

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

ENGENHARIA DE MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS POROSAS

Diogo Oliva Vivaldini

São Carlos  
2013



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

ENGENHARIA DE MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS POROSAS

Diogo Oliva Vivaldini

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 C. Pandolfelli  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

V855em

Vivaldini, Diogo Oliva.

Engenharia de microestrutura de cerâmicas porosas /  
Diogo Oliva Vivaldini. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
201 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2013.

1. Material cerâmico. 2. Cerâmicas porosas. 3.  
Microestrutura. 4. Engenharia. I. Título.

CDD: 620.14 (20<sup>a</sup>)

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2010)



**BANCA EXAMINADORA**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DE

DIOGO OLIVA VIVALDINI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E

ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO

CARLOS, EM 28 de fevereiro de 2013

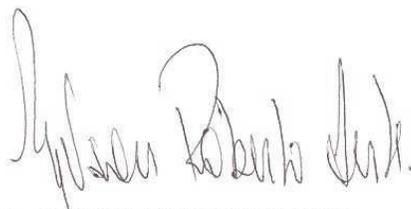
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. VICTOR CARLOS PANDOLFELLI

Presidente da Banca

UFSCar



Prof. Dr. EDSON ROBERTO LEITE

UFSCar



Dra. VÂNIA REGINA SALVINI

FOSECO S.A.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida e saúde que me foram concedidas.

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli pela excelente orientação, intensa dedicação e pela grande paciência dispendidas com a minha pessoa, sem as quais teria sido impossível a conclusão deste trabalho. É com grande satisfação que posso afirmar que não há nada que eu pudesse ter feito em dois anos que pudesse acrescentar tanto ao meu desenvolvimento como engenheiro e cientista quanto o fez esta interação com o Prof. Pandolfelli.

À Dra. Vânia Regina Salvini pelas aulas teóricas e de laboratório, pela enorme ajuda, paciência e conselhos sem as quais este trabalho não teria sido possível.

Ao aluno de iniciação científica Amadeu Aron Citroni Mourão pelo companheirismo, apoio, amizade e pelas discussões frutíferas que ocorreram em quase todos os dias deste trabalho.

A todos os colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) pelas discussões formais e informais, pela troca de idéias, pela amizade e pelo constante apoio. Agradeço especialmente ao Dr. Dan Myaji, ao Rodrigo Mori, ao Eduardo Prestes, à Dra. Ana Paula da Luz, ao Tiago Moro, ao Diego Martinez, ao Dr. Tiago Marcolino de Souza e ao Tiago Balbino.

Ao físico Nassim Hamein, cujos estudos serviram de inspiração para uma das teorias desenvolvidas neste trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) pelo apoio que me foi dado em diversos momentos. Agradeço especialmente ao Walter Mariano e ao José Binotto.

Finalmente, gostaria de agradecer a CNPq pelo apoio financeiro.



## RESUMO

Isolantes refratários são utilizados com o objetivo de reduzir as perdas térmicas em processos industriais, por meio da diminuição da taxa de transferência de energia entre regiões de um sistema cujas temperaturas são distintas, aumentando assim a eficiência energética de diversos processos industriais. Esta tendência de otimizar o uso da energia não é um fenômeno recente, mas vem se intensificando à medida que os custos de sua utilização tem aumentado. A capacidade de isolamento térmico de processos que operam em elevadas temperaturas tem influência direta sobre os gastos energéticos, os quais podem ser reduzidos caso o desempenho dos isolantes seja aprimorado. O presente trabalho procurou avaliar a influência da microestrutura de isolantes refratários na capacidade de isolamento térmico, identificando quais são aquelas mais adequadas. Além disso, buscou-se avaliar e identificar rotas de processamento que possam produzir as microestruturas desejadas por meio do estudo das principais variáveis na fabricação de espumas obtidas a partir de suspensões aquosas cerâmicas. Além da porosidade desejada, tais estruturas devem permanecer estáveis durante a etapa de cura, sem permitir a ocorrência de crescimento de bolhas. A estabilidade dessas espumas líquidas foi estudada em profundidade e modelos teóricos que buscam prever as restrições geométricas e de estabilidade/espumabilidade deste sistema trifásico (gás-líquido-partículas) foram gerados. A estabilidade térmica de microestruturas porosas também foi pesquisada, pois estas devem operar continuamente em temperaturas elevadas sem que haja redução significativa da porosidade. Para evitar este fenômeno foram avaliadas rotas para controlar a taxa de eliminação dos poros em função do tamanho destes e da composição química dos contornos de grão da microestrutura. A partir deste trabalho é possível oferecer um conhecimento mais detalhado e aprofundado da tecnologia de produção de espumas cerâmicas e propor formas inovadoras de aumentar a eficiência de isolamento térmico destes materiais.



## **POROUS CERAMICS MICROSTRUCTURE ENGINEERING**

### **ABSTRACT**

Refractory insulating is used to reduce thermal losses in industrial processes by decreasing the energy transfer rate between regions with distinct temperatures, therefore, increasing the energy efficiency of various industrial processes. Such efficiency optimization trend is not a recent phenomenon, instead, it has been intensified with the constant rise of the energy costs. The thermal insulation capacity of processes operating at high temperatures presents a direct correlation with energy costs, which can be reduced if the insulating performance is enhanced. The present work evaluated the refractory insulating microstructure effect on the material's thermal insulation capacity by indentifying their most suitable microstructural features. Moreover, the work aimed to select and analyze processing routes that could result the required microstructures by pointing out the main variables of ceramic foams generated by aqueous suspensions. Such foams must remain stable during the curing step, inhibiting the bubble coarsening. The liquid foams stability was studied in depth and theoretical models that aim to predict the geometrical and stability/foamability restrictions of the three-phase system (gas-liquid-particles) were generated. The thermal stability of porous microstructures was also analyzed, as they must also remain stable at high temperatures, without any significative porosity reduction and dimensional change of the body. In order to avoid these drawbacks, some routes to control the pore densification rate as a function of their sizes and of the grain boundaries' chemical composition were evaluated. At last, this work led to a detailed and advanced knowledge of ceramic foams technology and suggested innovative ways to enhance the thermal insulation efficiency of such materials.



## PUBLICAÇÕES

- VIVALDINI, D. O.; SALVINI, V.R. ; LUZ, A.P. ; PANDOLFELLI, V.C., Road Maps for Processing Foams Containing Particles. *Ceramics International*, aceito para publicação, 2013.

-VIVALDINI, D.O.; LUZ, A.P.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C., Why Foams Containing Colloidal Hydrophilic Particles are Unstable?. *Ceramics International*, aceito para publicação, 2013.

-VIVALDINI, D.O.; LUZ, A.P.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C., In situ  $\alpha$ -alumina hydrophobization dynamics at acid pH: effectiveness limitations of short-chain amphiphilic molecules. *Ceramics International*, submetido, 2013.

- 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 (São Paulo. Impresso)*, aceito para publicação 2013.

- MOURÃO, A. A. C.; VIVALDINI, D. O.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V. C., Fundamentos e análise de tintas refratárias de alta emissividade. *Cerâmica (São Paulo. Impresso)*, aceito para publicação, 2013.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	5
3. JUSTIFICATIVA .....	7
4. REVISÃO DA LITERATURA .....	9
4.1. Fundamentos de Transferência de Energia Térmica .....	9
4.2. A Condutividade Térmica de Microestruturas Cerâmicas Porosas .....	11
4.2.1 Condução .....	11
4.2.2 Radiação.....	16
4.2.3 Convecção.....	24
4.2.4 Considerações Gerais Sobre Condutividade Térmica .....	26
4.3. Modelos Teóricos Para a Simulação de $K_{\text{cond}}$ , $K_{\text{rad}}$ e $K_{\text{ef}}$ .....	26
4.3.1. Modelo de Maxwell-Eucken.....	27
4.3.2. Modelo de Bruggeman .....	29
4.3.3. Modelo de Meio Efetivo (EMT) .....	29
4.3.4. Modelo de Litovsky.....	30
4.3.5. Modelo de Glicksman .....	28
4.3.6. Modelo de Russel.....	31
4.3.7. Modelo de Singh e Kasana.....	31
4.3.8. Modelo de Dul'nev .....	32
4.3.9. Outros Modelos .....	33
4.3.10. Modelo para a Condução Térmica nos Gases ( $K_g$ ) .....	34
4.3.11. Modelos para o Mecanismo de Radiação.....	35

4.3.12. Modelo Híbrido: Chiew e Glandt .....	36
4.3.13. Considerações Gerais Sobre os Modelos Teóricos .....	37
4.4. Isolantes Térmicos Cerâmicos .....	37
4.5. Resistência Mecânica de Materiais Porosos .....	40
4.6. Sinterização de Microestruturas Cerâmicas .....	42
4.6.1. A Estabilidade ou Eliminação de Poros Pequenos (Poros das Paredes das Células).....	47
4.6.2. Termodinâmica e Cinética para Eliminação de Poros Grandes .....	51
4.6.2.1 Termodinâmica Aplicada a Poros Grandes .....	51
4.6.2.2 Cinética de Eliminação de Poros Grandes .....	59
4.6.3 A Influência de Dopantes na Cinética de Eliminação de Poros .....	65
4.7. Fundamentos para Obtenção de Estruturas Porosas pelo Método da Espumação Direta.....	68
5. MATERIAIS E MÉTODOS .....	83
5.1. Cálculos Matemáticos e Simulações.....	83
5.1.1. Simulações de Espalhamento de Radiação Térmica.....	83
5.1.2. Cálculos da Condutividade Térmica Efetiva de Microestruturas Cerâmicas Porosas.....	84
5.1.3. Cálculos da Resistência Mecânica de Estruturas Porosas e Definição de um Índice de Mérito Termomecânico para Isolantes Térmicos .....	83
5.1.4. Cálculos do Tempo de Eliminação de Poros.....	86
5.1.5. Cálculos Relativos a Espumas Contendo Partículas.....	87
5.1.5.1. Derivação do Modelo de Geometria Crítica de Espumas Contendo Partículas.....	88
5.1.5.2. Construção de Mapas de Processamento de Espumas.....	90
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	93
6.1 Materiais e Fundamentação para a Elevação do Desempenho de Isolantes Térmicos Cerâmicos .....	93
6.2 Simulação de Condutividade Térmica Efetiva ( $K_{ef}$ ) Para Sistemas com Alto Teor de Alumina.....	97
6.2.1 Simulação da Condutividade Térmica Efetiva para a Alumina em Função do Tamanho de Poros.....	102
6.3 Avaliação de Índices de Mérito para o Desempenho Termomecânico de Isolantes Térmicos .....	105

6.4 Resultados Teóricos da Cinética de Eliminação de Poros para a Alumina.....	110
6.4.1 Cálculo do Tamanho de Grão Crítico ( $G_c$ ) para a Alumina Pura ...	110
6.4.2 Cálculo de Tempo de Eliminação de Poros ( $t_s$ ) para a Alumina Pura.....	111
6.4.3 Cálculo da Tensão de Sinterização ( $\sigma$ ) e da taxa de variação volumétrica $dV/dt$ de Poros para a Alumina.....	118
6.4.4 Efeito de Dopantes na Cinética de Eliminação de Poros em Microestrutura de Alumina .....	120
6.5 Derivação do Modelo de Geometria Crítica de Espumas Contendo Partículas.....	123
6.5.1 Cálculo da Espessura do Filme ( $e_f$ ) em Função do Tamanho de Bolhas e da Porosidade.....	125
6.5.2 Cálculo do Número de Partículas ( $n_p$ ) ao Redor de Uma Bolha ....	128
6.5.3 Definição e Cálculo de $n_{p \text{ crit}}$ e $2R_{B \text{ crit}}$ .....	132
6.5.4 Comparação com os Dados da Literatura .....	138
6.5.5 Conclusões do Modelo de Geometria Crítica .....	142
6.6 Definição de Um Índice de Estabilidade e Mapas de Processamento de Espumas Contendo Partículas .....	144
6.6.1 Definição do Índice de Estabilidade.....	144
6.6.2 Mapa de Processamento de Espumas Contendo Partículas.....	148
6.6.2.1 Espumas Contendo Partículas Poliméricas (Sistema 1) .....	150
6.6.2.2 Espumas Contendo Partículas Cerâmicas (Sistema 2) .....	151
6.6.2.3 Espumas de Alumina com Alteração da Força Iônica (Sistema 3) .....	152
6.6.2.4 Espumas de Alumina com Diferentes Modificadores (Sistema 4) .....	153
6.6.3 Conclusões dos Mapas de Processamento de Espumas.....	157
7. CONCLUSÕES FINAIS DO TRABALHO .....	159
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	165
APÊNDICE A.....	185
APÊNDICE B.....	187
APÊNDICE C .....	189

APÊNDICE D.....	191
APÊNDICE E.....	195
APÊNDICE F.....	201

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Dependência do número de Nussel com o de Rayleigh [11].....	25
Tabela 2: Condutividade térmica e parâmetros microestruturais de isolantes comerciais.....	38
Tabela 3: Características das espumas de alumina produzidas por Gonzenbach et al [159]. ....	79
Tabela 4: Representação gráfica das curvas de cada modelo matemático. ....	98
Tabela 5: Representação gráfica em função dos parâmetros ( $D_p$ = diâmetro médio dos poros e $P$ = %volumétrica de poros) das microestruturas de alumina (100%) cujos valores de $\sigma_c$ e $K_{ef}$ foram simulados e apresentados nas Figuras 29 e 30. ....	107
Tabela 6: Comparação entre valores de $2R_B$ crit calculados por meio da equação 84 e do modelo de Liu et al (Eq. 76) com dados experimentais ( $2R_B$ ). ....	138
Tabela 7: Valores de $Sd_g$ calculados por meio do ajuste matemático das curvas de distribuição de bolhas de espumas contendo partículas de alumina produzidas por Gonzenbach et al [135]. ....	199



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representação esquemática da passagem do fluxo de energia térmica através de um material na forma de placa .....	10
Figura 2 Condutividade térmica de cerâmicas em função da temperatura [14],[15], [16][17]. .....	13
Figura 3 Condutividade relativa do gás em função da relação entre o tamanho do poro e o livre caminho médio do gás ( $l_{gás}$ ) [18].....	15
Figura 4: Condutividade térmica do ar em função da temperatura [19]. .....	15
Figura 5 Espectro de radiação eletromagnética [22], [23]. .....	17
Figura 6 Espectro de potência emissiva de um corpo negro em diferentes temperaturas [23]. .....	18
Figura 7 Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para diversos materiais cerâmicos (adaptado de [23]).....	21
Figura 8 Esquema de retroespalhamento causado por poros ou partículas (círculos escuros) em dois feixes (A e B) de radiação incidentes na superfície de um material (adaptado de [28]). .....	21
Figura 9 Representação da microestrutura descrita por alguns modelos matemáticos. A figura A representa ME1; a figura B representa ME2; a figura C representa o modelo EMT; a figura D representa o modelo de Dul'nev; a figura E representa o modelo em paralelo ( $K_{\parallel}$ ) e a figura F representa o modelo em série ( $K_{\perp}$ ) [32]. .....	28
Figura 10: Poro coordenado por grãos (adaptado de [84]) .....	52
Figura 11: Esquema demonstrando o ângulo diedral ( $\theta_D$ ) entre contornos de grão e a superfície. (Adaptado de [86].).....	54

Figura 12: Número de coordenação crítico ( $N_c$ ) em função do ângulo diedral ( $\theta_D$ ). .....	54
Figura 13: Esquema do modelo de poro tridimensional proposto por Shi [89].	56
Figura 14: Razão entre o tamanho de poro crítico ( $r_c$ ) e o tamanho de grão ( $G$ ) em função do ângulo diedral ( $\theta_D$ ). .....	57
Figura 15: Coeficiente de difusão efetivo ( $\bar{\delta}_c D_c$ ) para a $\alpha$ -alumina pura e dopada com diversos tipos de íons [114,108,110]. .....	67
Figura 16: Esquema do arranjo das partículas (círculos claros) confinadas no filme entre as bolhas (círculos escuros) de uma espuma (adaptado de [149]).	77
Figura 17: Coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) para radiação com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a $1,5\mu\text{m}$ em função do tamanho do poro para alguns materiais cerâmicos com 80% de porosidade para a temperatura de $1660^\circ\text{C}$ . .....	94
Figura 18: Coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) para radiação com comprimento de onda ( $\lambda$ ) $3,5\mu\text{m}$ em função do tamanho do poro para alguns materiais cerâmicos com 80% de porosidade para a temperatura de $550^\circ\text{C}$ . .....	94
Figura 19: Coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) para alumina em função do tamanho do poro para dois comprimentos de onda de radiação térmica ( $\lambda=1,5$ e $3,5\mu\text{m}$ ) referentes às temperaturas de $550^\circ\text{C}$ e $1650^\circ\text{C}$ , respectivamente. ....	95
Figura 20: Coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) calculado para alumina, em função do diâmetro do poro e da porosidade (%) para comprimento de onda de $1,5\mu\text{m}$ ( $1660^\circ\text{C}$ ). .....	96
Figura 21: Coeficiente de extinção de Rosseland, $\beta_R$ , em função da porosidade total (%) e do diâmetro dos poros de uma microestrutura de alumina. ....	97
Figura 22: Resultados da simulação da condutividade térmica da alumina em função da temperatura, com 71% de porosidade e $10\mu\text{m}$ de tamanho de poro,	

em comparação com a curva experimental para este material. Os dados da curva experimental foram extraídos de Salvini et al [166].	100
Figura 23: Simulação de condutividade térmica para uma microestrutura contendo 72% de porosidade, e cuja matriz sólida possui 80% de alumina e 20% de $CA_6$ . Os dados da curva experimental foram extraídos de Salvini et al [166].	101
Figura 24: Condutividade Térmica da Alumina, com 80% de porosidade, em função do diâmetro do poro para três temperaturas.	103
Figura 25: Condutividade Térmica da Alumina, com 90% de porosidade, em função do diâmetro do poro para três temperaturas.	103
Figura 26: Gráfico esquemático para a visualização dos índices de mérito relativos à microestruturas porosas aplicadas como isolantes térmicos.	106
Figura 27: Avaliação de mérito de microestruturas com o propósito de isolamento térmico à temperatura de 800°C, em função dos parâmetros: $\sigma_c/\rho$ e $K_{ef}^{-1}$ .	108
Figura 28: Avaliação de mérito de microestruturas com o propósito de isolamento térmico à temperatura de 1200°C, em função dos parâmetros: $\sigma_c/\rho$ e $K_{ef}^{-1}$ .	108
Figura 29: Tamanho de grão crítico ( $G_c$ ) para a alumina pura em função da temperatura.	111
Figura 30: Tempo de eliminação de poro ( $t_s$ ) em função do tamanho de poro inicial ( $2r_0$ ) para três temperaturas sem a presença de contornos de grão (monocristal de alumina).	112
Figura 31: Área de contornos de grão ( $A_c$ ) que interceptam um poro em função do tamanho deste e do tamanho dos grãos ( $G$ ) ao redor do poro.	114

- Figura 32: Tempo de eliminação de poros,  $t_s$ , em função do tamanho destes ( $2r_0$ ) e da temperatura para a alumina pura e com porosidade ( $P$ ) inicial igual a 80%. Os valores de  $\Omega$  e  $\gamma_s$  foram extraídos de Zhao et al [92]. ..... 115
- Figura 33: Distância entre poros em função da porosidade total do sistema e do tamanho dos poros ( $2r_0$ ). ..... 116
- Figura 34: Tempo de sinterização,  $t_s$ , em função do tamanho de poro  $2r_0$ , para alumina pura com 80% de porosidade em quatro diferentes temperaturas. .. 117
- Figura 35: Tempo de sinterização ( $t_s$ ) em função do tamanho de poro ( $2r_0$ ) e da porosidade para alumina pura mantida à temperatura constante de 1500°C. 117
- Figura 36: Tensão de sinterização ( $\sigma$ ) em função do tamanho de poro ( $2r$ ) calculada por vários métodos. .... 119
- Figura 37: Taxa de variação volumétrica dos poros  $dV/dt$ , em função do tamanho ( $2r_0$ ) destes e do tamanho dos grãos ( $G$ ), calculada para a alumina pura, mantida à temperatura de 1500°C. .... 120
- Figura 38: Tempo de eliminação de poros ( $t_s$ ) em função do tamanho de poro, para alumina pura, alumina dopada com  $Mn^{2+}$  (0,1%mol) e para alumina dopada com  $Y^{3+}$  (0,1%mol), mantidas a temperatura de 1500°C. .... 121
- Figura 39: Valores de  $2R_{pm\acute{a}x}$  para uma espuma de alumina em função do tamanho de bolhas ( $2R_B$ ). Para os cálculos utilizou-se  $\gamma_{lg}=0,072$  N/m,  $H=0,1$ m,  $P_0=105$ KPa e  $g=9,8$ m/s<sup>2</sup>. .... 124
- Figura 40: Espessura do filme ( $e_f$ ) em função do tamanho de bolha ( $2R_B$ ) para uma fração volumétrica total de ar de 80%. Os quatro modelos avaliados foram apresentados na seção 4.7 (ver equações 4.74, 4.75, 4.76 e 4.77). .... 125
- Figura 41: Espessura do filme ( $e_f$ ) em função do tamanho de bolha ( $2R_B$ ) e da fração total de ar (%) utilizando o modelo de Lu e Torquato (Eq. 4.77) com um desvio padrão ( $S_{dg}$ ) igual a 0,65. .... 126

