermal conductivities measured by various methods. **International Journal of Thermophysics**, v. 28, n. 5, p. 1679–1692, 2007.

[160] Cinibulk, M.K. Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 12, p. 3157–3168, 1998.

[161] Fact-Web , FactSage **Al₂O₃-ZnO phase diagram using FToxide (oxide databases)**. Disponível em http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Zn-O_Al2O3-ZnO.jpg&dir=FToxid.

[162] Yuan, W.; Tang, H.; Shang, H.; Li, J.; Deng, C.; Zhu, H. Effects of TiO₂ addition on kinetics of *in situ* spinel formation and properties of alumina-magnesia refractory castables. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 121–128, 2017.

[163] Reed, J.S. **Principles of ceramics processing**. Wiley-Interscience, 2nd ed., 688 p., 1995.

[164] Bolio-Arceo, H.; Glasser, F.P. Zinc oxide in cement clinkering: part 1.

Systems CaO—ZnO—Al₂O₃ and CaO—ZnO—Fe₂O₃. **Advances in Cement Research**, v. 10, n. 1, p. 25–32, 1998.

[165] Khajornboon, J.; Ota, K.; Washijima, K.; Shiono, T. Control of hexagonal plate-like microstructure of *in-situ* calcium hexaluminate in monolithic refractories. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 6, n. 3, p. 196–204, 2018.

[166] Kuhn, J.; Gleissner, T.; Arduini-Schuster, M.C.; Korder, S.; Fricke, J. Integration of mineral powders into SiO₂ aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 186, p. 291–295, 1995.

[167] Wang, J.; Kuhn, J.; Lu, X. Monolithic silica aerogel insulation doped with TiO₂ powder and ceramic fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 186, n. 95, p. 296–300, 1995.

APÊNDICE A

Tabela 10: Porcentagens mássicas das composições simuladas utilizando o software FactSage®. Foram considerados como impurezas das matérias-primas K_2O , Na_2O , SiO_2 e Fe_2O_3 , baseando-se nas análises químicas fornecidas pelos respectivos fabricantes.

		Concentração do óxido (%-p)						
		Al_2O_3	$CaCO_3$	$Na_2O + K_2O$	Fe_2O_3	SiO_2	ZnO	TiO_2
Formulações	D $CaCO_3/S71$	85,82	14,05	0,081	0,023	0,026	-	-
	0.6 Zn	85,82	14,05	0,081	0,023	0,026	0,071	-
	1.2 Zn	85,82	14,05	0,081	0,023	0,026	0,142	-
	2.8 Zn	85,82	14,05	0,081	0,023	0,026	0,332	-
	0.6 Si	85,82	14,05	0,081	0,023	0,078	-	-
	1.2 Si	85,82	14,05	0,081	0,023	0,130	-	-
	2.8 Si	85,82	14,05	0,081	0,023	0,269	-	-
	0.6 Ti	85,82	14,05	0,081	0,023	0,026	-	0,069
	1.2 Ti	85,82	14,05	0,081	0,023	0,026	-	0,138
	2.8 Ti	85,82	14,05	0,081	0,023	0,026	-	0,322