- Figura 42: Espessura do filme ( $e_f$ ) de uma bolha média de  $10\mu\text{m}$  e em função do desvio padrão do tamanho de bolhas,  $Sd_g$ . Para os cálculos utilizaram-se o modelo de Lu e Torquato (Eq. 4.77) e de Liu et al (Eq. 4.76) para uma fração volumétrica total de ar incorporada (P) de 80%. ..... 127
- Figura 43: Número de partículas ( $n_p$ ) em função do tamanho das bolhas ( $2R_B$ ) e do tamanho de partículas ( $2R_P$ ) para um ângulo de molhamento ( $\theta$ ) de  $70^\circ$ . 129
- Figura 44: Número de partículas ( $n_p$ ) em função do do tamanho das bolhas ( $2R_B$ ) e do ângulo de molhamento ( $\theta$ ) para partículas de tamanho ( $2R_P$ ) igual a  $1\mu\text{m}$ . ..... 130
- Figura 45: Ilustração do conceito de  $n_{p \text{ crit}}$ : quando  $R_p$  é igual à metade da espessura do filme ( $e_f$ ) entre as bolhas, obtém-se a condição geométrica crítica para o sistema..... 133
- Figura 46: Comparação dos resultados de  $n_{p \text{ crit}}$  calculado para o modelo de Liu et al (Eq. 4.76) sendo que o valor de  $Sd_g$  foi mantido em 1,5. .... 134
- Figura 47: Número de partículas crítico ( $n_{p \text{ crit}}$ ) em função da fração de ar incorporada (P) e do desvio padrão da distribuição de tamanho de bolhas ( $Sd_g$ ), calculado por meio do modelo de Liu et al (Eq. 4.76). ..... 134
- Figura 48: Valores de  $2R_{B \text{ crit}}$  da fração de ar incorporada à espuma (P) para partículas cujo tamanho ( $2R_P$ ) seja de  $0,1 \mu\text{m}$ . Os cálculos de  $n_{p \text{ crit}}$  foram realizados por meio do modelo de Liu et al ( $Sd_g=1,5$ ). O valor de  $\theta$  foi mantido em  $70^\circ$  ..... 137
- Figura 49: Valores de  $2R_{B \text{ crit}}$  em função do desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) da distribuição de tamanho de bolhas, utilizando valores de  $n_{p \text{ crit}}$  calculados por meio do modelo de Liu et al (Eq. 4.76), para 4 tamanhos de partícula ( $2R_p$ ). O valor de  $\theta$  foi mantido em  $70^\circ$  e o valor de P em 80%. ..... 137
- Figura 50: Valores de  $2R_{B \text{ crit}}$  em função do desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) da distribuição de tamanho de bolhas, utilizando valores de  $n_{p \text{ crit}}$  calculados por

meio do modelo de Liu et al (Eq. 4.76), para 4 tamanhos de partícula ( $2R_p$ ). O valor de  $\theta$  foi mantido em  $70^\circ$  e o valor de P em 90%..... 137

Figura 51: Faixa de variação da razão  $2R_B/2R_p$  crit para diversos processos de obtenção de espumas contendo partículas cujos dados estão apresentados na Tabela 6. A linha vertical indica a variabilidade do processo e a horizontal, a média..... 141

Figura 52: Índice de estabilidade (equação 6.5) em função do tamanho de partícula ( $2R_p$ ) e do tamanho de bolha ( $2R_B$ ). O ângulo de contato ( $\theta$ ) foi mantido em  $5^\circ$  em a), o que caracteriza partículas hidrofílicas, e em b) igual a  $90^\circ$ , caracterizando partículas hidrofóbicas. As demais variáveis foram definidas como:  $f=0.9$ ,  $z=0.405$ ,  $\gamma=0.072$  N/m,  $H=0.1$  m,  $g=9.8$  m/s<sup>2</sup> e  $\rho=1000$  kg/m<sup>3</sup>. ..... 146

Figura 53: Índice de estabilidade (Eq. 6.5) em função do ângulo de molhamento das partículas ( $\theta$ ) e do tamanho destas para um tamanho de bolha fixo ( $2R_B=10\mu\text{m}$ ). As outras variáveis foram mantidas como na Figura 52..... 147

Figura 54: Mapa de processamento de espumas estabilizadas com partículas preparadas por agitação mecânica. As linhas tracejadas delimitam as regiões (i), (ii) e a "zona de transição". O ponto do sistema 4 de menor Índice de Estabilidade contido na zona de transição, pois apresentou coalescimento de bolhas (um indício de baixa estabilidade) embora o valor de P associado a ele foi elevado (85%). Dados extraídos de [173,134,135,159,203]. ..... 149

Figura 55: Tamanho de bolha relativo em função do tempo (horas) para espumas contendo os três modificadores superficiais [134]. As linhas servem apenas como guias. .... 155

Figura 56: Índice de estabilidade em função de  $\theta$  e do tamanho de partícula. Para os cálculos, utilizaram-se os seguintes valores:  $f=0.9$ ,  $z=0.405$ ,  $\gamma=0.06$  N/m,  $2R_B=50\mu\text{m}$ ..... 157

Figura 57: Distribuição de freqüências ( $f(R_B)$ ) em função do tamanho médio da bolha ( $\langle 2R_B \rangle$ ) para distribuições cujo desvio padrão geométrico ( $S_{dg}$ ) foi mantido igual a dois. .... 195

Figura 58: Distribuição de freqüências ( $f(R_B)$ ) em função do desvio padrão geométrico ( $S_{dg}$ ) para distribuições cujo tamanho médio de bolha ( $\langle 2R_B \rangle$ ) foi mantido igual a  $200\mu\text{m}$ . .... 196

Figura 59: Ajuste matemático das curvas de distribuição de bolhas de espumas estabilizadas com partículas de alumina. As curvas de 1 à 5 foram extraídas de Gonzenbach et al [135]. .... 199



## 1. INTRODUÇÃO

A vida humana sempre foi em grande parte definida pela disponibilidade energética e as grandes revoluções tecnológicas ocorridas ao longo da história estiveram muitas vezes vinculadas à descoberta e/ou implementação de novos tipos de energia. O século XX viu a transição da utilização do carvão para a ascensão do petróleo e do gás natural. O século XXI não será diferente, pois à medida que a disponibilidade de combustíveis fósseis for diminuindo e os custos de utilização dessas matérias-primas se elevarem, novas tecnologias serão introduzidas para atender a demanda crescente. Entretanto, especialistas sugerem que essa transição para novas fontes energéticas (solar, eólica, etc.) não será rápida, mas poderá levar décadas para serem economicamente viáveis [1]. Nesse contexto, o desafio iminente é atender a demanda energética, que continuará a ser crescente [2]. Sendo assim, a melhor rota será aumentar a eficiência, isto é, gastar menos para realizar a mesma quantidade de trabalho ou realizar mais trabalho usando a mesma quantidade de energia.

O aumento de eficiência não é uma tendência recente, esse fenômeno vem ocorrendo desde a década de 70, após o primeiro choque do petróleo. Este processo se deu principalmente no setor de equipamentos industriais e no segmento de transportes (caminhões, carros, etc.). A tendência é que este processo continue e se intensifique [2].

Vários estudos relacionam a reutilização e conservação de calor como elemento fundamental para elevação da eficiência energética em processos industriais [3], [4]. Outros aspectos também se mostram relevantes, tal como a elevação do rendimento de motores e bombas elétricas, entretanto a redução de energia consumida [3] em processos que envolvam calor (secagem, calcinação, tratamentos térmicos, etc.), especialmente aqueles onde as temperaturas são moderadas ou altas, pode promover reduções significativas de consumo energético. Todas as soluções apontam para conservação de calor em processos industriais. Para implementá-la, o principal fator a ser melhorado é a eficiência inerente do isolamento térmico desses processos, que

é função das propriedades físicas dos materiais usados na produção dos isolantes.

Para processos que operam acima de 150°C os únicos materiais disponíveis e que possuem as maiores eficiências de isolamento são os cerâmicos, por dois principais motivos: a baixa condutividade térmica desses materiais em relação aos metais e sua alta estabilidade térmica, quando comparada aos polímeros. Em temperaturas abaixo de 150°C, especialmente na faixa próxima à temperatura ambiente, os materiais cerâmicos concorrem com os polímeros e materiais naturais, como a cortiça. Entretanto, os processos que demandam grandes quantidades de energia térmica são aqueles que ocorrem em altas temperaturas (>800°C) e para os quais o aumento da eficiência do isolamento térmico promoveria maiores reduções de gasto energético. O nicho de isolamento térmico em altas temperaturas é exclusivamente dominado pelas cerâmicas refratárias como alumina e sílica, por exemplo. Estes materiais possuem a refratariedade e baixa condutividade térmica necessárias para atender aos requisitos de isolamento térmico. Entretanto, a necessidade de aumento da eficiência energética tem requerido maiores avanços nestes materiais.

Ashby et al [5] mostraram que a condutividade térmica dos materiais é o único fator de seleção (no que concerne o desempenho térmico) para isolantes térmicos que operam em processos contínuos e o principal fator para processos que operam de forma intermitente. Para este último caso, o critério de seleção torna-se o produto da condutividade térmica ( $K$ ), da capacidade calorífica ( $C_p$ ) e da densidade do material ( $\rho$ ). Essas três propriedades físicas ( $K$ ,  $C_p$  e  $\rho$ ) são reduzidas com a introdução de poros no material, causando um enorme efeito no comportamento térmico, tal que quanto menor for o valor de  $K$ , melhor será a eficiência do isolante [6]. Portanto, o desafio está em desenvolver materiais e/ou microestruturas com menor condutividade térmica e este tema tem sido bastante explorado nos últimos anos [7]. No entanto, sabe-se que a base do desenvolvimento tecnológico é a compreensão dos fundamentos associados a um determinado fenômeno e, no que concerne a condutividade térmica, é necessário compreender os mecanismos físicos que

governam esta propriedade (K) e saber utilizá-los no processo de geração de tecnologia.

Além dos requisitos térmicos necessários para aplicações de isolamento, também existe a necessidade do produto suportar esforços mecânicos, a qual pode ser um fator limitante caso a porosidade da estrutura seja muito elevada. Muitos estudos foram desenvolvidos com o objetivo de prever a resistência mecânica de materiais porosos [8,9,10].

Estes requisitos podem ser alcançados caso o controle sobre o processamento de espumas cerâmicas possa ser melhorado, o que possibilitaria a obtenção de microestruturas cerâmicas mais adequadas, cujo conjunto de propriedades termomecânicas possa atender mais apropriadamente o segmento de isolamento térmico para altas temperaturas.



## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos os seguintes aspectos:

- Avançar a compreensão da tecnologia de espumas cerâmicas por meio do entendimento dos fundamentos básicos que governam o desempenho destes materiais durante a sua utilização como isolantes térmicos e que definem o controle da microestrutura durante seu processamento, deixando clara a relação entre a microestrutura, o processamento e o desempenho destes materiais.
- Comparar resultados da literatura de cerâmicas refratárias com as previsões e conceitos teóricos, obtidos neste trabalho.

Baseado nos pontos anteriores, o trabalho focou em responder as seguintes questões:

- i. Qual é a faixa de tamanho de poros ideal para microestruturas porosas que têm como benefício a redução da transmissão de energia térmica?
- ii. Qual a melhor forma de avaliar e analisar a eficácia de isolantes térmicos? Quais índices termomecânicos são mais apropriados? Como comparar a eficiência de isolantes produzidos em laboratório com isolantes comerciais?
- iii. Qual a estabilidade de microestruturas porosas, isto é, quanto tempo um poro leva para ser eliminado na estrutura? Como controlar este processo para que mesmo poros pequenos possam permanecer tempos longos e evitar a densificação continuada de materiais porosos e isolantes?
- iv. Uma vez que se saiba a faixa de tamanho de poros ideal, como controlar as espumas no estado líquido para conseguir produzi-los? Como assegurar a estabilidade de espumas aquosas que contenham partículas cerâmicas?

- v. Existem limitações geométricas para a determinação da estrutura de uma espuma cerâmica? Será que qualquer tamanho de partícula pode produzir poros pequenos ou existe um tamanho de poro mínimo, o qual é definido pela geometria do sistema (por exemplo, pelo tamanho de partícula utilizado, pela fração de gás incorporada, etc.)?

### **3. JUSTIFICATIVA**

A necessidade de atender a demanda energética por meio da diminuição do desperdício de energia que ocorre em processos que operam em elevadas temperaturas. Essa necessidade pode ser em grande parte mitigada caso o desempenho dos isolantes, que agem como barreira ao fluxo de calor, possa ser aumentado. A melhoria da engenharia da microestrutura de espumas cerâmicas poderia causar impactos benéficos a diversos segmentos da indústria como, por exemplo, a siderurgia e a própria indústria de fabricação de peças cerâmicas, cujas elevadas temperaturas de processo exigem grandes gastos energéticos. Nesses casos, isolantes térmicos que possuam menores valores de condutividade térmica e sejam capazes de suportar os esforços mecânicos envolvidos permitiriam a essas indústrias aumentar sua produtividade por meio da economia de energia, o que, em última análise, beneficiaria diretamente os consumidores de seus produtos.



## 4. REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1. Fundamentos De Transferência De Energia Térmica

A força motriz para transferência de energia térmica é a diferença de temperatura existente em um sistema. Esta transferência ocorre por meio de três mecanismos básicos: condução, convecção e radiação. A condução se dá por meio de energia vibracional à nível atômico. Já a convecção ocorre por meio do transporte conjunto de massa e energia em um fluido. Por fim, a radiação está associada à emissão e absorção de energia térmica através dos materiais. Estas três formas de transferência de energia térmica podem ocorrer simultaneamente em um sistema. Entretanto, em baixas temperaturas (<500°C), pode-se afirmar que a condução e a convecção são os mecanismos mais importantes. Já, quando as temperaturas presentes no sistema são elevadas, a radiação de energia térmica passa a desempenhar um papel relevante.

A equação de Fourier descreve o fluxo de energia térmica através de um material e é expressa por meio da equação 4.1 [6]:

$$Q = - K A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (\text{W}) \quad (4.1)$$

sendo, K a condutividade térmica (W/m.K) do material, A a área transversal à passagem de energia térmica (m<sup>2</sup>), ΔT o gradiente de temperatura (C°) e Δx a espessura (m) do material na direção do fluxo de calor. Estas variáveis estão ilustradas na Figura 1:

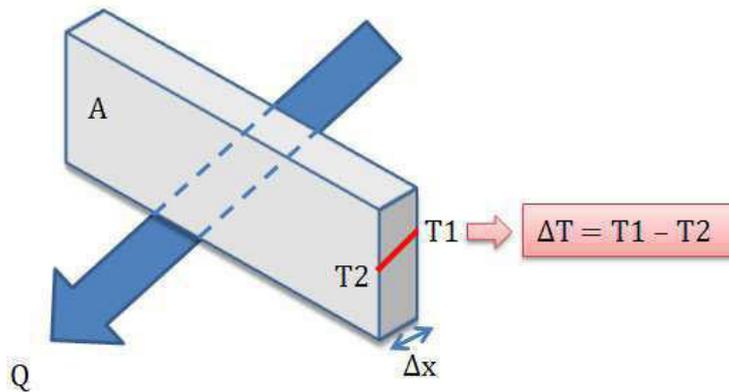


Figura 1 Representação esquemática da passagem do fluxo de energia térmica através de um material na forma de placa.

A equação 4.1 descreve o fluxo térmico através de um material. Caso a geometria do sistema seja muito complexa, equações que levam em consideração as três dimensões devem ser empregadas. Entretanto, os mesmos princípios básicos regem todo o tipo de análise matemática referente à passagem de energia térmica por um material. No caso de isolantes térmicos empregados em fornos, geralmente a equação unidirecional é suficiente devido a simplicidade geométrica das peças do sistema de isolamento térmico, as quais geralmente assumem a forma de placas ou tijolos.

A influência do material na passagem de fluxo de energia é definida pelo valor de sua condutividade térmica,  $K$  (ver eq. 4.1). Quanto menor for o valor desta propriedade, menor se torna o fluxo térmico através do material, o que significa que sua capacidade de reter calor do lado mais quente aumenta. Este raciocínio é de extrema importância para a tecnologia de isolantes térmicos, os quais devem possuir os menores valores possíveis de  $K$  e, ao mesmo tempo, apresentar valores coerentes de outras propriedades, como a resistência à compressão e ao choque térmico.

## 4.2. A Condutividade Térmica de Microestruturas Cerâmicas Porosas

A condutividade térmica é resultado da capacidade destes materiais de conduzir calor por meio dos mecanismos de transferência de energia térmica, os quais agem à nível microestrutural [11,5,12,13]. Dessa forma, a literatura mostra que se pode separar a condutividade térmica em componentes relativos a cada mecanismo atuante na microestrutura. Sendo assim, a condutividade térmica total, chamada na literatura de condutividade térmica efetiva ( $K_{ef}$ ), é a soma das contribuições de cada componente individual. Esse fato é apresentado na equação 4.2 [11]:

$$K_{ef} = K_{cond} + K_{conv} + K_{rad} \quad (4.2)$$

Na equação 4.2, a condutividade térmica efetiva ( $K_{ef}$ ) é a soma da condutividade térmica devido ao processo de condução ( $K_{cond}$ ), ao de convecção ( $K_{conv}$ ) e também ao de radiação ( $K_{rad}$ ). Cada um desses processos age na microestrutura do material e contribui para a passagem de energia térmica. Cada um deles será discutido detalhadamente nas seções seguintes.

### 4.2.1 Condução

O processo de condução ocorre quando *quantas* de energia térmica são propagadas por meio das vibrações de vários átomos em relação à sua posição de equilíbrio. Para todos os materiais esse mecanismo ocorre por meio de fônons e também por elétrons livres, sendo este último no caso de materiais metálicos e alguns tipos de semicondutores.

Fônons são vibrações atômicas ordenadas que ao se propagarem através do material, transferem energia de um ponto a outro, como no caso de regiões mais quentes, onde a concentração de fônons é maior que as mais frias.

Para cerâmicas refratárias, o processo de condução é efetuado exclusivamente por fônons, uma vez que nesses materiais não há elétrons livres.

A condução por fônons pode ser descrita pela equação 4.3 [13]:

$$K = C_p \cdot v \cdot l \quad (4.3)$$

onde,  $C_p$  é a capacidade calorífica específica (J/kg.K),  $v$  a velocidade de propagação dos fônons (m/s) e  $l$  o livre caminho médio dos fônons (m).

O livre caminho médio dos fônons é uma função da temperatura, sendo que à medida que esta aumenta,  $l$  diminui. Com a elevação da temperatura passam a ocorrer interações entre os fônons, as quais acabam dificultando sua propagação. Este efeito é conhecido na literatura por Umklapp [13]. Dessa maneira, com a elevação da temperatura, a condutividade térmica por fônons do material diminui continuamente, pois o livre caminho médio é sempre reduzido.

A Figura 2 apresenta a condutividade térmica em função da temperatura para algumas cerâmicas refratárias. Como pode ser observada, com a elevação da temperatura a condutividade térmica diminui, devido à redução do livre caminho médio dos fônons.

Os valores de condutividade observados na Figura 2, para a alumina, mulita e magnésia são elevados, pois são para materiais completamente densos, isto é, sem porosidade. Na Figura 2, também pode ser observado o hexaluminato de cálcio ( $CA_6$ ), o qual possui porosidade elevada, e por isso, condutividade térmica muito menor do que os materiais densos. Entretanto, em temperaturas menores do que aquelas apresentadas na Figura 2, a condutividade do  $CA_6$  também apresenta valores superiores que decaem com a elevação da temperatura, uma vez que os fônons também são atuantes na porção sólida desse material.

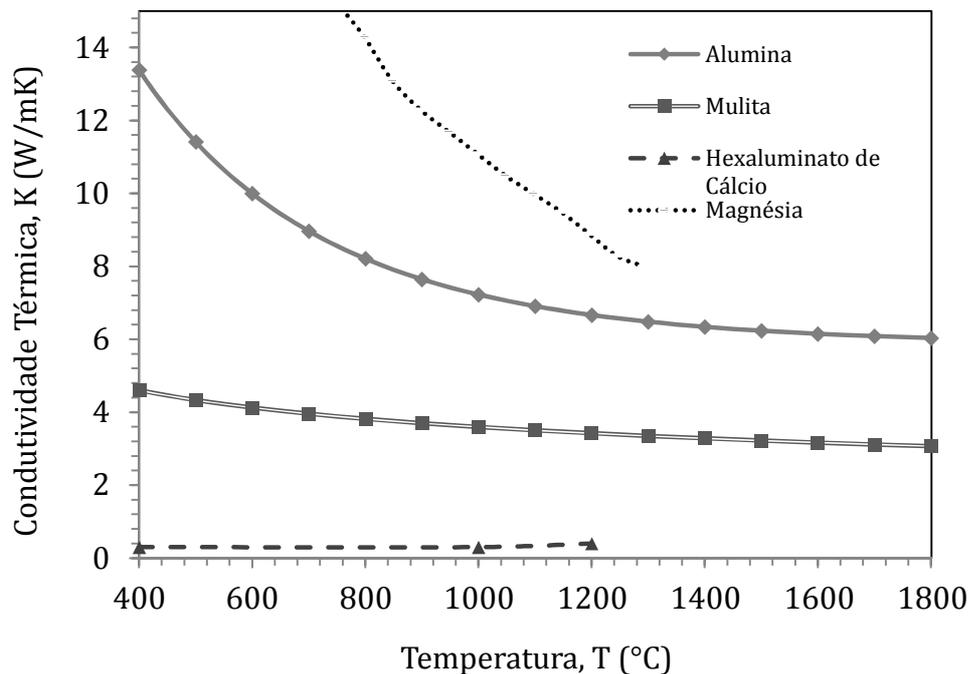


Figura 2 Condutividade térmica de cerâmicas em função da temperatura [14],[15], [16][17].

O processo de condução térmica de um material pode ser reduzido, em altas temperaturas ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) por meio da introdução de poros, os quais contêm gás de baixa condutividade, e assim contribuem para a redução da condução de calor através do material. Além disso, a presença de macro e microtrincas também reduzem a condutividade, uma vez que estas são descontinuidades da matriz sólida. Também é observado que a condutividade térmica é função da natureza do contato entre as partículas sólidas, por exemplo: a condutividade térmica de um corpo sinterizado e de um arranjo de partículas aglomeradas tende a ser distinto mesmo que a porosidade seja mantida, pois o contato entre as partículas aglomeradas é menor do que em um corpo sinterizado [11]. Já o efeito do microtrincamento entre grãos de fases que possuem coeficientes de expansão consideravelmente distintos sobre a condutividade térmica pode ser observado no sistema alumina-mulita e em vários outros [12].

Uma vez que microestruturas de isolantes térmicos contêm poros, isto é, uma fase gasosa, o processo de condução também ocorre por meio das

colisões entre suas moléculas de gás que, assim, contribuem para a transmissão de energia térmica. Este efeito ocorre dentro de cada poro e está associado ao livre caminho médio das moléculas do gás que é uma função da temperatura, da pressão e do tipo de gás, como pode ser observado na equação 4.4, válida para o ar [18]:

$$l_{\text{gás}} = \frac{0,2 \cdot T}{P_A} \quad (4.4)$$

sendo,  $l_{\text{gás}}$  o caminho livre médio entre colisões das moléculas do ar (nm),  $T$  a temperatura absoluta (K) e  $P_A$  a pressão (atm).

Por meio da equação 4.4, pode-se estimar o livre caminho médio das moléculas de gás nas temperaturas em que os isolantes são utilizados. Sendo assim, a condutividade do gás é função do tamanho do poro e também da relação entre o tamanho do poro e o livre caminho médio das moléculas de gás. Na equação 4.4, o efeito do tipo do gás está embutido na constante que multiplica a equação, nesse caso para o ar é 0,2. Entretanto, este valor é distinto para outro tipo de gás.

A Figura 3 mostra a relação entre a condutividade do gás no poro pela condutividade do gás livre ( $K_{\text{poro}}/K_{\text{gás}}$ ) em função da relação entre o tamanho do poro ( $D_p$ ) e o livre caminho médio para condução do gás ( $l_{\text{gás}}$ ). Como pode ser observado, quando o tamanho do poro é menor que as dimensões de  $l_{\text{gás}}$ , a condutividade do gás decai rapidamente dentro dos poros.

A condutividade do ar é apresentada em função da temperatura na Figura 4 [19]. Como pode ser observado, acima de 1500°C a contribuição para a condutividade total do material dada pela condução através do gás é superior a 0,1 W/m.K. Tal contribuição pode ser significativa no caso de isolantes porosos, nos quais valores adequados de condutividade podem ser considerados abaixo de 0,4 W/m.K. Portanto, a redução de 0,1 W/m.K representaria uma diminuição de 25% na condutividade térmica total do material. Este conceito pode ser associado à Figura 3, pois se pode observar que ao reduzir o tamanho do poro, a condução através do ar contido nos poros é minimizada.

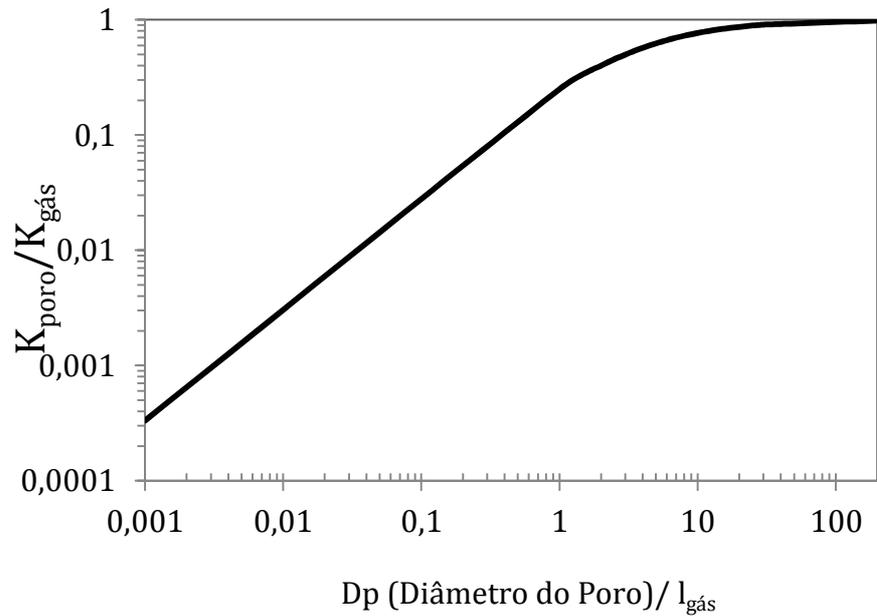


Figura 3 Condutividade relativa do gás em função da relação entre o tamanho do poro e o livre caminho médio do gás ( $l_{\text{gás}}$ ) [18].

É devido a este fato que microtrincas em contornos de grão podem diminuir a condutividade de cerâmicas, pois a distância entre as faces da trinca podem ser da ordem de tamanho do  $l_{\text{gás}}$  [20].

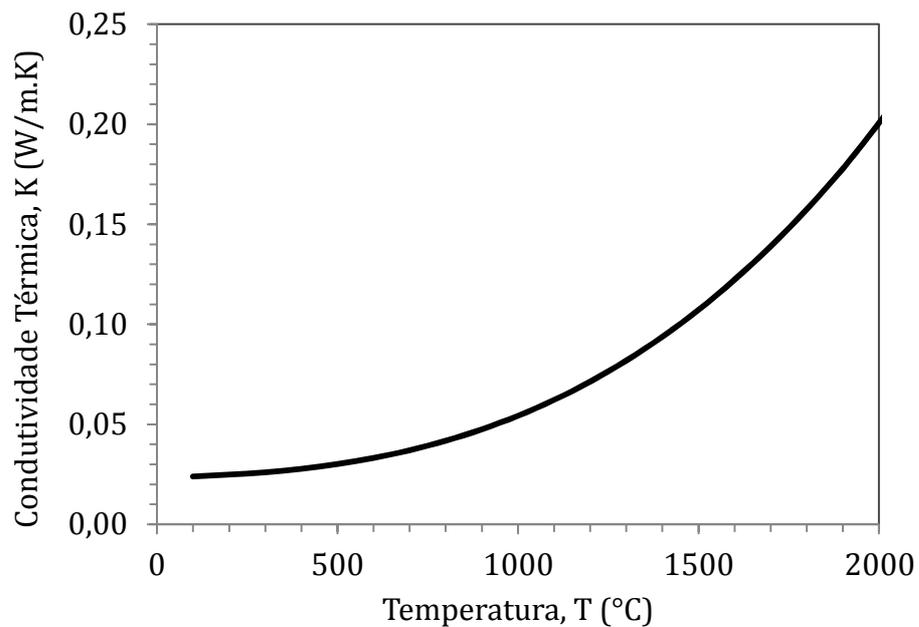


Figura 4: Condutividade térmica do ar em função da temperatura [19].

Portanto, para que a contribuição da condução seja minimizada, a porosidade deve ser a maior possível, para que haja a menor quantidade de fração sólida. Além disso, o tamanho dos poros deve ser menor do que o livre caminho médio de condução do gás ( $l_{gás}$ ) na temperatura de trabalho. Caso estes dois requisitos sejam cumpridos, isolantes que possuem condutividades térmicas menores do que a do ar podem ser obtidos, fato que pode ser observado em aerogéis [21].

#### 4.2.2 Radiação

O processo de transferência térmica por radiação ocorre por meio da propagação, absorção e emissão de fótons. Quando a radiação eletromagnética atinge a superfície de um material, ela pode ser refletida, transmitida ou absorvida. Do ponto de vista macroscópico e no que concerne a permanência de energia em um sistema em equilíbrio, o único fator a ser considerado é a fração de energia transmitida. Quanto maior esta for, maior será o fluxo de energia através do material e, portanto, maior será a condutividade térmica relativa ao processo de radiação. Nesse contexto, a natureza e intensidade da radiação que os materiais emitem são de fundamental importância para entender o papel da microestrutura do material e sua influência no processo de transferência térmica por radiação.

A radiação eletromagnética que é emitida pelos materiais é função da temperatura absoluta e é descrita pelo espectro de emissão de corpo negro  $[B(T)]$ , desenvolvido por Max Planck [22] e apresentado na equação 4.5:

$$B(T) = \frac{2 h \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)} - 1} \quad (4.5)$$

sendo,  $h$  a constante de Planck (J.s),  $\nu$  a frequência do fóton (Hz),  $c$  a velocidade de propagação da luz (m/s),  $K_B$  a constante de Boltzmann (J/K) e  $T$

a temperatura (K). Esta faixa de radiação eletromagnética é chamada de radiação térmica.

A Figura 5 apresenta o espectro de radiação eletromagnético em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ). A radiação térmica emitida por materiais nas temperaturas observadas nos processos industriais encontra-se, em sua maior parte, na faixa do infravermelho, a qual possui comprimentos de onda que variam entre 100 e aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

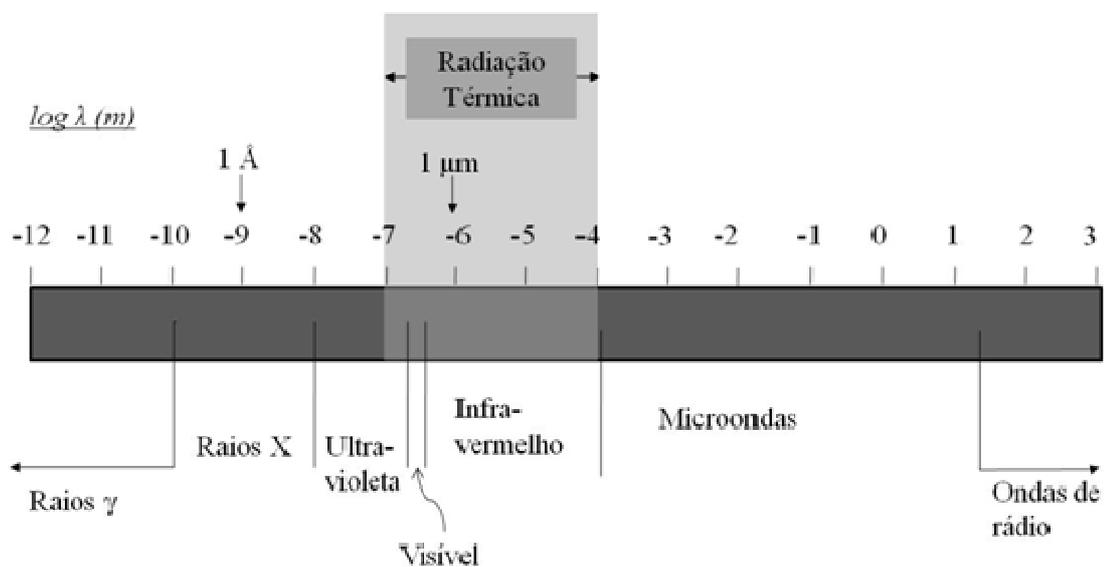


Figura 5 Espectro de radiação eletromagnética [22], [23].

A equação 4.5 mostra que cada temperatura está associada à um espectro de emissão de fótons. A equação de Planck é válida apenas para um caso idealizado, pois, na realidade os materiais emitem menos do que descrito por Planck. A relação entre a quantidade de energia realmente emitida pelo material e a quantidade de energia descrita pela equação 4.5 é a emissividade ( $\epsilon$ ) deste. A Figura 6 apresenta espectros de emissão de um corpo negro calculados pela equação de Planck para diversas temperaturas.

Por meio da Figura 6 pode-se perceber que à medida que a temperatura aumenta, a influência da radiação na condutividade térmica dos materiais tende a crescer, pois a intensidade de radiação emitida aumenta exponencialmente.

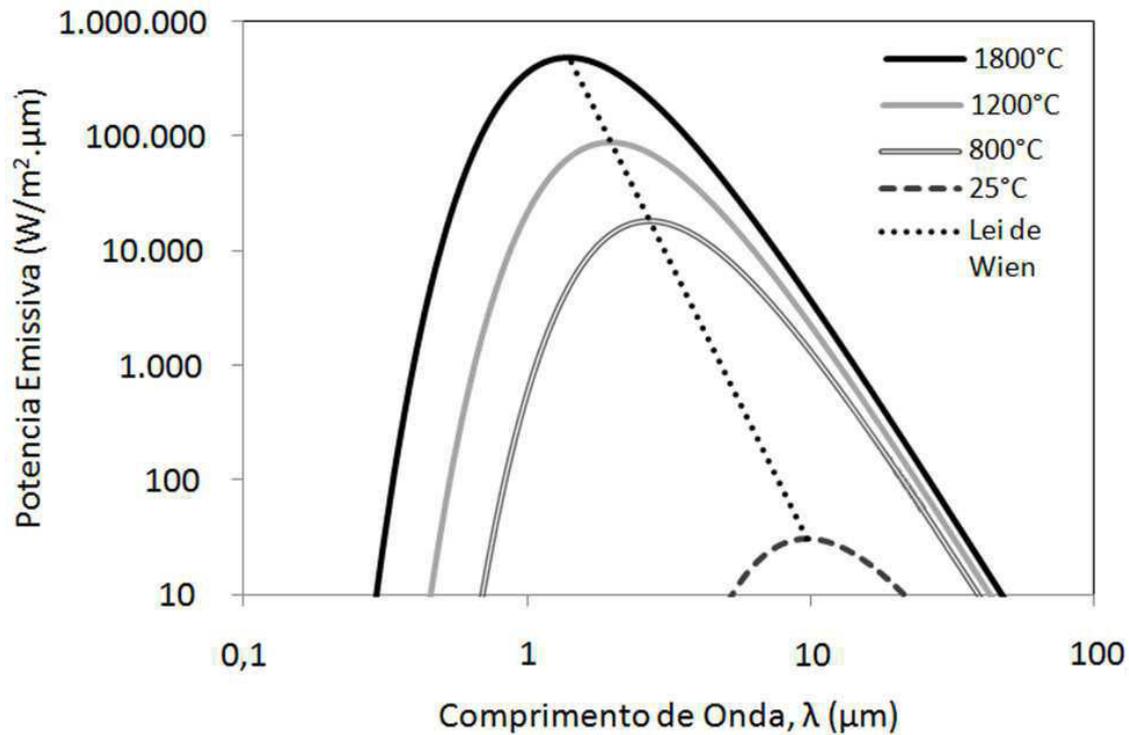


Figura 6 Espectro de potência emissiva de um corpo negro em diferentes temperaturas [23].

A condutividade térmica resultante entre as superfícies do material, isto é, entre a superfície onde a radiação incide (face quente) e a outra face (face fria) de um corpo é descrita pela equação 4.6 [24], [11], [25]:

$$K_{\text{rad}} = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3\beta^*} \quad (4.6)$$

sendo,  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzman ( $\text{W}/\text{m}^2\text{K}^4$ ),  $n$  é o índice de refração do material e  $T$  é a temperatura (K). A variável  $\beta^*$  na equação 4.6 é o coeficiente de extinção médio, o qual é função da capacidade de absorção e de espalhamento da radiação pela microestrutura do material, ou seja, é uma medida da capacidade do material e sua microestrutura interagirem com a radiação e impedirem sua transmissão através do material.

O coeficiente de extinção médio,  $\beta^*$ , pode ser calculado por dois métodos:

- Método de Rosseland [22]: mais adequado para materiais opacos, isto é, que possuam coeficiente de extinção espectral ( $\beta_{\text{ext}}$ ) elevados. Nesse método utiliza-se a convenção apresentada na equação 4.7:

$$\beta^* = \beta_R \quad (4.7)$$

sendo,  $\beta_R$  o coeficiente de extinção de Rosseland.

- Método de Planck [26]: mais adequado para materiais transparentes, isto é, que possuem coeficiente de extinção espectral ( $\beta_{\text{ext}}$ ) baixos. Para este método utiliza-se a convenção apresentada na equação 4.8:

$$\beta^* = P_M \quad (4.8)$$

onde  $P_M$  é o coeficiente de extinção de Planck.

O cálculo destes coeficientes é apresentado em detalhes no Apêndice A.

O coeficiente de extinção médio,  $\beta^*$ , está associado a outro parâmetro, o coeficiente de extinção espectral,  $\beta_{\text{ext}}$  (ver apêndice A), o qual é função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação eletromagnética em questão. Este coeficiente,  $\beta_{\text{ext}}$ , é definido pela equação 4.9:

$$\beta_{\text{ext}}(\lambda) = \beta_a(\lambda) + \beta_s(\lambda) \quad (4.9)$$

onde,  $\beta_a$  e  $\beta_s$  são, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento espectrais ( $\text{m}^{-1}$ ), sendo estes função do comprimento de onda da radiação térmica.

A capacidade de absorção de radiação térmica de um material é descrita pelo coeficiente de absorção espectral ( $\beta_a$ ), o qual é expresso em unidade recíproca do metro ( $\text{m}^{-1}$ ). Sendo assim, é assumido que o livre caminho médio do fóton é o inverso desse coeficiente, o que mostra que o primeiro é a espessura necessária de material para absorver o fóton. A fração de energia que é absorvida pelo material pode ser conduzida por meio de fônons e/ou reemitida novamente na forma de fótons. Novamente, essa fração reemitida

pode ser absorvida, ou transmitida e assim sucessivamente, sendo que o processo de transferência térmica irá ocorrer por camadas.

Nos materiais cerâmicos, a radiação térmica é absorvida por meio de um mecanismo chamado de polarização iônica, no qual os íons presentes no material entram em ressonância com os fótons de infravermelho, os quais possuem frequência semelhante aquela de vibração da estrutura atômica do material. A Figura 7 mostra uma comparação esquemática do coeficiente de absorção espectral para diversos materiais cerâmicos:

Ao observar as Figura 6 e Figura 7 pode-se notar um fenômeno muito importante: a contribuição da absorção ( $\beta_a$ ), no cálculo do coeficiente de extinção  $\beta_{ext}$ , decai com a elevação da temperatura para os materiais cerâmicos refratários convencionais. Este fato não ocorre por que o espectro de coeficiente de absorção é alterado significativamente, mas porque o pico de emissão de radiação térmica desloca-se com o aumento da temperatura para comprimentos de onda onde a maioria dos óxidos refratários não absorve bem. O pico de emissão encontra-se em faixas onde o livre caminho do fóton no material é relativamente grande, o que eleva a condutividade térmica por radiação [12]. Portanto, em altas temperaturas, é o espalhamento e/ou a adição de materiais que absorvam melhor a radiação térmica que contribui significativamente para a extinção e, assim, para a redução da condutividade.

O espalhamento ocorre quando a presença de defeitos, vazios ou outras partículas desviam os fótons, sendo que estes podem ser em parte, direcionados para o sentido oposto ao de incidência da radiação. A Figura 8 ilustra esse fenômeno, chamado de retroespalhamento.

A capacidade com que a microestrutura do material pode espalhar os fótons é função dos defeitos microestruturais presentes no material, entre eles poros e partículas de impurezas. O coeficiente espectral de espalhamento ( $\beta_s$ ) é um parâmetro mais difícil de ser determinado do que o de absorção ( $\beta_a$ ), uma vez que este depende da quantidade total e formato dos defeitos [27], [22].

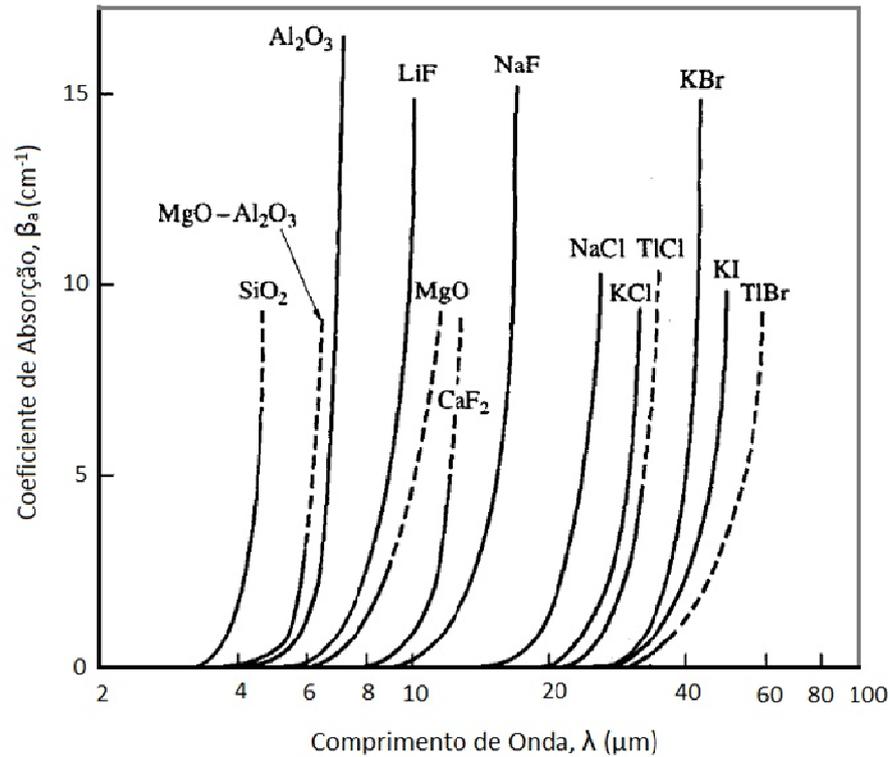


Figura 7 Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para diversos materiais cerâmicos (adaptado de [23]).

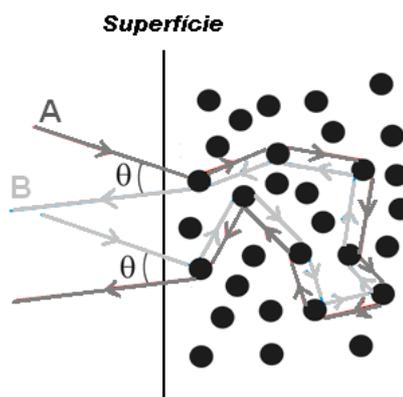


Figura 8 Esquema de retroespalhamento causado por poros ou partículas (círculos escuros) em dois feixes (A e B) de radiação incidentes na superfície de um material (adaptado de [28]).

O espalhamento causado por poros ou partículas dispersas na microestrutura pode ser compreendido por meio da equação 4.10 [29]:

$$\beta_s = Q_s \cdot N_{\text{esp}} \cdot \pi \cdot r_s^2 \quad (4.10)$$

sendo,  $Q_s$  a eficiência de espalhamento de um único defeito (poro ou partícula),  $N_{\text{esp}}$  o número de defeitos presentes (o qual é função da fração volumétrica de defeitos) que possui unidade recíproca de volume ( $\text{m}^{-3}$ ) e  $r_s$  é o raio do defeito.

O número de defeitos presentes, por unidade de volume, pode ser calculado por meio da equação 4.11:

$$N_{\text{esp}} = \frac{P}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_s^3} \quad (4.11)$$

sendo,  $P$  a fração volumétrica de defeitos presentes.

A eficiência de espalhamento,  $Q_s$ , da radiação térmica é função de algumas variáveis, dentre elas uma das mais importantes é o parâmetro de tamanho ( $\chi$ ), o qual relaciona a dimensão de um vazio ou partícula em relação ao comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente, mostrado na equação 4.12 [11]:

$$\chi = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_s}{\lambda} \quad (4.12)$$

sendo,  $\lambda$  o comprimento de onda do fóton. Entretanto o parâmetro  $Q_s$  não é simples de ser calculado, pois sua relação com  $\chi$  é bastante complexa.

Quando uma partícula é muito menor do que o  $\lambda$  da radiação,  $\chi$  assume valores muito pequenos, sendo portanto a teoria de espalhamento de Rayleigh a mais adequada para descrever o fenômeno. Por outro lado, quando a partícula ou vazio é muito maior do que  $\lambda$ , as leis da ótica geométrica melhor representam essa situação. Entretanto, quando possuem dimensões próximas a de  $\lambda$ , o espalhamento é descrito pela teoria de Mie [25].

A teoria de espalhamento de Mie leva em consideração o formato das partículas, o parâmetro de tamanho ( $\chi$ ) e o índice de refração complexo do material e da partícula ou vazio. Por meio de cálculos complexos pode-se obter a eficiência de espalhamento ( $Q_s$ ) para diversos tamanhos de vazios ou partículas [23].

No caso de isolantes térmicos, o foco se dá sobre vazios, isto é, poros, uma vez que não há sentido em colocar apenas partículas para espalhar a radiação sendo que estas não diminuem a condutividade do material sólido. Sendo assim, neste trabalho foi investigado apenas o espalhamento atribuído a presença de poros.

Como pode ser observado na Figura 6, nos intervalos de temperatura em que isolantes porosos cerâmicos são utilizados (500°C até aproximadamente 1800°C) a faixa de comprimento de onda da radiação térmica de interesse encontra-se entre aproximadamente 1,4 e 3,7  $\mu\text{m}$  [23], a qual se refere ao pico no espectro de emissão de materiais nessas faixas de temperatura. Estes valores podem ser obtidos utilizando a equação 4.13, chamada de lei de Wien, a qual calcula o comprimento de onda de maior emissão em uma determinada temperatura  $T(\text{K})$ , isto é, no pico de emissão [22]:

$$\lambda_{\text{pico}} = \frac{2898}{T} \quad (4.13)$$

Portanto, o espalhamento causado nesses comprimentos de onda é de vital importância para o processo de transferência térmica por radiação. Assim, se a faixa de comprimentos de onda entre 1  $\mu\text{m}$  e 4  $\mu\text{m}$  for espalhada com alta eficiência, o material em questão se tornará um melhor isolante térmico para a faixa de temperatura de 500 e 1800°C.

### 4.2.3 Convecção

Isolantes porosos possuem grande parte de sua porosidade aberta, isto é, apresentam conexões entre os poros do interior do corpo e a superfície deste. Desta forma, outro processo de transferência térmica acaba ocorrendo nesses materiais, que é a convecção do ar entre os poros da microestrutura. A contribuição desse tipo de transferência de energia térmica é função de diversos parâmetros, entre eles, a permeabilidade do material [11].

É importante diferenciar entre os dois tipos de contribuição para a condutividade efetiva que a convecção pode propiciar: 1) deve ser considerada a convecção dentro de um único poro fechado, uma vez que o gás passa a circular dentro do poro e assim transfere energia; 2) a convecção entre os poros conectados.

O primeiro caso, de convecção dentro do poro, foi analisado por Ashby [30], o qual constatou que este deveria ter um diâmetro superior à 10mm para que haja esse tipo de efeito. Outros autores apontam para valores inferiores, como 4mm [24]. De qualquer forma, esses dados revelam que poros micrométricos não possuem esse tipo de contribuição.

O segundo caso é bem mais complexo e sua análise requer o conhecimento de diversas propriedades do material sólido e do fluido que permeia os poros, geralmente o ar. Neste caso, a equação 4.14 descreve essa contribuição [11]:

$$K_{conv} = K_0 \cdot (Nu - 1) \quad (4.14)$$

sendo,  $K_0$  a condutividade do gás na ausência de convecção e  $Nu$  o número de Nussel.

O cálculo de  $Nu$  não é trivial e diversas formas foram propostas na literatura [30] para realizá-lo. No entanto, sabe-se que o valor de  $Nu$  é função da permeabilidade do material, que está associada ao número de Rayleigh ( $Ra$ ), como pode ser observado no Apêndice B.

A Tabela 1 mostra a relação entre  $Ra$  e o numero de Nussel.

Tabela 1: Dependência do número de Nussel com o de Rayleigh [11].

Número de Rayleigh, Ra	Número de Nussel, Nu
<40	1
40 – 400	$0,4 \cdot Ra^{1/2} - 1,5$
400 – 1000	$0,17 \cdot Ra^{1/2} + 2,8$

A permeabilidade de um material é uma medida macroscópica da facilidade com que um fluido passa através de um corpo. Essa propriedade foi descrita por Darcy, o qual definiu um parâmetro que se chama permeabilidade Darciana,  $\eta_1$  ( $m^2$ ). Mais recentemente, Forchheimer mostrou que os efeitos inerciais devem ser levados em conta e isto levou à introdução de outro parâmetro para descrever esta propriedade, a permeabilidade não Darciana,  $\eta_2$  ( $m^2$ ) [30]. Em relação às cerâmicas porosas, a permeabilidade Darciana  $\eta_1$  e a não Darciana  $\eta_2$  podem ser descritas pelas equações 4.15 e 4.16, respectivamente:

$$\eta_1 = 0,015 \cdot P \cdot d_e^2 \quad (4.15)$$

$$\eta_2 = 0,857 \cdot P^2 \cdot d_e \quad (4.16)$$

sendo, P a porosidade (%) e  $d_e$  o diâmetro equivalente ( $\mu m$ ), o qual pode ser calculado pela equação 4.17, mostrada abaixo:

$$d_e = \frac{P \cdot D_p}{1,5 \cdot (1 - P)} \quad (4.17)$$

sendo,  $D_p$  o diâmetro médio ( $\mu m$ ) dos poros do material.

Como pode ser visto nas equações 4.15, 4.16 e 4.17, dada uma porosidade fixa, a permeabilidade pode ser reduzida por meio da diminuição do tamanho de poros.

Entretanto, deve-se notar que as relações apresentadas na Tabela 1 não levam em conta a permeabilidade não Darciana para Ra (ver Apêndice B).

A literatura mostra que para cerâmicas produzidas pelo método de espumação direta, microestruturas com poros abaixo de 50 $\mu$ m possuem permeabilidade baixas, as quais por sua vez induzem uma reduzida contribuição da convecção interna para a condutividade térmica do material [9, 8]. Sendo assim, microestruturas com poros abaixo de 50 $\mu$ m não apresentam elevação da condutividade térmica devido à influência da convecção entre os poros.

#### 4.2.4 Considerações Gerais Sobre Condutividade Térmica

Nas seções de 4.2.1 a 4.2.3 é possível observar as contribuições da condução, convecção e radiação para a condutividade térmica efetiva do material. Por meio desta revisão é possível obter algumas conclusões parciais:

- O processo de condução é influenciado pela composição química do material e pelo confinamento imposto ao gás nos poros do material.
- A radiação varia fortemente com a temperatura absoluta do material e com sua capacidade de interagir com as ondas eletromagnéticas, que é expressa nos coeficientes de absorção e espalhamento.
- A convecção depende da permeabilidade da microestrutura dos materiais, a qual varia com o tamanho dos poros e a interconectividade destes.

O entendimento destes conceitos fundamentais é imprescindível para gerar novos insights e inovação em microestruturas cerâmicas isolantes.

#### 4.3. Modelos Teóricos Para a Simulação de $K_{\text{cond}}$ , $K_{\text{rad}}$ e $K_{\text{ef}}$

A condutividade térmica associada ao processo de condução ( $K_{\text{cond}}$ ) depende do valor desta propriedade para os componentes da microestrutura do

material. Caso este possua um gás como constituinte, o que é o caso de isolantes que contêm alta fração volumétrica de poros em sua microestrutura, então se deve contabilizar a condutividade térmica da porção sólida ( $K_s$ ) e do gás ( $K_g$ ). Além disso, a fração volumétrica de gás, isto é, a porosidade ( $P$ ) também é um parâmetro de vital importância.

A porção sólida do material cuja condutividade térmica é  $K_s$  contribui significativamente para a condutividade térmica efetiva, principalmente quando a fração de poros é pequena e em baixas temperaturas. Entretanto, quando a porosidade é elevada e as temperaturas de serviço também o são, a importância desse fator diminui, pois outros mecanismos, como a radiação, passam a ser bastante relevantes.

Serão apresentados modelos teóricos para os dois principais processos que contribuem para a transmissão de calor em temperaturas elevadas, que são a condução e a radiação. Também será discutido um modelo capaz de estimar a contribuição, para o processo de condução, do gás contido nos poros. Além disso, será apresentado um meio para a modelagem do processo de radiação térmica e, por último, será revisado um modelo híbrido, o qual analisa radiação e condução conjuntamente.

Devido a estes fatores, revisaram-se diversos modelos matemáticos que pudessem descrever a condutividade térmica de cerâmicas porosas, os quais estão apresentados a seguir.

#### **4.3.1. Modelo de Maxwell-Eucken**

O modelo de Maxwell-Eucken assume que a microestrutura consiste de uma dispersão de esferas de uma fase dispersa em uma matriz com outra fase contínua. Nesse modelo, assume-se que as esferas estejam distanciadas suficientemente umas das outras de modo que as distorções da distribuição de temperaturas ao redor das esferas não interfiram umas nas outras [12].

O modelo de Maxwell-Eucken pode ser descrito pela equação 4.18 [31]:

$$K_{\text{cond}} = \frac{K_S (1 - P) + K_g P \left( \frac{3K_S}{2K_S + K_g} \right)}{(1 - P) + P \left( \frac{3K_S}{2K_S + K_g} \right)} \quad (4.18)$$

onde,  $K_S$  é a condutividade térmica da matriz sólida,  $K_g$  é a condutividade térmica do gás contido nos poros e  $P$  é a porosidade da microestrutura.

Existem duas formas de se referir a este modelo, isto é, quando a fase contínua possui condutividade térmica muito maior do que a fase dispersa, dá-se o nome de Maxwell-Eucken 1 (ME1), a qual é mais apropriada para materiais celulares. Entretanto, quando a fase contínua possui condutividade muito menor do que a fase dispersa, dá-se o nome de Maxwell-Eucken 2 (ME2), a qual busca descrever a condutividade de materiais granulares [32]. A Figura 9 A representa a microestrutura descrita pelo modelo ME1 enquanto que a Figura 9B representa uma microestrutura descrita pelo modelo ME2, levando em consideração que nestas figuras, a porção sólida é representada pelas regiões escuras e a fração gasosa pelas regiões em branco.

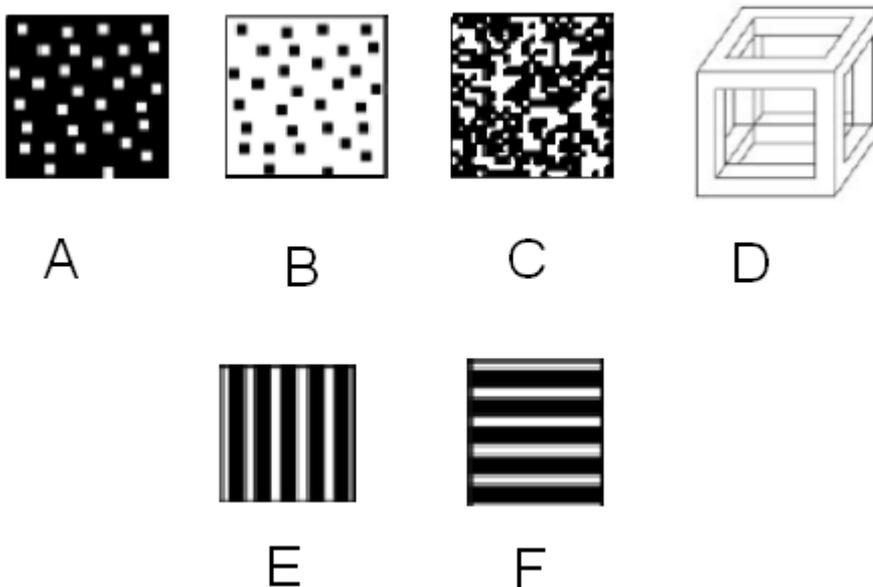


Figura 9 Representação da microestrutura descrita por alguns modelos matemáticos. A figura A representa ME1; a figura B representa ME2; a figura C representa o modelo EMT; a figura D representa o modelo de Dul'nev; a figura

E representa o modelo em paralelo ( $K_{\parallel}$ ) e a figura F representa o modelo em série ( $K_{\perp}$ ) [32].

### 4.3.2. Modelo de Bruggeman

Bruggeman derivou um modelo matemático levando em consideração que a fase dispersa possuía diâmetro variável. Este fato possibilita sua utilização mesmo quando a fração de fase dispersa é muito elevada. Este modelo pode se aproximar bastante da realidade em estruturas porosas nas quais a fase gasosa está conectada, isto é, a porosidade é totalmente aberta. A equação 4.19 apresenta o modelo proposto por Bruggeman [33]:

$$K_g \left( K_{\text{cond}}^{-\frac{1}{3}} \right)^3 + \left[ \left( k_S^{\frac{2}{3}} \left[ \left( 1 - \frac{K_g}{K_S} \right) - P \left( 1 - \frac{K_g}{K_S} \right) \right] \right) \left( K_{\text{cond}}^{-\frac{1}{3}} \right)^2 \right] - 1 = 0 \quad (4.19)$$

Como pode ser observada, a solução deste modelo é obtida resolvendo-se uma equação de terceiro grau cuja variável é  $K_{\text{cond}}^{-\frac{1}{3}}$ .

### 4.3.3. Modelo de Meio Efetivo (EMT)

O modelo de meio efetivo (“Effective Medium Theory”, ou EMT) assume uma distribuição completamente aleatória dos componentes das fases do sistema [34]. Um esquema da microestrutura que este modelo busca descrever está apresentado na Figura 9-C. A equação 4.20 descreve este modelo:

$$P \frac{K_S - K_{\text{cond}}}{K_S + 2K_{\text{cond}}} + (1 - P) \frac{K_g - K_{\text{cond}}}{K_g + 2K_{\text{cond}}} = 0 \quad (4.20)$$

Como pode ser observado na Figura 9-C, a microestrutura que este modelo busca definir é aquela cuja porosidade possui interconexões, isto é, aberta.

#### 4.3.4. Modelo de Litovsky

O modelo proposto por Litovsky et al. [11] leva em consideração a condução pelo sólido e pelo gás, a radiação através do sólido e a convecção na microestrutura porosa do material. Este modelo pode ser utilizado para simular a condutividade térmica de microestruturas cuja porosidade exceda 30%. A equação 4.21 descreve o modelo:

$$K_{\text{cond}} = k_S M (1 - P)^{3/2} + K_g P^{1/4} \quad (4.21)$$

sendo, M um parâmetro que leva em consideração a resistência térmica associada com contornos de grão e microtrincas, cuja presença tende a reduzir o valor de  $K_{\text{ef}}$ . Para cerâmicas refratárias porosas, Litovsky sugere que seja atribuído o valor de 0,55 à M.

O parâmetro M está associado com a presença de barreiras ao fluxo de calor através da microestrutura do material. Por exemplo, contornos de grão e microtrincas são barreiras ao fluxo de energia térmica. Este efeito já foi estudado por diversos autores [35], [36], [37], [38].

#### 4.3.5. Modelo de Glicksman

O modelo proposto por Glicksman foi derivado para microestruturas contendo porosidade aberta, assim como o de Bruggeman. Este modelo pode ser descrito através a equação 4.22 [32]:

$$K_{\text{cond}} = K_g \left[ P + \frac{1}{3} (1 - P) \left( \frac{K_S}{K_g} \right) \right] \quad (4.22)$$

Este modelo mostrou-se válido para a predição da condutividade térmica de espumas poliméricas de altíssima porosidade (>95%) [39].

#### 4.3.6. Modelo de Russel

Russel propôs modelos para simular a condutividade térmica tanto de materiais granulares quanto de materiais celulares [39]. Ele assumiu que tanto a porção sólida quanto a porção gasosa estavam ordenadas em cubos. Para materiais celulares, Russel desenvolveu a equação 4.23:

$$K_{\text{cond}} = \frac{K_S \left[ P^{\frac{2}{3}} + \frac{K_S}{K_g} \left( 1 - P^{\frac{2}{3}} \right) \right]}{\left[ P^{\frac{2}{3}} - P + \frac{K_S}{K_g} \left( 1 - P - P^{\frac{2}{3}} \right) \right]} \quad (4.23)$$

#### 4.3.7. Modelo de Singh e Kasana

Recentemente, Singh e Kasana [39] desenvolveram uma relação empírica para estimar a condutividade térmica efetiva de sistemas de alta porosidade, principalmente de espumas metálicas. Um fator de correlação (F) foi introduzido para levar em consideração linhas de fluxo de energia térmica não paralelas. Este modelo pode ser descrito por meio da equação 4.24:

$$K_{\text{cond}} = K_{\parallel}^F K_{\perp}^{(1-F)} \quad (4.24)$$

sendo,  $K_{\parallel}$  a condutividade relativa a um sistema bifásico ordenado em paralelo,  $K_{\perp}$  a condutividade relativa a um sistema bifásico ordenado em série e F um parâmetro de ajuste relativo à microestrutura do material. Os parâmetros  $K_{\parallel}$ ,  $K_{\perp}$  e F podem ser calculados utilizando-se as equações 4.25, 4.26 e 4.27, respectivamente. Além disso, uma figura esquemática dos arranjos em série e em paralelo pode ser vista nas Figuras 9E e 9F, respectivamente.

$$K_{\parallel} = P K_g + (1 - P) K_S \quad (4.25)$$

$$K_{\perp} = \frac{K_S K_g}{(1 - P)K_g + K_S} \quad (4.26)$$

$$F = C \left[ 0,3031 + 0,0623 \ln \left( P \frac{K_S}{K_g} \right) \right] \quad (4.27)$$

sendo, C um parâmetro de ajuste à microestrutura do material.

Singh e Kasana realizaram comparações deste modelo com resultados experimentais de espumas de alumínio e carbono vítreo. Bons resultados foram encontrados, especialmente no caso das espumas de carbono vítreo, nas quais o valor de C variou muito pouco com a alteração de porosidade das microestruturas. Tal resultado fornece uma base razoável para o uso deste modelo, uma vez que C tenha sido ajustado anteriormente com base em uma curva relativa a uma microestrutura conhecida.

#### 4.3.8. Modelo de Dul'nev

Dul'nev desenvolveu um modelo de transporte de calor em estruturas porosas simulando-as como um arranjo de várias células unitárias cúbicas interconectadas [32]. As equações 4.28 e 4.28A foram derivadas por Dul'nev para este caso:

$$K_{\text{cond}} = K_g \left[ \frac{K_S}{K_g} w^2 + (1 - w)^2 + 2 \frac{(1 - w)w \frac{K_S}{K_g}}{(1 - w) \frac{K_S}{K_g} + w} \right] \quad (4.28)$$

$$w = \frac{1}{2} + \cos \left\{ \frac{1}{3} [\arccos(2P - 1)] + \frac{4}{3} \pi \right\} \quad (4.28A)$$

As considerações geométricas do modelo de Dul'nev podem ser observadas na Figura 9D.

### 4.3.9. Outros Modelos

Recentemente mostrou-se que os tradicionais, como o de Maxwell-Eucken e EMT, podem ser combinados para gerar modelos híbridos, os quais podem descrever de maneira mais adequada alguns tipos de microestrutura [40].

A equação 4.29 apresenta a combinação entre o modelo de Maxwell-Eucken 1 (ME1), para microestruturas celulares e a versão deste para estruturas granulares (ME2).

$$K_{\text{cond}} = \frac{K_S(1-P)\varphi_{11} + \left[ K_g P \left( \frac{1-2(1-P)\varphi_{11}}{2K_g} \right) \left( \frac{3K_S}{2K_S + K_g} \right) \right]}{(1-P)\varphi_{11} + \left[ P \left( \frac{1-2(1-P)\varphi_{11}}{2K_g} \right) \left( \frac{3K_S}{2K_S + K_g} \right) \right]} \quad (4.29)$$

sendo,  $\varphi_{11}$  um parâmetro cuja expressão encontra-se em Wang et al[40].

Dentre estes modelos gerados pela combinação de outros clássicos, um dos mais interessantes intuitivamente é aquele que combina as características de aleatoriedade e interconectividade da porosidade, o EMT, e aquele que modela os poros como fechados e isolados uns dos outros (ME1). Essa combinação pode ser interessante porque a microestrutura de uma material real tende a ter estas mesmas características, isto é, uma porção da porosidade é aberta e interconectada enquanto outra parte é formada por poros fechados [41]. A expressão matemática que descreve este modelo está apresentada na equação 30:

$$K_{\text{cond}} = \frac{(2K_S - K_g)(1-P)\varphi_{12} + (2K_g - K_S)P\varphi_{22} + \sqrt{[(2K_S - K_g)(1-P)\varphi_{12} + (2K_g - K_S)P\varphi_{22}]^2 + 2K_S K_g}}{2} \quad (4.30)$$

sendo,  $\varphi_{11}$ ,  $\varphi_{12}$  e  $\varphi_{22}$  parâmetros cujas expressões encontram-se em Wang et al [42]

O modelo co-contínuo (CC), foi apresentado recentemente por Wang et al. [43], o qual pode ser entendido como sendo uma complementação do modelo EMT. O modelo co-contínuo tem como objetivo representar uma

estrutura macroscópica isotrópica na qual as fases constituintes são mutuamente contínuas, enquanto o modelo EMT assume que as fases são mutuamente dispersas. Este modelo pode ser descrito por meio da equação 4.31:

$$K_{\text{cond}} = \frac{K_S}{2} \left( \sqrt{1 + 8 \frac{K_{\parallel}}{K_S}} - 1 \right) \quad (4.31)$$

sendo que,  $K_{\parallel}$  é a condutividade do sistema formado pelas duas fases organizadas em arranjo paralelo e pode ser descrito pela equação 4.25.

Outra interessante combinação de modelos é aquela na qual se utiliza o modelo EMT com o modelo co-contínuo (CC), cuja expressão matemática está mostrada na equação 4.32 e que foi denominado neste trabalho de EMT + CC. Wang et al. [44] utilizaram este modelo para simular a condutividade térmica de misturas de gelo e ar, e obtiveram bons resultados.

$$K_{\text{cond}}^4 + [3(1 - P)(K_g - K_S) + 2K_S - K_g]K_{\text{cond}}^3 + 3K_S K_g K_{\text{cond}}^2 + [6K_S K_g (1 - P)(K_g - K_S)]K_{\text{cond}} - K_S^2 K_g^2 = 0 \quad (4.32)$$

A equação 4.32 foi utilizada neste trabalho mediante resolução numérica.

#### 4.3.10. Modelo para a Condução Térmica nos Gases ( $K_g$ )

A condutividade térmica de um gás ( $K_g$ ) é função de muitas variáveis. Entre elas estão a natureza química das suas moléculas, a pressão ( $A$ ) do gás e o seu local. O processo de condução que ocorre através do gás contido nos poros de uma microestrutura pode ser descrito por meio da equação 4.33 [11]:

$$K_g = \frac{K_{atm}}{1 + C \left( \frac{T}{P_A \delta} \right)} \quad (4.33)$$

sendo,  $K_{atm}$  a condutividade do gás em condições ambientais convencionais, isto é, sob pressão atmosférica,  $C$  é uma constante que depende da natureza das ligações químicas do gás,  $T$  (K) é a temperatura absoluta,  $P_A$  (Pa) é a pressão e  $\delta$  ( $\mu\text{m}$ ) é a distancia entre superfícies no local em que o gás está contido. Neste caso,  $\delta$  pode ser entendido como o diâmetro dos poros ( $D_p$ ) presentes na microestrutura do material. Esta equação mostra que a medida que os poros que contem o gás se tornam menores, a capacidade de conduzir energia térmica por meio de colisões moleculares diminui [45,46].

#### 4.3.11. Modelos para o Mecanismo de Radiação

Como dito anteriormente, a radiação é muito importante no processo de transferência de energia térmica quando as temperaturas as quais os materiais estão expostos são elevadas. Existem vários modelos propostos que consideram este importante mecanismo no contexto de microestruturas porosas. Serão utilizados dois modelos nos cálculos realizados neste trabalho, os quais são o proposto por Kingery [12] e outro chamado de método de Rosseland [23], o qual foi descrito na seção 4.2.2 por meio da equação 4.6.

Kingery mostrou que a condutividade térmica associada à presença de um poro pode ser descrita por meio da equação 4.34:

$$K_{rad} = 4D_p n^2 \sigma \epsilon_{ef} T^3 \quad (4.34)$$

sendo,  $D_p$  o diâmetro dos poros (m) presentes no material,  $n$  o índice de refração da porção sólida,  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-8}$ ),  $T$  a temperatura (K) do material e  $\epsilon_{ef}$  a emissividade efetiva da superfície dos poros.

A emissividade efetiva pode se calculada por meio da equação 4.35:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \quad (4.35)$$

sendo,  $\varepsilon$  a emissividade total do material que constitui a parede dos poros. Neste caso, deve-se considerar que a emissividade total dos materiais é função da temperatura das superfícies destes [6,25,23,22].

Outro modelo muito importante para a compreensão do mecanismo de transferência de radiação térmica é o modelo de Rosseland. Ele é válido quando as dimensões do material são suficientes para que este seja considerado opaco à radiação térmica. Nesse regime, pode-se dizer que a radiação caminha camada a camada através do material, o que faz alusão a um processo de difusão. A equação 4.6 foi proposta por Rosseland para a parcela da condutividade térmica relativa à radiação. Como dito na seção 4.2, o cálculo do coeficiente de extinção de Rosseland ( $\beta_R$ ) está descrito detalhadamente no Apêndice A.

#### 4.3.12. Modelo Híbrido: Chiew e Glandt

O modelo proposto por Chiew e Glandt [47] combina a análise entre a condução e a radiação na microestrutura do material. Para tanto, considera os poros como sendo perfeitamente esféricos e dispersos na microestrutura e também totalmente transparentes à radiação térmica. A princípio, este modelo pode ser utilizado até mesmo em microestruturas compostas de duas fases sólidas, contanto que a fase dispersa seja totalmente transparente à radiação. Este modelo pode ser descrito pelas equações de 4.36 a 4.36C:

$$K_{ef} = K_S \left( \frac{1 + 2\omega P}{1 - \omega P} \right) \quad (4.36)$$

$$\omega = \frac{\phi + \tau - 1}{\phi + \tau + 2} \quad (4.36A)$$

$$\phi = \frac{4\epsilon\sigma T^3 D_p}{2K_g} \quad (4.36B)$$

$$\tau = \frac{K_g}{K_S} \quad (4.36C)$$

Pode-se notar que o mecanismo de transferência por radiação está incorporado diretamente às equações (ver eq. 4.36B).

#### **4.3.13. Considerações Gerais Sobre os Modelos Teóricos**

É possível observar, após a análise dos modelos teóricos apresentados, que estes podem ser utilizados para representar diversos tipos de microestruturas. A porosidade pode ser aberta (eq. 4.20, eq. 4.19), fechada (eq. 4.29, eq. 4.36) ou pode possuir aspectos ainda mais complexos (eq. 4.31, eq. 4.32). Outros modelos parecem não ser tão abrangentes e não modelam a microestrutura assumindo apenas um tipo de poro (eq. 4.21, eq. 4.28). Além disso, independentemente do tipo de porosidade, a contribuição da radiação (eq. 4.6, eq. 4.34) e o confinamento dos poros (eq. 4.33) podem ser modelados. Estas informações são muito relevantes e mostram como a literatura é rica neste assunto e oferece diversas possibilidades para modelar a condutividade térmica de microestruturas porosas.

#### **4.4. Isolantes Térmicos Cerâmicos**

A maioria dos isolantes cerâmicos encontrados no mercado atualmente são composições envolvendo alumina e sílica. A Tabela 2 mostra as faixas de valores para a condutividade térmica de isolantes cerâmicos de acordo com a sua natureza (tijolo, fibras, etc.) e parâmetros da microestrutura (tamanho de

poro e diâmetro de fibra) na faixa de temperaturas entre 800°C e 1200°C [48,49,50,51,52,53].

Tabela 2: Condutividade térmica e parâmetros microestruturais de isolantes comerciais.

<b>Tipo de Material</b>	<b>Faixa de Porosidade, P(%)</b>	<b>Faixa de Tamanho de Poros, Dp</b>	<b>Condutividade Térmica, <math>K_{ef}</math> (W/m.K)</b>
<b>Tijolos</b>	50 – 85	Dezenas de Microns até vários Milímetros	0,2 – 1,5
<b>Cerâmicas Fibrosas</b>	85 – 98	Diâmetro da fibra : 5 até 30 $\mu$ m	0,08 – 0,4
<b>Microporosos</b>	> 90	<0,1 $\mu$ m	< 0,1

Nas últimas décadas, o aparecimento de isolantes constituídos por fibras cerâmicas teve um efeito importante no projeto de isolamento de fornos. Este tipo de material, na forma de uma manta composta de inúmeras fibras cerâmicas emaranhadas, é fácil de instalar e oferece grande resistência ao fluxo de calor. Tais materiais fibrosos podem apresentar condutividades térmicas muito reduzidas, na faixa de 0,08 a 0,4 W/m-K entre 500 e 1000°C. Esses baixos valores estão associados à altíssima porosidade. Materiais dessa natureza são geralmente aplicados na “face fria” de fornos, isto é, na parede exterior, mesmo porque são muito sensíveis à pressão, pois quando mantidos sob compressão, apresentam elevação na condutividade devido ao aumento

dos pontos de contato entre as fibras [54], o que impede sua utilização em aplicações que exigem carregamento mecânico.

Os materiais feitos de fibra cerâmica possuem uma grande versatilidade de formatos nos quais podem ser empregados, como feltros, mantas e peças moldadas e compactadas. Entretanto, a produção de materiais cerâmicos fibrosos tem sido associada à problemas de insalubridade. Esse fato tem motivado o desenvolvimento de isolantes substitutos e não fibrosos [55]. No entanto, para atingir valores de condutividade térmica próxima a das mantas cerâmicas é necessário aprimorar a microestrutura dos isolantes porosos levando em consideração todos os mecanismos de transferência de calor apresentados nas seções anteriores.

Outro tipo de isolamento utilizado industrialmente é aquele que usa pós refratários não sinterizados. Dessa forma, a resistência térmica existente entre as partículas do pó é grande, pois não há um contato íntimo entre elas como há entre grãos sinterizados. Esse fenômeno é explicado pelo baixo valor de  $M$  nesses materiais, presente na equação 4.21. Esses materiais são constituídos em grande parte de alguma forma de  $\text{SiO}_2$ , seja partículas fundidas, sílica pirolisada ou mesmo partículas de aerogel juntamente com ligantes, como sílica coloidal e ligantes orgânicos. Adicionalmente, utilizam-se nesses materiais vários agentes opacificadores para infravermelho como: titânia, óxido de ferro, ilmenita, carbetto de silício, zirconita e outros [56,57]. Entretanto, esse tipo de material tem sua temperatura de uso limitada devido à elevada sinterabilidade em temperaturas superiores a  $1100^\circ\text{C}$  e, mesmo naqueles que possuem menos sílica, caso estes sejam utilizados próximos à sua temperatura de sinterização, a sua estrutura é alterada. Além disso, assim como as mantas de fibras cerâmicas, materiais particulados não podem ser submetidos a cargas mecânicas significativas.

É possível observar que a obtenção de isolantes estruturais, isto é, os quais possam suportar cargas mecânicas razoáveis (situação em que os materiais fibrosos e microporosos são limitados) e que possuam menores condutividades térmicas pode se tornar uma grande contribuição para este nicho de materiais refratários, ocupando o lugar dos tijolos encontrados

atualmente e talvez até substituindo algumas aplicações atribuídas às mantas fibrosas e aos particulados (microporosos).

#### 4.5. Resistência Mecânica de Materiais Porosos

A resistência mecânica de microestruturas porosas celulares (não fibrosas) foi descrita por Ashby e Gibson [10]. Por meio da equação 4.37 é possível prever a resistência à compressão ( $\sigma_c$ ) de microestruturas cuja porosidade é completamente aberta:

$$\sigma_c = \sigma_f 0,2 (1 - P)^{\frac{3}{2}} \quad (4.37)$$

sendo,  $\sigma_f$  a resistência à flexão do material (MPa) que forma a parede das células e  $P$  a porosidade. A equação 4.37 mostra que a resistência à compressão do material poroso é limitada pela resistência à flexão da membrana das células, que é a resistência à flexão do material sólido e denso que as compõe.

A resistência à flexão de materiais cerâmicos pode ser descrita por meio da equação 4.38 [29]:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{1,12 \cdot \sqrt{\pi c}} \quad (4.38)$$

sendo,  $K_{IC}$  a tenacidade à fratura do material ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) e  $c$  o defeito crítico (m) presente em sua microestrutura. Neste caso, é preciso aplicar a equação 4.38 para modelar a resistência à flexão da parede das células e, sendo assim, o tamanho do defeito crítico  $c$  passa a ser da ordem do tamanho de grão do material sólido. Devido a isso, qualquer variação de processamento e/ou composição que venha a adicionar defeitos maiores na porção sólida, acarretará na redução da resistência à compressão do material. Além disso, o

valor de  $K_{IC}$  é função da temperatura [16], de forma que verifica-se a alteração da tenacidade a fratura com o aumento da temperatura.

Existem também microestruturas cuja porosidade é fechada, isto é, não há conexões entre os poros do material. A resistência à compressão deste tipo de estrutura pode ser descrita pela equação 4.39 [10]:

$$\sigma_c = \sigma_f [0,2 f_s (1 - P) + (1 - f_s)(1 - P)] \quad (4.39)$$

sendo,  $f_s$  a fração de sólidos contidos nos vértices da célula do poro. Este parâmetro se relaciona com a espessura das paredes dos poros, sendo que quanto menor for  $f_s$ , maior será a espessura dessas paredes e, portanto, maior será a resistência à compressão.

As equações 4.38 e 4.39, não prevêem nenhuma dependência entre  $\sigma_f$  e o tamanho dos poros ( $D_p$ ) do material. Entretanto, este efeito existe e foi reportado por vários autores na literatura em vários tipos de espumas cerâmicas incluindo aquelas de hidroxiapatita [58], de vidro [59], espumas de SiOC, oxibeto de silício [60] e até mesmo em espumas metálicas [61]. Para resolver este problema, Huang e Gibson [62] desenvolveram uma teoria capaz de relacionar o tamanho dos poros com a resistência da estrutura das células ( $\sigma_f$ ), expressa por meio da equação 4.40:

$$\sigma_c = 0,65\sigma_0 \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) [2(m + 1)^2]^{\frac{1}{m}} (1 - P)^{\left[\frac{3}{2} - \left(\frac{1}{m}\right)\right]} D_p^{-\frac{3}{m}} \quad (4.40)$$

sendo,  $\sigma_0$  a resistência associada à parede dos poros,  $\Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right)$  é a função gama e  $m$  é o módulo de Weibull relativo à resistência mecânica da parede dos poros.

Embora a equação 4.40 tenha resultado em avanços em relação às equações 4.37 e 4.39, no que tange a sua capacidade de considerar a complexidade microestrutural de espumas cerâmicas em um modelo matemático e, com isso prever a resistência macroscópica, ainda existe uma grande limitação neste modelo, que é o fato de não haver possibilidade de

simular a presença de uma distribuição de tamanho de poros, visto que a equação 4.40 assume que todos os poros possuem o mesmo tamanho,  $D_p$ . Este fato está muito longe da realidade, pois é conhecido que o diâmetro dos poros de um material não é monomodal [64]. Portanto, ainda existe a necessidade de elevar a complexidade dos modelos matemáticos para poder avançar a capacidade de simulação da resistência mecânica de espumas cerâmicas.

Embora possa existir uma faixa ideal de tamanho de poros que atenda melhor as exigências termomecânicas impostas à isolantes térmicos refratários, ainda assim é preciso que a quantidade de poros e o tamanho destes permaneça estável durante o uso. Devido a isso também é bastante relevante a compreensão da estabilidade térmica de microestruturas porosas que atuam em elevadas temperaturas, para que seja possível prever quanto tempo seria possível utilizar um material sem que ocorram alterações significativas das suas propriedades. Para entender melhor este fenômeno, buscou-se revisar a literatura que trata do processo de sinterização de um material cerâmico bem como as variáveis envolvidas no tempo de eliminação de poros.

#### **4.6. Sinterização de Microestruturas Cerâmicas**

O processo de sinterização é definido como sendo a eliminação de interfaces sólido-vapor de um aglomerado de partículas e formação de novas superfícies sólido-sólido (contornos de grão) de maneira que seja produzido abaixamento da energia livre do sistema.

A força motriz termodinâmica para o processo de sinterização de partículas de qualquer tamanho é a eliminação de área superficial (interfaces sólido-vapor). Em escala microscópica a transferência de material é impulsionada pelas diferenças de energia que existem entre superfícies curvas, de forma que a força motriz (FM) termodinâmica para este processo pode ser descrita por meio da equação 4.41[65]:

$$FM = \gamma_s \kappa \quad (4.41)$$

sendo,  $\gamma_s$  a energia interfacial ( $J/m^2$ ) entre sólido e vapor,  $\kappa$  a curvatura da superfície ( $m^{-1}$ ), a qual é inversamente proporcional ao raio de curvatura das partículas envolvidas. Este conceito pode ser visualizado por meio da equação 4.42:

$$\kappa = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (4.42)$$

onde,  $R_1$  e  $R_2$  são os raios de curvatura principais das partículas. Esta equação mostra que a força motriz termodinâmica para o processo de sinterização é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Este fato explica a razão que uma grande parte da tecnologia cerâmica depende muito da utilização de partículas finas, geralmente menores do que poucos micra.

Em escala atômica, o mecanismo que permite o transporte de massa é a movimentação de vacâncias. Neste ponto, a curvatura de uma superfície influencia a concentração de vacâncias, como pode ser observado pela equação de Gibbs-Thomson [66,67,68]:

$$\frac{C_v}{C_{v0}} = e^{-\frac{\gamma_s \kappa \Omega}{K_B T}} - 1 \quad (4.43)$$

sendo,  $C_v$  a concentração de vacâncias ( $m^{-2}$ ) em uma superfície com curvatura  $\kappa$ ,  $C_{v0}$  a concentração de vacâncias ( $m^{-2}$ ) em uma superfície completamente plana,  $\Omega$  o volume atômico ( $m^3$ ) do elemento que esta se difundindo,  $K_B$  a constante de Boltzmann ( $J/K$ ) e  $T$  a temperatura ( $K$ ). Esta equação (eq. 4.43) apresenta a dependência da concentração de vacâncias de uma superfície curva em relação a uma completamente plana.

Partículas nanométricas possuem altíssima força motriz para sinterização devido a estes dois efeitos, apresentados nas equações 4.42 e

4.43, isto é, baixíssimos raios de curvatura e, devido à isso, alta concentração de vacâncias ( $C_v$ ).

Durante o processo de sinterização os principais mecanismos que atuam na densificação são a difusão de matéria através dos contornos de grão e difusão, pela rede, de átomos vindos dos contornos. Outros mecanismos como difusão na superfície das partículas e mecanismos de evaporação-condensação não contribuem para a densificação e, portanto, não são capazes de aumentar a densidade relativa [12,69].

Outro processo simultâneo ao de densificação é o crescimento de grão, o qual ocorre nas paredes dos poros do material. Em regiões de um compacto de partículas cuja densidade relativa é baixa (alta porosidade), o crescimento de grão é gerado devido à diferença entre os tamanhos das partículas, sendo que quanto maior a diferença, maior a probabilidade de ocorrer o crescimento de grão [69].

Em regiões de um compacto de partículas cuja densidade relativa é elevada (baixa porosidade), o mecanismo de crescimento de grão está atrelado à mobilidade dos poros intergranulares. Este mecanismo mostra que pequenos poros situados nos contornos de grão podem ser arrastados pelos contornos de grão. O contorno de grão exerce força sobre o poro de tal maneira a causar mudança do formato deste. Para que esta mudança de formato possa ocorrer, matéria deve ser transportada de uma superfície do poro até seu lado oposto e este processo ocorre principalmente por meio da difusão de átomos na superfície do poro. Este processo pode ser visualizado por meio da equação 4.44, a qual define a mobilidade do poro ( $M_p$ ) situado em um contorno de grão:

$$M_p = \frac{D_s \delta_s \Omega}{\pi K_B T r^4} \quad (4.44)$$

sendo,  $D_s$  o coeficiente de difusão ( $m^2/s$ ) na superfície,  $\delta_s$  a espessura relativa (m) ao caminho de difusão na superfície,  $\Omega$  o volume atômico ( $m^3$ ) da espécie que está se difundindo e  $r$  o raio (m) do poro. A mobilidade dos poros ( $M_p$ ) define a velocidade na qual estes podem se movimentar.

Desse modo pode-se compreender que a cinética da interação entre os poros e os contornos de grão controla o processo de crescimento de grão, contanto que não haja outros mecanismos atuando como a presença de solutos ou partículas de segunda fase nos contornos. Assim sendo, como os contornos de grão também tem um valor de mobilidade ( $M_c$ ), e este também define a velocidade na qual os contornos podem movimentar-se, três resultados podem surgir destas interações, como foi mostrado por Brook [70]:

1. Caso a velocidade de movimentação dos poros seja muito menor do que a velocidade de movimentação dos contornos, estes últimos deixarão os poros para trás, isto é, ocorrerá separação entre poro e contorno, deixando um poro no interior de um grão. Neste caso, a possibilidade de ocorrer crescimento anormal de grão será muito grande e a possibilidade de eliminação de um poro retido no interior do grão será muito pequena, pois as distancias para difusão das vacâncias do poro até os contornos são demasiadamente grandes [12].
2. Caso as velocidades de movimentação de poros e grãos sejam relativamente compatíveis, mas a velocidade de movimentação dos poros for relativamente superior ou muito próxima a dos contornos, a taxa de crescimento de grão será muito pouco afetada pela presença dos poros.
3. Caso a velocidade de movimentação entre poros e grãos sejam relativamente compatíveis, mas a velocidade de movimentação dos poros for um pouco inferior à dos contornos, haverá uma redução da taxa de crescimento de grão, pois neste caso os poros agirão como retardadores da movimentação dos contornos.

Para que a taxa de crescimento de grão seja reduzida sem que as interações entre poros e contornos definam de maneira relevante os resultados desse processo, geralmente dopantes são utilizados. Por exemplo, já é bastante disseminado o uso de MgO como agente de sinterização para a alumina, ou carbono e boro que produzem resultados similares para o carbetto

de silício. A eficácia de dopantes reside no fato que eles reduzem a mobilidade dos contornos de grão, seja devido a ocorrência de precipitação de partículas de segunda fase e/ou ao efeito de arraste que a própria presença de solutos pode exercer nos contornos [69,65], o que torna estas interações mais importantes do que simplesmente a mobilidade intrínseca dos contornos.

A mobilidade dos contornos de grão também pode ser aumentada devido à presença de dopantes. Mostrou-se que a presença de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaO}$ , conjuntamente, e/ou  $\text{CuO}$  podem promover fortemente o crescimento dos grãos da alumina, por exemplo [71,72].

A compreensão desses fundamentos é muito importante para o entendimento dos processos que ocorrem em microestruturas cerâmicas em elevadas temperaturas e pode dar a direção para o desenvolvimento de novas tecnologias e inovação nessa área.

O processo de eliminação de poros em microestruturas com aplicação para isolamento térmico pode ser avaliado de duas formas:

- Poros pequenos: estes poros são aqueles formados entre as partículas cerâmicas que compõem as paredes das células da estrutura. Este tipo de poro deve ser eliminado ao máximo caso deseje-se elevar a resistência mecânica do material, pois quanto mais densas forem as paredes, maior a sua capacidade de sustentar cargas mecânicas. Geralmente, este efeito é desejável, pois se procura obter produtos com os maiores valores de resistência possíveis.
- Poros grandes: estes são as próprias células presentes na microestrutura porosa e as quais devem permanecer na estrutura do material para garantir as propriedades de isolamento térmico (alto P). Devido a isso, é importante compreender quais os mecanismos de eliminação de poros grandes de tal forma que se possa controlá-los para permitir que as células permaneçam na estrutura durante todo o tempo de uso do produto.

#### **4.6.1. A Estabilidade ou Eliminação de Poros Pequenos (Poros das Paredes das Células)**

Os poros contidos na matriz, isto é, entre as partículas que formam as paredes das células das espumas, devem ser eliminados, pois, como dito anteriormente, a resistência das paredes das células define em grande parte a do material como um todo. Desse modo, o processo de densificação deve ocorrer nessas regiões para que a porosidade seja eliminada.

Uma das maneiras de definir este tipo de poro é pelo seu tamanho ser menor ou próximo do tamanho das partículas cerâmicas que constituem a matriz, sendo na prática um vazio interpartícula ou intergranular.

Zhao e Harmer [73] estudaram o processo de densificação de poros pequenos. Nesse estudo os grãos foram modelados como se fossem *tetraicadecaedros* e mostrou-se que o número de poros por grão é um fator importantíssimo para a cinética de densificação, de maneira que quando este número aumenta, a taxa de densificação relativa à taxa de crescimento de grão também cresce. O número de poros por grão é função do empacotamento das partículas do pó, e é diretamente proporcional a ele. O estudo também sugere que a distribuição de tamanho de poros é outro fator muito importante, sendo que quanto mais estreita ela for, maior é a inibição da taxa de crescimento de grão e assim a densificação é favorecida. No modelo desenvolvido por estes autores, o tamanho dos poros permanece constante durante o processo de sinterização, pois a taxa de coalescência de poros devido ao crescimento de grão é sempre suficiente para manter o tamanho dos poros estável.

Para testar as predições teóricas, Zhao e Harmer realizaram alguns experimentos [74]. Neste estudo, foi comprovado que a distribuição de tamanho de poros mais estreita é realmente benéfica para estimular o processo de densificação, além da grande importância do número de poros por grão. Os autores também observaram que o processo de densificação parece ser controlado pela difusão pelos contornos de grão e o processo de crescimento de grão parece ser governado pela difusão superficial. Essas observações já haviam sido observadas nos modelos computacionais desenvolvidos por Chen

et al [75]. Estes últimos perceberam que, como os contornos de grão são os caminhos preferenciais para o transporte de massa, o espaçamento entre os poros e seu tamanho ( $r$ ) são as duas principais variáveis que definem a cinética de densificação. Eles mostraram que a probabilidade de ocorrer a eliminação de um poro segue a equação 4.45:

$$\text{Prob} = \frac{C}{r e_p} \quad (4.45)$$

sendo, Prob a probabilidade de eliminação do poro cujo raio é  $r$  (m) e o espaçamento entre poros, isto é, a distância entre os poros é  $e_p$  (m), a qual é simplesmente a espessura da parede entre os poros. A equação 4.45 também valida as observações de Zhao e Harmer, pois aumentar o número de poros por grão significa reduzir a distancia entre poros ( $e_p$ ), o que torna os dois estudos bastante compatíveis. Além disso, os autores reportaram que a cinética do processo de sinterização em estágio final parecia ser controlada pela relação  $D_c / e_p^4$ , sendo  $D_c$  a difusividade dos contornos de grão do material. Sendo assim, quanto maior o valor desta relação, mais intensa é a cinética de densificação, o que indica a grande dependência do processo de densificação com a rede de contornos de grão.

Hirata et al [76] analisaram o processo de sinterização de partículas organizadas em diferentes arranjos espaciais, isto é, como se as partículas fossem átomos posicionados nos pontos de alguns tipos de rede de Bravais, sendo eles o cúbico simples, o cúbico de corpo centrado e o cúbico de face centrada. O empacotamento inicial destas três estruturas é de 52,4%, 68% e 74,1% [77], respectivamente. Os autores mostraram que quanto maior o empacotamento inicial das partículas, menor seria a retração total do sistema para completar o processo de densificação. Além disso, quanto maior o ângulo diedral das partículas de material, menor a retração do sistema para atingir a mesma densidade relativa ( $\rho_r$ ). Os autores também mostraram que os poros interpartículas possuem a tendência de desaparecer, permitindo completa densificação, e que quanto maior o empacotamento inicial (cúbica de face

centrada), mais rapidamente ocorre o desaparecimento dos poros, indicando a relação direta entre empacotamento inicial das partículas e a taxa de densificação  $\left(\frac{d\rho_r}{dt}\right)$ .

Wakai et al [78] utilizaram simulações computacionais baseadas no modelo de evolução de superfícies de Brakker [79] para estudar o processo de densificação de aglomerados de partículas. Os autores puderam compreender como a dinâmica e a estrutura na escala das partículas dá origem aos diversos fenômenos observados na sinterização. Também mostraram que a tensão de sinterização ( $\sigma$ ), a qual é a derivada da energia livre do sistema em relação ao volume dos poros, é a força motriz para o processo de eliminação de vazios (poros) formados pelos aglomerados de partículas. Segundo os autores, o processo de densificação de um poro pode ser descrito matematicamente por meio da equação 4.46:

$$-\frac{dV}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (4.46)$$

sendo,  $V$  o volume do poro ( $m^3$ ),  $t$  o tempo (s) e  $\eta$  a viscosidade macroscópica ( $Pa.s/m^3$ ). Por meio da equação 4.46, os autores argumentaram que a relação entre a tensão de sinterização ( $\sigma$ ) e a viscosidade macroscópica ( $\eta$ ) é o fator chave para a cinética e a termodinâmica do processo de densificação, pois de acordo com a equação 4.46, o poro sofrerá redução de volume quando a tensão de sinterização ( $\sigma$ ) for positiva.

Segundo os autores, a tensão de sinterização de um poro depende de seu volume, do seu número de coordenação ( $N$ ) e do ângulo diedral ( $\theta_D$ ) do material. Para tanto, analisaram o processo de sinterização de aglomerados de partículas completamente esféricas e todas de mesmo tamanho, sendo assim uma situação idealizada do processo de sinterização. Os autores observaram, por meio das simulações, que poros cujo número de coordenação era menor ou igual a 4 (o que, tridimensionalmente corresponde a um poro localizado no centro geométrico de um tetraedro formado pelas partículas posicionadas em seus vértices), podiam colapsar diretamente, enquanto poros com  $N$  maior do

que quatro precisavam mudar de formato, até atingir a configuração tetraédrica ( $N=4$ ), para poder desaparecer totalmente. Este fenômeno reforçou a importância do empacotamento das partículas.

Shih et al [80] utilizaram simulações computacionais com o método de Monte Carlo para compreender a relação  $2r/G$  e suas conexões com o processo de densificação de um poro isolado, isto é, circundado apenas por grãos e onde o único mecanismo de transporte considerado foi pelos contornos de grão. Os autores notaram grande variação do comportamento do sistema mediante o valor da relação  $2r/G$ , além disso também observaram que o formato dos poros não exerce influência sobre o tempo necessário para eliminação destes. Neste estudo, constatou-se que quando os poros eram menores do que os grãos ( $2r < G$ ) o tempo para eliminação dos poros ( $t_s$ ) era proporcional a  $(2r)^3$ . Quando os poros possuíam tamanho maior do que os grãos ( $2r > G$ ), o comportamento passava a ser distinto e a densificação era relativamente mais difícil. Desse modo, os autores também propuseram o conceito de um tamanho de grão crítico  $G_c$ , o qual pode ser calculado por meio da equação 4.47:

$$G_c = \frac{D_c \delta_c}{D_R} \quad (4.47)$$

sendo,  $D_R$  a difusividade da rede cristalina ( $m^2/s$ ),  $D_c$  a difusividade dos contornos ( $m^2/s$ ) e  $\delta_c$  a espessura (m) dos contornos de grão. Portanto, quanto maior for a difusividade dos contornos de grão em relação à difusividade da rede, maior o tamanho de grão crítico ( $G_c$ ) abaixo do qual os contornos de grão são o principal mecanismo para o processo de densificação.

Portanto, os poros da matriz sólida de uma espuma cerâmica podem ser eliminados mais facilmente caso os seguintes critérios possam ser atendidos:

- Alto empacotamento das partículas: para reduzir a distância entre os poros (ver eq. 4.45) e, assim, a distância para que os átomos cheguem ao poro.

- Pequeno tamanho de partícula inicial: para reduzir as distâncias que os átomos devem caminhar até encontrar o poro.
- Alta difusividade nos contornos de grão: para que o valor de  $G_c$  se torne maior do que o tamanho das partículas do material e assim, o processo de densificação será controlado pelos contornos de grão.

Por fim, pode-se concluir que todas as boas práticas para atingir máxima densificação devem ser aplicadas para a parede dos poros, de maneira que sua resistência mecânica seja elevada após a sinterização.

#### **4.6.2. Termodinâmica e Cinética para Eliminação de Poros Grandes**

##### **4.6.2.1. Termodinâmica Aplicada a Poros Grandes**

Os poros gerados pelo processo de fabricação das espumas cerâmicas geralmente possuem tamanhos várias vezes superiores que aquele das partículas que compõe a suspensão. Esse aspecto altera completamente o comportamento desses poros durante a sinterização, pois tanto a cinética quanto a termodinâmica são menos favoráveis à eliminação desse tipo de estrutura. Na literatura, o interesse em estudar poros grandes vem da necessidade de eliminar vazios formados entre aglomerados, os quais são prejudiciais para as propriedades mecânicas de peças densas [81,82]. Entretanto, como discutido anteriormente, no caso de espumas cerâmicas, cuja porosidade é um item fundamental da microestrutura e da qual derivam muitas de suas características e propriedades, os poros devem permanecer estáveis durante sua utilização. Em baixas temperaturas esse não é um fator preocupante, porém quando estas espumas são utilizadas em altas temperaturas, o processo de densificação e desaparecimento dos poros pode levar à diminuição da eficiência desse tipo de material. Para que novos insights possam ser gerados, os fundamentos que delineiam a estabilidade, tanto termodinâmica quanto cinética, de poros relativamente grandes devem ser conhecidos e compreendidos.

Kingery e François [83] foram os primeiros a apresentar um modelo de estabilidade termodinâmica de poros baseado no balanço de energia existente entre a eliminação de superfícies sólido-vapor (superfície dos poros) e criação de superfícies sólido-sólido (contornos de grão). O conceito pode ser visualizado por meio da Figura 10:

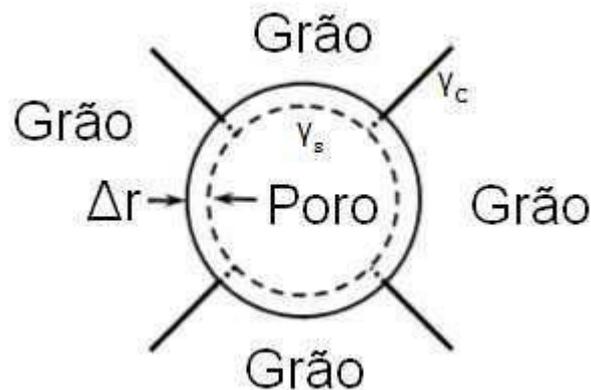


Figura 10: Poro coordenado por grãos (adaptado de [84])

Na Figura 10, pode-se observar que à medida que o poro diminui de tamanho ( $\Delta r$ ) os contornos de grão se movem em direção ao centro do poro, este fato implica nos argumentos apresentados acima: primeiro, aumento de superfícies sólido-sólido, isto é, contornos de grão cuja energia está indicada na Figura 10 por  $\gamma_c$ ; segundo, a eliminação de superfícies, cuja unidade de energia está apresentada por  $\gamma_s$ . Por meio deste tipo de análise, Kingery e François perceberam que a relação entre as energias de contorno de grão ( $\gamma_c$ ) e de superfície ( $\gamma_s$ ) são um ponto muito importante para o processo de eliminação de poros, assim como o número de coordenação ( $N$ ) destes, isto é, a quantidade de grãos que dão forma ao poro. Estes autores mostraram que, devido às circunstâncias mostradas na Figura 10, existe um número de coordenação crítico, acima do qual os poros tendem a aumentar de tamanho e abaixo do qual os poros possuem a tendência termodinâmica de desaparecer. Este número de coordenação crítico pode ser expresso pela equação 4.48 [69]:

$$N_c = \frac{2 \pi \gamma_s}{\gamma_c} \quad (4.48)$$

A relação entre  $\gamma_s$  e  $\gamma_c$  é descrita pelo ângulo diedral ( $\theta_D$ ) do material, o qual é representado pela equação 4.49, denominada equação de Young [85,86]:

$$\cos \frac{\theta_D}{2} = \frac{\gamma_c}{2\gamma_s} \quad (4.49)$$

A Figura 11 apresenta um esquema para elucidar mais apropriadamente o significado do ângulo diedral ( $\theta_D$ ) dos materiais.

Por meio das equações 4.48 e 4.49, pode-se inferir que quanto menor for  $\gamma_c$  em relação à  $\gamma_s$ , maior a tendência termodinâmica para a eliminação de poros, pois maior será o abaixamento de energia do sistema. Combinando estas duas equações (4.48 e 4.49), Kingery e François puderam calcular o número de coordenação crítico ( $N_c$ ) em função do ângulo diedral ( $\theta_D$ ) do material, cujos resultados estão apresentados na Figura 12. Pode-se observar que quanto maior o ângulo diedral, maior deve ser o número de partículas ao redor dos poros ( $N$ ) para que estes sejam termodinamicamente estáveis ( $N > N_c$ ).

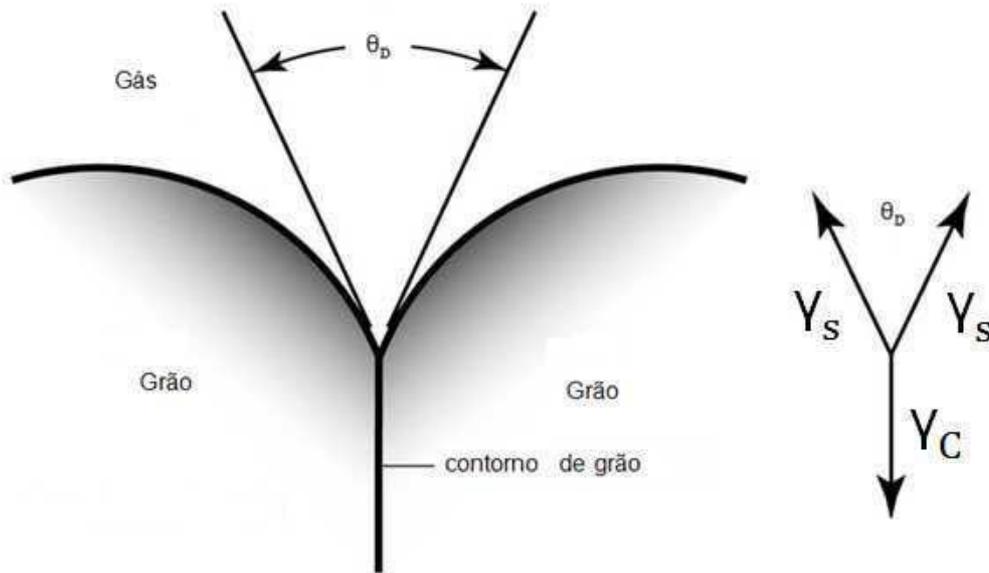


Figura 11: Esquema demonstrando o ângulo diedral ( $\theta_D$ ) entre contornos de grão e a superfície. (Adaptado de [86].)

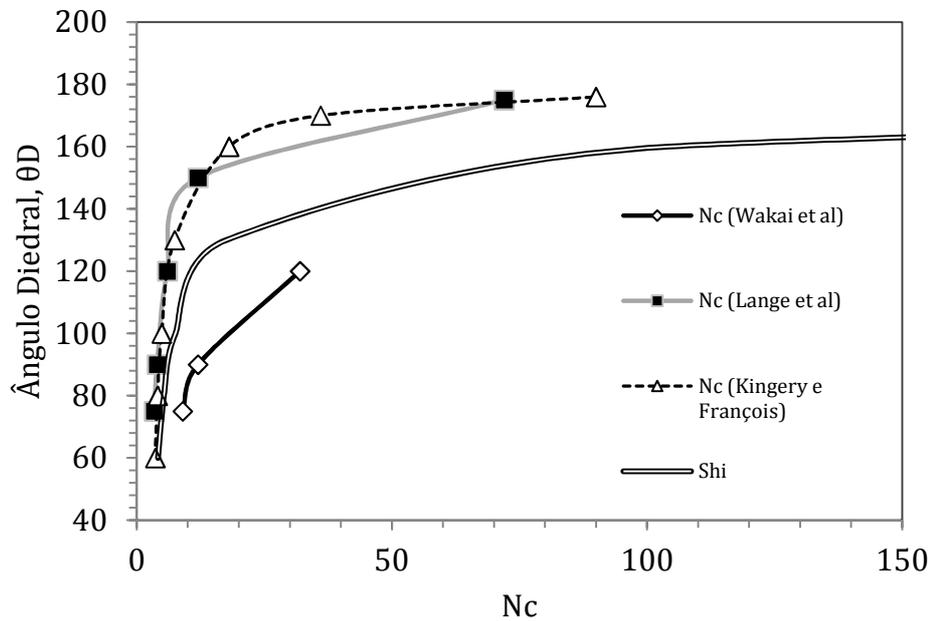


Figura 12: Número de coordenação crítica ( $N_c$ ) em função do ângulo diedral ( $\theta_D$ ).

Lange et al [87] também desenvolveram argumentos termodinâmicos para a estabilidade de poros coordenados por partículas. Estes autores derivaram relações para arranjos lineares e circulares de esferas e cilindros de maneira a refinar os argumentos previamente propostos por Kingery e François. Para tal, consideraram os efeitos da superfície externa do aglomerado de partículas e a conservação de massa em seus argumentos geométricos. Os autores apontaram a existência de um número de coordenação crítico ( $N_c$ ) acima do qual os poros não podem desaparecer. Esse número crítico pode ser calculado por meio da equação 4.50, cujos resultados estão apresentados na Figura 12

$$N_c = \frac{2\pi}{\pi - \theta_D} \quad (4.50)$$

O argumento termodinâmico para o desaparecimento de poros também foi estudado por Wakai et al [88]. Os autores mostraram, por meio de simulações computacionais em aglomerados de partículas arranjadas tridimensionalmente ao redor de poros, que  $N_c$  variava com o ângulo diedral do material. A dependência mostrada no estudo de Wakai et al também é apresentada na Figura 12. Pode-se observar que o critério de estabilidade termodinâmica de Wakai et al é razoavelmente menos criterioso do que o de Lange et al e o de Kingery e François, isto é, mesmo para números de coordenação maiores (fixado um ângulo diedral), ocorrerá densificação dos poros, fato que pelos outros critérios não ocorreria. Além disso, Wakai et al observaram que poros com número de coordenação maior do que o crítico também diminuíam de tamanho até atingir um equilíbrio e somente poros com número de coordenação menores do que o crítico poderiam desaparecer durante a sinterização. Esta observação contradiz os argumentos de Kingery e François, pois segundo estes autores, poros com  $N > N_c$  deveriam aumentar de tamanho e jamais sofrer processo de diminuição de volume. No caso das simulações de Wakai et al, o programa utilizado permitia a movimentação em três dimensões das partículas ao redor dos poros, o que pode-se pensar que está mais próximo da realidade do que o modelo proposto por Kingery e

François. Este fato é responsável pelas diferenças entre os critérios, como pode ser observado na Figura 12.

Shi [89] também estudou a estabilidade termodinâmica por meio de um modelo tridimensional de poro esférico apresentado na Figura 13. Pode-se observar que o autor levou em consideração as porções do poro que são abertas. No entanto a equação de Shi (eq. 4.51) apresenta o número de coordenação crítico espacial ( $N_C^S$ ), isto é, o número de grãos ao redor de uma esfera, quando o poro não possui aberturas:

$$N_C^S = \pi \left[ \cos\left(\frac{\theta_D}{2}\right) \right]^{-2} \quad (4.51)$$

Os resultados produzidos por meio da equação de Shi estão apresentados na Figura 12. Pode-se notar que os valores de número de coordenação crítico se distanciam dos valores de  $N_C$  de Lange et al e de Kingery e François, os quais consideraram poros bidimensionais.

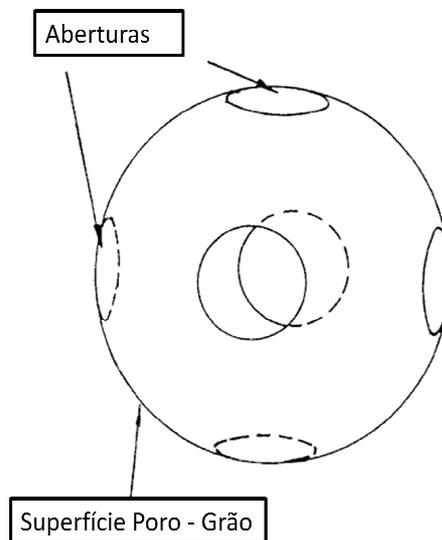


Figura 13: Esquema do modelo de poro tridimensional proposto por Shi [89].

Chen et al [90] refizeram os cálculos para determinar a estabilidade de poros rodeados por grãos e chegaram a equação 4.52:

$$\frac{r_c}{G} = \sec \theta_D - 1 \quad (4.52)$$

sendo,  $r_c$  o tamanho de poro crítico e  $G$  o tamanho dos grãos. Esta equação define, mediante as considerações termodinâmicas feitas, o tamanho de poro crítico que produz comportamentos distintos. Se os poros possuírem tamanho maior do que o crítico eles irão aumentar de tamanho, mas se possuírem tamanho menor do que o crítico, então haverá possibilidade termodinâmica para que desapareçam por meio do processo de densificação. Os resultados produzidos pela equação 4.52 estão apresentados na Figura 14.

A razão crítica, apresentada na equação 4.52, é um conceito puramente termodinâmico e por isso deve ser independente da densidade e do método de preparação. Chen et al [90] mediram a razão  $r_c/G$  em compactos de partículas de  $Y_2O_3$  e  $CeO_2$  e a dispersão encontrada nos resultados sugere que outros fatores também podem ser relevantes nesse fenômeno.

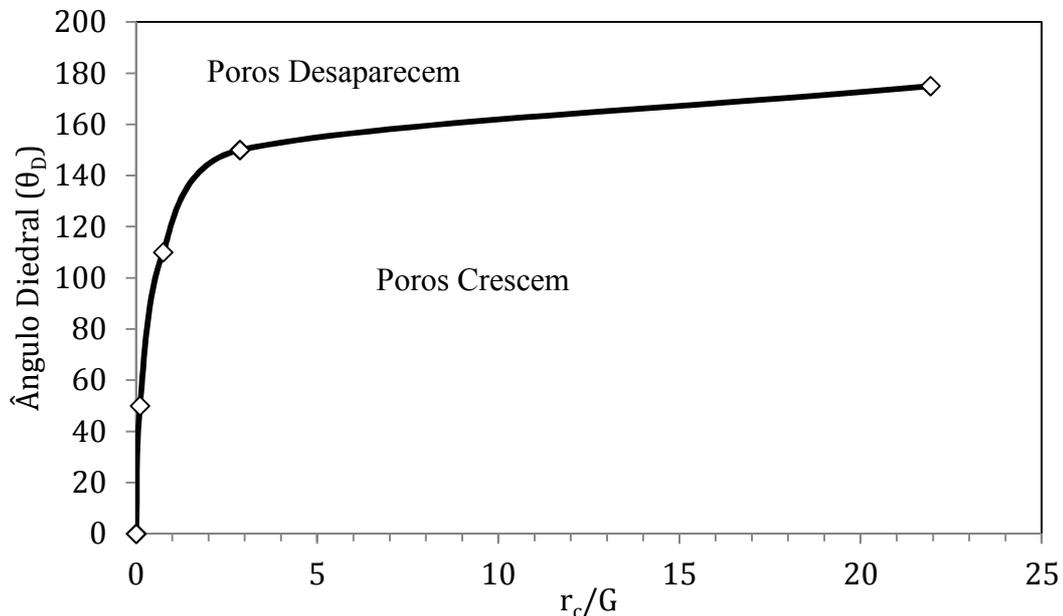


Figura 14: Razão entre o tamanho de poro crítico ( $r_c$ ) e o tamanho de grão ( $G$ ) em função do ângulo diedral ( $\theta_D$ ).

Embora os critérios termodinâmicos para a estabilidade de poros grandes tivessem sido amplamente estudados, Flynn et al [82] notaram, em seus experimentos, que poros muito grandes ( $>100\mu\text{m}$ ) sofriam redução de seu volume a medida que o processo de sinterização avançava em uma microestrutura de alumina cujas partículas eram sub-micrométricas. Devido a esta e outras observações, Pan et al [84] apresentaram críticas severas ao modelo de número de coordenação crítico para a estabilidade termodinâmica de poros. Por meio de um modelo computacional que levava em consideração a difusão de vacâncias nos contornos de grão, a difusão de vacâncias nas superfícies dos poros e a migração dos contornos de grão, os autores observaram que não existe barreira termodinâmica para o processo de densificação de poros, independente do número de coordenação destes. Estes mesmos autores atribuíram o erro no desenvolvimento da teoria de número crítico de coordenação a dois fatores essenciais: 1), os cálculos para obter balanços energéticos da densificação de poros assumiram que todas as partículas ou grãos ao redor dos poros possuem o mesmo tamanho; 2), os cálculos das teorias de número de coordenação crítico assumiram que todos os grãos se movem simultaneamente em direção ao interior do poro. Os autores fizeram simulações utilizando estes dois fatores nas suas microestruturas (grãos de tamanhos iguais e movimentação simultânea) e chegaram ao mesmo efeito dos estudos anteriores, isto é, um número crítico de coordenação. No entanto, quando os autores retiraram do sistema essas duas suposições e passaram a trabalhar com microestruturas que possuíam uma distribuição de tamanho de grãos e cuja movimentação não precisava ser simultânea, não encontraram nenhuma barreira termodinâmica para o processo de densificação dos poros. Os autores ainda destacaram que não era a termodinâmica o fator chave no processo de eliminação de poros grandes, mas sim a cinética desse processo.

Entretanto, mesmo entre as teorias de número de coordenação crítico existem divergências, principalmente aquelas mostradas por Wakai et al [78], mencionado anteriormente, cujas simulações mostraram que é possível que um poro, que possui número de coordenação acima do crítico, pode diminuir de

tamanho até atingir dimensões de equilíbrio. Devido a estes fatos, é possível que o argumento cinético seja o mecanismo responsável por controlar o processo de densificação.

#### 4.6.2.2. Cinética de eliminação de poros grandes

Coble [91] foi um dos primeiros autores a propor modelos de eliminação de poros. Ele derivou algumas expressões analíticas para entender o processo de desaparecimento de poros em uma matriz policristalina. Tanto poros cilíndricos como esféricos foram estudados, entretanto, este trabalho se limitará à expressão de Coble para poros esféricos, a qual está apresentada por meio da equação 4.53 que descreve o método para calcular o tempo de eliminação ( $t_s$ ) de poros cujo raio inicial é  $r_0$ :

$$t_s = \frac{\left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{r_0^4}{4(r_0 + G)}\right) K_B T}{2 D_R \gamma_s \Omega} \quad (4.53)$$

A equação 4.53 leva em consideração a difusividade da rede ( $D_R$ ) do material, pois considera que os poros estão contidos no interior dos grãos, sem acesso aos contornos.

Zhao e Harmer [92] conduziram experimentos para compreender a cinética de eliminação de poros dispersos em uma matriz de alumina e cujo tamanho era controlado, pois haviam sido gerados pela pirólise de esferas de látex. Para desenvolver modelos teóricos, os autores argumentaram que a cinética de densificação é bastante influenciada pela taxa de crescimento de grão. Adicionalmente, notaram dois comportamentos bastante distintos mediante a análise do modelo proposto: primeiro, caso não ocorresse crescimento de grão, o sistema poderia atingir densificação máxima na matriz (poros pequenos); segundo, caso a taxa de crescimento de grão atingisse valores extremos, todo o processo de densificação parava. Os autores descobriram que existe uma taxa de crescimento de grão (caso esta não possa

ser zero) que permite maior possibilidade de densificação. Eles também observaram que taxas de crescimento de grão muito baixas dificultavam a eliminação de poros grandes, enquanto taxas de crescimento muito elevadas impediam a eliminação de todos os poros, inclusive os da matriz. O trabalho de Zhao e Harmer também mostrou que para beneficiar o processo de densificação, a difusividade da rede ( $D_R$ ) deveria ser aumentada, enquanto que a difusividade na superfície ( $D_s$ ) deveria ser reduzida. Os autores mostraram experimentalmente resultados coerentes com suas previsões teóricas. Eles observaram que, ao reduzir a taxa de crescimento de grão da alumina (adicionando partículas de segunda fase ou solutos) a densificação atingida era maior.

Lange et al [93] estudaram o processo de eliminação de poros grandes (muito maiores do que as partículas iniciais) em matrizes de zircônia dopadas, as quais possuíam diferentes taxas de crescimento de grão devido à diferentes concentrações de ítria ( $Y_2O_3$ ). Os autores fizeram algumas importantes observações:

- Não se observou a existência de um número crítico de coordenação ( $N_c$ ), sendo que mesmo poros com alto número de coordenação, até mesmo maiores do que o crítico previsto para a alumina, sofreram densificação. Além disso, poros com baixos números de coordenação (3-4) não desapareceram mesmo após centenas de horas sob altas temperaturas.
- Os contornos de grão são os caminhos para a rápida difusão de matéria e, por isso, são vitais para o processo de densificação.
- Quando a taxa de crescimento de grão é muito maior do que a taxa de eliminação dos poros, ocorre coalescência de poros, os quais passam a se posicionar nas junções entre os grãos, o que os torna bastante móveis. Este fato pode ser a causa da matriz de zircônia, cuja taxa de crescimento de grão era muito rápida, ter atingido menores valores de densidade relativa ( $\rho_r$ ), isto é, o processo de eliminação de poros

grandes foi menos eficiente do que na matriz cuja taxa de crescimento de grão era lenta.

Devido à enorme importância da relação entre o tamanho dos grãos e o tamanho dos poros, em um estudo posterior [94], Lange et al derivaram uma correlação entre o tamanho dos poros ( $r$ ), o tamanho dos grãos ( $G$ ) e a área de contornos de grão ( $A_c$ ) que interceptam um poro, a qual pode ser calculada por meio da equação 4.54:

$$A_c = 0,91\pi \left\{ \frac{[1 - (1 - 2S_1)]^{\frac{1}{2}}}{S_1} \right\} r\bar{\delta}_c \quad (4.54)$$

sendo,  $\bar{\delta}_c$  a espessura dos contornos de grão e  $S_1$  é um parâmetro geométrico que pode ser calculado por meio da equação 4.55:

$$S_1 = 0,5 \left( 1 - \frac{\sqrt{1 + 2R}}{1 + R} \right) \quad (4.55)$$

sendo,  $R$  a relação  $\frac{G}{2r}$ .

Lange et al [94] derivaram uma expressão (apresentada por meio da equação 4.56) para calcular a taxa de variação volumétrica do poro ( $\frac{dV}{dt}$ ). Pode-se observar que esta taxa é diretamente proporcional à  $A_c$ , o que torna a equação 4.56 um modelo cinético para eliminação de poros grandes.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{D_c Y_s \Omega}{K_B T} \cdot \left\{ \frac{1}{r^2 [1 - (P)^{\frac{1}{3}}]} \right\} \cdot A_c \quad (4.56)$$

sendo,  $P$  a porosidade da microestrutura.

A partir da equação 4.56, pode-se derivar uma expressão para  $t_s$  (ver Apêndice D), a qual pode ser apresentada por meio da equação 4.57:

$$t_s = \frac{\int_{r_0}^0 \left\{ \frac{\left( 1 - \frac{\sqrt{1 + \frac{G}{r}}}{1 + \frac{G}{2r}} \right) r^3 dr}{\left[ \left[ 1 - \left( 1 - \left( 1 - \frac{\sqrt{1 + \frac{G}{r}}}{1 + \frac{G}{2r}} \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right]} \right\}}{\frac{0,91\delta_c D_c \gamma_s \Omega}{2KT} \cdot \left\{ \frac{1}{\left[ 1 - (P)^{\frac{1}{3}} \right]} \right\}} \quad (4.57)$$

Em outro estudo, Chen et al [75,95] avançaram o entendimento sobre o processo de sinterização em estágio final e mostraram, por meio de simulação computacional utilizando o método de Monte Carlo, algumas características do processo de eliminação dos poros. Por meio das observações microestruturais ocorridas durante as simulações, eles notaram que a rapidez do processo de densificação parecia ser proporcional à relação  $r_0^4/D_c$ , sendo  $r_0$  o tamanho dos poros inicialmente contidos na microestrutura. Eles também propuseram que o processo de eliminação de um poro pode ser descrito por meio da equação 4.58:

$$t_s = \frac{r_0^3 e_p}{C D_c \delta_c} \quad (4.58)$$

sendo,  $r_0$  o raio inicial do poro,  $t_s$  o tempo de eliminação de poros,  $e_p$  a distância entre poros inicial e o parâmetro  $C$  pode ser descrito por meio da equação 4.59:

$$C = \frac{18 \gamma_s \Omega}{(\theta_D - \sin \theta_D) K_B T} \quad (4.59)$$

sendo,  $K_B$  a constante de Boltzmann ( $J \cdot K^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura (em graus kelvin). Para resolver a equação 4.58, é necessário definir a variação de  $e_p$  em função da porosidade ( $P$ ) e do tamanho de poros do sistema. A equação 4.60 apresenta esta variação para partículas periodicamente distribuídas [96]:

$$e_p = 2r \left[ \left( P^{-\frac{1}{3}} \right) - 1 \right] \quad (4.60)$$

Em outro estudo sobre cinética de densificação de poros, Wakai et al [97] argumentaram que a relação entre a tensão de sinterização e a viscosidade macroscópica (ver eq. 4.46) é a força motriz para o processo de eliminação de poros, isto é, define a taxa de variação do volume de um poro. Devido a este fato, os autores trouxeram para a discussão a natureza elástica do processo de sinterização, pois este requer a movimentação de partículas, que quando arranjadas tridimensionalmente, possuem uma viscosidade macroscópica  $\eta$ .

Pan et al [84,98] também argumentaram que a taxa de eliminação de poros é função da relação entre a tensão de sinterização e a viscosidade macroscópica da matriz policristalina.

Para avaliar esta rota de análise da cinética de eliminação de poros, serão apresentadas equações para a tensão de sinterização de poros ( $\sigma$ ) e para a viscosidade macroscópica ( $\eta$ ) que foram encontradas na literatura.

Lange et al [94] desenvolveram uma expressão para a tensão de sinterização de poros, a qual é expressa pela equação 4.61:

$$\sigma = 2\gamma_s \left\{ \frac{2 \cos\left(\frac{\theta_D}{2}\right)}{G} - \frac{2 \cos\left[\frac{\theta_D}{2} + \sin^{-1}\left(\frac{G'}{2r}\right)\right]}{G'} \right\} \quad (4.61)$$

sendo,  $G'$  um parâmetro definido por meio da equação 4.62:

$$G' = \frac{2rG}{2r + G} \quad (4.62)$$

Shi [89] desenvolveu uma equação para a tensão de sinterização de um poro esférico, a qual pode ser apresentada por meio da equação 4.63:

$$\sigma = \frac{4 \gamma_s \rho'}{\Sigma G} \left[ 1 - (R^2 + 1) \frac{\sin \left( \frac{\pi}{N_s} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left( \frac{\pi}{N_s} \right)^{\frac{1}{2}}} \cos \frac{\theta_D}{2} \right] \quad (4.63)$$

sendo,  $\rho'$  a área da superfície do poro que não é aberta e o parâmetro  $\Sigma$  é a relação entre o diâmetro dos poros e o tamanho de grão,  $\frac{2r}{G}$ .

Por meio da equação de Shi, é possível observar que quanto maior a quantidade de aberturas (ou conexões) o poro possuir (baixo valor de  $\rho'$ ), menor seu potencial de sinterização. Este pode ser um fator muito importante para o controle e estabilização de microestruturas porosas em temperaturas elevadas.

Raj [99] derivou uma expressão para a tensão de sinterização de poros. Ele assumiu que o número de poros por grão e o tipo de poros permaneciam constantes durante a sinterização e que os grãos são esferas perfeitas. A equação 4.64 apresenta o modelo desenvolvido por Raj:

$$\sigma = \frac{2\gamma_c}{G} + \frac{\gamma_s}{r} \quad (4.64)$$

Evans e Hsueh [100] estudaram o comportamento de poros grandes durante sinterização comum e sob prensagem isostática à quente. Os autores consideraram a matriz policristalina ao redor dos poros como um meio contínuo sujeito a deformações viscoelásticas. Os autores utilizaram a equação 4.65 para descrever a viscosidade da matriz:

$$\eta = \frac{K_B T G^3}{14 \Omega (\pi D_C \delta_C + D_R G)} \quad (4.65)$$

Na equação 65, é possível notar que o aumento do tamanho de grão aumenta a viscosidade da matriz, enquanto que a elevação dos coeficientes de difusão do material ( $D_C$  e  $D_R$ ) reduzem-na.

Evans e Hsueh também propuseram uma equação para a tensão de sinterização de poros (Equação 4.66):

$$\sigma = \frac{2\gamma_s}{r} \sqrt{1 - \left(\frac{\gamma_c}{2\gamma_s}\right)^2} \quad (4.66)$$

Ma e Cocks [84] desenvolveram uma expressão para a tensão de sinterização de poros grandes, a qual é representada pela equação 4.67:

$$\sigma = 2 \frac{\gamma_s - 0,5\gamma_c}{r} \quad (4.67)$$

#### 4.6.3 A Influência de Dopantes na Cinética de Eliminação de Poros

Nos modelos matemáticos apresentados acima, pôde-se notar a grande influência das difusividades, principalmente dos contornos de grão. Devido a isso, buscou-se neste trabalho avaliar qual seria a influência de agentes dopantes no processo de eliminação de poros contidos em uma microestrutura de  $\alpha$ -alumina.

A  $\alpha$ -alumina é um dos materiais cerâmicos mais utilizados em aplicações estruturais de alta temperatura sendo suas propriedades termomecânicas alvo de estudos intensos por várias décadas [16,101,102].

A difusividade dos contornos de grão de cerâmicas foi avaliada na literatura por diversas técnicas experimentais [103]. A princípio, essa propriedade chamou a atenção devido ao trabalho desenvolvido por Coble, o qual propôs que a taxa de deformação sob fluência é função da difusividade dos contornos de grão, bem como do tamanho médio destes [104,105].

Cho et al [106,107] reportou que alumina dopada com 0,1% mol de  $Y_2O_3$  é responsável pelo decréscimo de duas ordens de magnitude na taxa de fluência em relação à alumina pura. Yoshida et al [108,109] observou o mesmo efeito reduzindo o nível de dopagem à 0,045% mol e concluiu que a redução da difusividade dos contornos de grão ( $D_c$ ) era responsável por tais efeitos. Estes resultados mostraram a grande sensibilidade à  $D_c$  que processos termicamente ativados possuem.

Devido ao caráter complexo dos contornos de grão de cristais iônicos, o qual está associado à multiplicidade de elementos e a efeitos de carga elétrica,  $D_c$  é uma propriedade de difícil confiabilidade. Yoshida et al [108] investigou o efeito de vários dopantes na difusividade dos contornos ( $D_c$ ) de alumina policristalina. Os autores reportaram que pequenas quantidades (0,1%mol) de cátions dopantes podem alterar drasticamente o valor de  $D_c$  devido à segregação dessas impurezas nos contornos de grão. Além disso, os autores notaram que o efeito do dopante sob  $D_c$  está associado à ionicidade na alumina, pois um baixo nível energético das camadas eletrônicas mais externas dos íons dopantes causa a elevação da difusividade dos contornos.

Lessing e Gordon [110] propuseram que a difusividade do oxigênio é o fator limitante para a alumina quando esta contém cátions de impurezas. Neste trabalho, para que a influência de elementos dopantes no tempo de eliminação dos poros ( $t_s$ ) pudesse ser analisada, coletaram-se valores da difusividade dos contornos de grão do oxigênio na alumina. A difusividade do oxigênio na alumina é considerada ordens de magnitude inferior do que a difusividade do alumínio neste material [111,112,113] o que faz a movimentação de oxigênio ser o fator limitante deste processo. Sendo assim, os cálculos de difusão de massa levam em consideração apenas a difusividade do oxigênio. Os resultados estão apresentados na Figura 15.

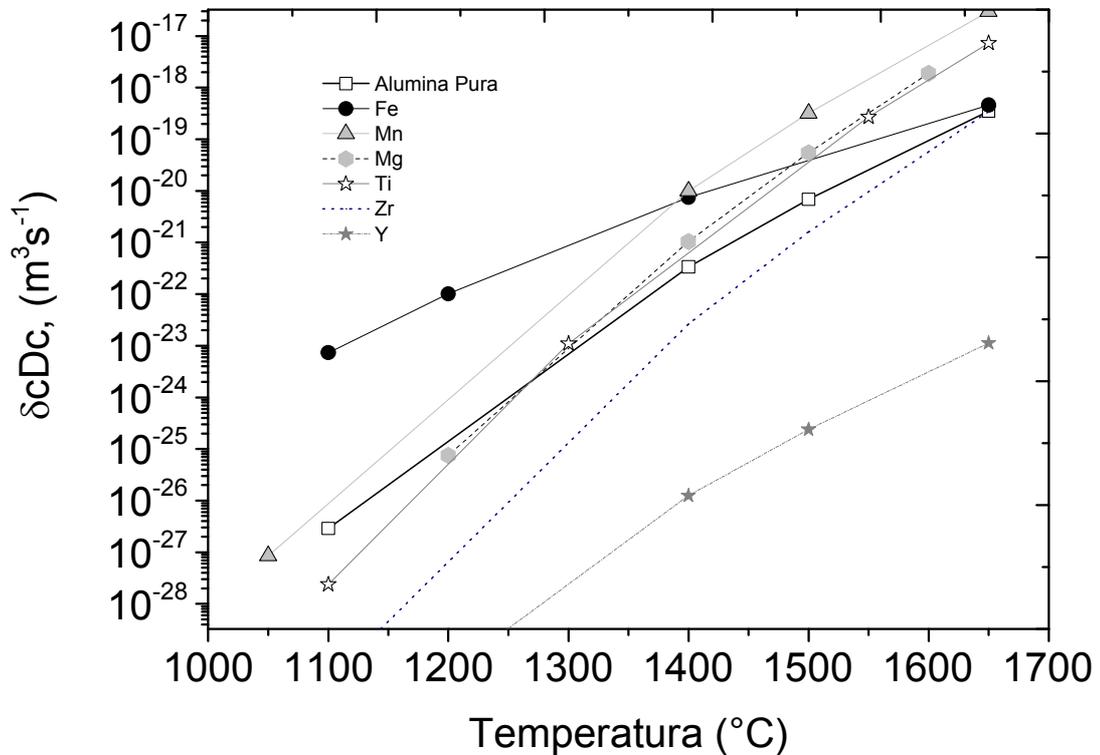


Figura 15: Coeficiente de difusão efetivo ( $\delta_c D_c$ ) para a  $\alpha$ -alumina pura e dopada com diversos tipos de íons [114,108,110].

Pode-se observar na Figura 15 que cátions como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , e  $\text{Mg}^{2+}$  elevam a difusividade dos contornos, enquanto  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$  agem como redutores desta propriedade. Nota-se que o elemento Y é, dentre os observados, o melhor redutor da difusividade dos contornos de grão da alumina. Ao observar o efeito do magnésio na Figura 15, pode-se entender parcialmente porque adições de MgO são tidas como benéficas para a densificação da alumina, pois os íons  $\text{Mg}^{2+}$ , segregados nos contornos na forma de soluto, aumentam a difusividade destes locais. Além disso, é conhecido o efeito de precipitação de segunda fase nos contornos da alumina devido a adição da magnésia [69]. Portanto, existe um efeito duplo atuando, isto é, o aumento da capacidade de transporte de massa ( $\delta_c D_c$ ) e a inibição do crescimento dos grãos devido à presença de partículas de segunda fase.

Como visto nos modelos de Chen et al (eq. 4.58), Lange et al (eq. 4.57) e Evans e Hsueh (eq. 4.65) a difusividade dos contornos é uma propriedade crucial para a avaliação da estabilidade térmica de poros.

Nakagawa et al [114] também observaram que a presença de dopantes nos contornos de grão, devido às suas baixas concentrações, eram incapazes de alterar a difusividade da rede cristalina ( $D_R$ ) da alumina, o que indica que o efeito dos dopantes se restringe aos contornos.

Portanto, é possível que a adição de elementos químicos que tenham a capacidade de reduzir a difusividade dos contornos de grão de uma cerâmica possa permitir que poros permaneçam estáveis mesmo durante longos períodos sob elevadas temperaturas. Este conceito pode ser explorado para que microestruturas porosas permaneçam estáveis durante o uso como isolantes térmicos refratários.

Além da estabilização dos poros em temperaturas elevadas, a própria estrutura da espuma no estado líquido deve ser estável, para que a microestrutura (tamanho de poros e porosidade) desejada seja obtida no estado sólido. Devido a isso foi necessário revisar também a literatura que trata da fabricação de espumas cerâmicas, especialmente da técnica de espumação direta de suspensões. Portanto, os conceitos fundamentais desta técnica são apresentados a seguir.

#### **4.7. Fundamentos para Obtenção de Estruturas Porosas pelo Método da Espumação Direta**

Espumas cerâmicas podem ser obtidas por meio de diversos métodos [115,116,117,61,30]. Dentre eles a espumação direta tem sido considerada uma técnica bastante versátil, econômica e acessível uma vez que requer apenas a incorporação de ar nas suspensões. Para retenção da estrutura porosa gerada é preciso que ocorra algum tipo de reação de estabilização para formação de um corpo verde, isto é, a “gelificação” da estrutura líquida. Este fato pode ser conseguido por meio de várias técnicas. Dentre elas, a incorporação de agentes químicos orgânicos que podem gerar reações de

polimerização ou a adição de agentes inorgânicos capazes de gerar pega hidráulica tem sido bastante estudados. Após a gelificação, o corpo verde pode ser sinterizado, dando origem a espumas cerâmicas prontas para o uso e cujo balanço de propriedades pode ser de interesse tecnológico.

A geração e estabilização de espumas na forma líquida (isto é, antes da gelificação) é uma etapa crucial do processamento das espumas cerâmicas. Caso a estabilidade na forma líquida seja insuficiente, a microestrutura obtida após a queima poderá ser indesejada, pois não apresentará as propriedades requeridas para a aplicação. Dessa forma, o conhecimento sobre a estabilidade de espumas na etapa líquida é de crucial importância para a obtenção de produtos porosos adequados.

A estabilidade de espumas produzidas com surfactantes é um tema muito antigo e bastante investigado pela comunidade científica [118]. Uma espuma estabilizada com surfactantes pode ser considerada um sistema bifásico, contendo apenas ar e líquido. No entanto, a obtenção de espumas cerâmicas é um tema mais recente e se baseia na estabilização de um sistema trifásico composto pela fase gasosa (ar), pela fase líquida (água) e pela fase sólida (partículas). Os mecanismos que regem a estabilidade deste sistema têm sido compreendidos apenas recentemente e serão discutidos detalhadamente neste trabalho.

A estabilidade de qualquer tipo de espuma está vinculada à capacidade de suprimir os mecanismos que contribuem para a destruição da espuma, que são: a drenagem (ação da gravidade), a coalescência de bolhas e o desproporcionamento ("Ostwald Ripening"). O que acontece geralmente, por meio da ação dos três mecanismos citados, é o crescimento das bolhas e seu movimento em direção à superfície exposta à atmosfera. Sendo assim, a espuma desestabiliza-se perdendo o ar incorporado (redução de porosidade) e/ou aumentando o tamanho das bolhas (e por consequência o tamanho dos poros após a sinterização).

A drenagem ocorre por meio da ação da gravidade, a qual age diferentemente sobre as fases da espuma, devido à diferença de densidade.

Neste caso, a fase líquida é “drenada” dos filmes que separam as bolhas para o fundo do recipiente que contém a espuma.

A coalescência das bolhas ocorre quanto o filme lamelar que as separa é instável e rompe-se mediante a mínima perturbação ocorrida no sistema. Este fato leva a um crescimento do tamanho médio das bolhas.

O desproporcionamento (“Ostwald Ripening”) ocorre quando o ar contido nas bolhas pequenas difunde-se para as bolhas maiores. Este fenômeno ocorre devido à diferença de pressão existente entre bolhas de diferentes tamanhos, que pode ser descrita pela equação de Laplace [115,119]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lg}}{R_B} \quad (4.68)$$

sendo,  $\Delta P$  a diferença de pressão,  $\gamma_{lg}$  a energia interfacial entre o líquido e o gás (ar-água) e  $R_B$  o raio da bolha. Por meio da equação de Laplace pode-se observar que bolhas muito pequenas (baixo  $R_B$ ) possuem altas pressões ( $\Delta P$ ). Sabe-se que quanto maior a pressão de uma bolha, maior a dissolução de gás na interface ar-água. Isto induz o ar de bolhas pequenas a migrar para bolhas maiores, onde o  $\Delta P$  é menor.

Caso a ação destes três mecanismos desestabilizadores seja reduzida ou até mesmo inibida, a estabilidade da espuma aumentará. Isto significa que tanto a quantidade total de ar incorporado ao sistema quanto o tamanho das bolhas presentes permanecerão inalterados com a passagem do tempo.

Os surfactantes são bastante eficientes em suprimir ou minimizar os dois primeiros mecanismos de desestabilização, isto é, a drenagem e a coalescência, por meio da diminuição de  $\gamma_{lg}$  e da criação de forças elásticas restauradores na superfície dos filmes das bolhas. No entanto, o terceiro mecanismo, o desproporcionamento, não pode ser suprimido por meio do uso de surfactantes. Baseado neste efeito, a criação de uma barreira estérica à coalescência faz das partículas coloidais importantes agentes para estabilização de espumas, pois a camada de partículas presentes no filme

entre as bolhas age como uma barreira física para os processos de coalescência e drenagem.

O mecanismo de desproporcionamento só pode ser amenizado por meio do uso de partículas coloidais que possuem a capacidade de serem adsorvidas à interface ar-água. Contudo, mesmo que muitas partículas se posicionem na interface ar-água ainda assim existirão “buracos” onde há contato entre o gás e o líquido e através dos quais o ar poderá se difundir e permitir que o desproporcionamento ocorra. No entanto, Kam et al [120] propuseram que a curvatura da interface ar-água entre duas partículas posicionadas nesta interface pode se tornar plana ( $R_B \rightarrow \infty$ ), o que inibe totalmente a dissolução de gás para o líquido. Outros estudos [121] têm demonstrado que este conceito é válido.

Existem dois principais mecanismos responsáveis pela estabilização de bolhas por meio de partículas: elevada energia de adsorção à interface ar-água e a formação de estruturas de camadas de partículas localizadas no filme entre as bolhas, que dão ao sistema a capacidade de suportar elevadas pressões capilares. O abaixamento de energia [ $\Delta G$  (J)] associado à adsorção de uma partícula, cujo raio é  $R_p$  (m) e cujo ângulo de molhamento é igual a  $\theta$ , em uma interface plana que possui energia interfacial entre gás e líquido igual a  $\gamma_{lg}$  ( $J/m^2$ ) pode ser descrita por meio da equação 4.69 [115,122,123,124,125]:

$$\Delta G_{ads} = \pi R_p^2 \gamma_{lg} (1 - \cos \theta)^2 \quad (4.69)$$

Na equação 4.69, pode-se observar que a energia associada à adsorção das partículas varia intensamente e é diretamente proporcional a  $R_p$ . Esta equação também sugere que o ângulo de molhamento que gera o maior abaixamento de energia é  $90^\circ$ . A equação 4.69 fornece uma compreensão bastante importante do processo de adsorção das partículas na interface, pois caso estas sejam muito pequenas, a energia associada à sua adsorção pode ser menor que a energia térmica, ou muito próxima a ela, o que torna o processo de adsorção instável [126]. Dessa forma, o valor de  $\Delta G_{ads}$  não pode ser usado para afirmar se a interface das bolhas é estável ou não. Este

argumento só pode ser consistente se a energia liberada devido à adsorção for comparada com a energia térmica das partículas, que é a causa do movimento browniano de suspensões coloidais [127]. Se o valor da energia térmica for próximo ao da energia de adsorção, então este processo pode não ocorrer, pois as partículas terão energia suficiente para deixarem a interface gás-líquido.

A energia térmica de partículas coloidais em suspensão pode ser descrita por meio do produto da constante de Boltzmann ( $K_B$ ) e a temperatura absoluta (T) [128]. Dessa forma, por meio desta estimativa ( $K_B T$ ), expressa em Joules (J), é possível definir a estabilidade da adsorção de partículas na interface gás-líquido, como apresentado pela equação 4.70:

$$\text{Estabilidade Interfacial} = \frac{\Delta G_{\text{ads}}}{K_B T} = \frac{\text{Energia de Adsorção}}{\text{Energia Térmica}} \quad (4.70)$$

No momento da adsorção, o tamanho de partículas ( $R_p$ ) também tem um papel fundamental na cinética deste processo. Este efeito foi observado no trabalho de Singh et al [129]. Os autores fizeram simulações computacionais para compreender a influência dos efeitos de capilaridade entre as partículas adsorvidas em uma interface gás-líquido. Os autores concluíram que partículas menores ( $R_p < 10\mu\text{m}$ ) podem se organizar mais rapidamente na interface, tornando o processo cineticamente mais favorável. Além disso, esse conceito pode ser aplicado à estabilização de espumas em temperaturas elevadas, quando a energia térmica é maior, o que sugere que partículas maiores, e consequentemente maiores  $\Delta G_{\text{ads}}$ , podem ser necessárias.

Partículas cerâmicas geralmente são bastante hidrofílicas, isto é, possuem ângulo de molhamento ( $\theta$ ) muito próximo a  $0^\circ$ . Este fato dificulta em muito a adsorção destas partículas à interface ar-água. Para que a adsorção possa ser favorável,  $\theta$  deve ser aumentado, tornando as partículas mais hidrofóbicas. A hidrofobização da superfície de partículas cerâmicas em água foi amplamente demonstrada na literatura [130,131,132,133,134,135,136,137,138,139]. Este procedimento tem enormes

efeitos sobre a estrutura e estabilidade das espumas e pode ter aplicações tecnológicas muito relevantes. Com a elevação do ângulo de molhamento as partículas podem adsorver-se à interface ar-água e promover a estabilização do tamanho das bolhas. À medida que isto ocorre o tamanho de poro após a queima do material é reduzido, pois a taxa de coalescência (que pode ocorrer após a moldagem e antes da gelificação da estrutura) é drasticamente reduzida. Além disso, a estrutura da espuma no estado líquido, no que se refere aos tamanhos de bolha obtidos no processamento e à fração volumétrica de gás incorporada, permanece inalterada por tempos muito longos após a espumação, acima de qualquer valor obtido por meio do uso dos melhores tipos de surfactantes [115]. Outro efeito que surge por meio da hidrofobização da superfície das partículas é a alteração da energia de interação entre elas, uma vez que a densidade de carga superficial é um fator muito importante para a estabilização por partículas. Aveyard et al [126] mostraram que quanto maior a densidade de carga presente na superfície das partículas, menos favorável é a adsorção dessas na interface. À medida que a densidade de cargas é reduzida, mais partículas podem ser adsorvidas à interface. A redução das forças repulsivas entre as partículas por meio da utilização de moléculas hidrofobizadoras foi demonstrada na literatura por meio da diminuição do potencial zeta de suspensões de alumina. Também é importante observar que certa repulsividade entre as partículas também é necessária, caso contrário pode ocorrer aglomeração intensa no sistema, o que pode causar a destruição da estrutura da espuma [134]. Este fenômeno foi observado por Gonzenbach et al [133], quando os autores variaram o pH de espumas de alumina hidrofobizadas com ácido valérico. Foi observado que para pHs baixos (alto potencial zeta) as espumas perdiam completamente a estabilidade, pois a repulsão entre as partículas no sistema é intensa neste caso. No entanto, caso eles se aproximassem demais do ponto isoelétrico do sistema ( $\sim 9.4$ ), embora fosse possível obter espumas estáveis, o tamanho das bolhas aumentava demais, o que se deve à aglomeração do sistema e menor número de partículas para estabilizar a interface ar-água. Estes efeitos descritos e

demonstrados na literatura sugerem que o controle de  $\theta$  e do potencial zeta são vitais para o controle da estrutura das espumas.

Outro requisito importante para a estabilização das espumas é que o filme entre as bolhas deve ser capaz de suportar as pressões existentes devido a forças capilares agindo sobre ele. Kaptay e outros [140,141,142] mostraram que a pressão capilar máxima,  $P_{c\text{ máx}}$  (MPa), que uma espuma estabilizada com partículas pode suportar é descrito por meio da equação 4.71:

$$P_{c\text{ máx}} = \frac{4 f \gamma_{lg}}{R_p} (\cos \theta + z) \quad (4.71)$$

sendo,  $f$  o fator de cobertura da superfície das bolhas pelas partículas e  $z$  um parâmetro dependente do tipo de estrutura formada pelas partículas. O parâmetro  $z$  é definido por meio das interações entre as partículas confinadas no filme entre as bolhas da espuma líquida. Quanto mais camadas de partículas estiverem presentes maior será o valor deste parâmetro e, como pode ser observado na equação 4.71, maior será também o valor de  $P_{c\text{ máx}}$ , o que significa maior estabilidade da espuma. Além disso, Kaptay mostrou que “clusters” de partículas presentes nos filmes entre as bolhas ajudam bastante a elevar  $P_{c\text{ máx}}$ , por meio do aumento do parâmetro  $z$ . A literatura [143,144,145,146,147] também indica que quando as partículas se arranjam em várias camadas, geralmente duas e até quatro, a estabilidade conferida ao filme entre as bolhas é aumentada, sendo que a menor estabilidade possível é aquela apresentada por apenas uma camada de partículas.

O fator  $f$  da equação 4.71 está relacionado à concentração de partículas presentes na suspensão antes da espumação. Quanto maior a concentração, maior a disponibilidade de partículas para recobrir a superfície das bolhas e, portanto, maior o valor de  $f$  e de  $P_{c\text{ máx}}$ . Se a concentração de partículas não for suficiente, a quantidade de ar que poderá ser adicionada à espuma será limitada, assim como o tamanho das bolhas tenderá a ser maior (menos superfície). Esse efeito pôde ser observado no trabalho de Vijaiaraghavan et al [142], que demonstrou a elevação da espumabilidade com a concentração de

partículas na suspensão. No entanto, os autores mostraram que existe uma concentração máxima de partículas acima da qual a espumabilidade diminui, sendo atribuído este fenômeno à aglomeração das partículas no interior dos filmes entre as bolhas, fato este que reduz a disponibilidade de partículas para a interface ar-água. Este efeito também pôde ser observado em espumas fabricadas por Gonzenbach et al [133]. Os autores observaram que baixas concentrações de partículas e/ou maiores tamanhos de partícula resultavam em espumas com tamanho de bolha relativamente maiores, embora a quantidade total de ar incorporada fosse aproximadamente igual. Este fato pode ser atribuído ao fator  $f$ , pois quanto menor o tamanho de bolhas (fixada uma mesma quantidade total de ar), maior a quantidade de superfície ar-água, a qual requer a adsorção de partículas para ser estável, e por consequência, maior o número de partículas necessárias para se adsorver. Devido a isso, caso o tamanho das partículas seja maior e/ou a quantidade de partículas seja reduzida, o valor do parâmetro  $f$  será baixo, levando a uma menor estabilidade das bolhas e maior taxa de coalescência, o que resulta em bolhas maiores presente na espuma com alto valor do parâmetro  $f$ .

Para avaliar a estabilidade de uma bolha é preciso comparar a "resistência do filme", isto é,  $P_{c\text{máx}}$ , com as tensões que a bolha está submetida. Uma bolha esta sujeita à pressão interna efetiva ( $\Delta P_{\text{eff}}$ ) que age sobre a superfície destas e pode ser calculada por meio da equação 4.72, também derivada por Kaptay [137]:

$$\Delta P_{\text{eff}} = \left( P_{\text{atm}} + \frac{4\gamma}{2R_B} + \rho gH \right) \cdot [1 - f(1 - \cos^2 \theta)] \quad (4.72)$$

sendo,  $P_{\text{atm}}$  a pressão atmosférica (0.101 MPa),  $\rho$  a densidade do sistema ( $\text{Kg/m}^3$ ),  $g$  a aceleração da gravidade ( $\text{m/s}^2$ ),  $H$  a altura da coluna de espuma (m) e  $2R_B$  o diâmetro das bolhas (m). O termo  $\rho gH$  também é conhecido como a pressão hidráulica do sistema. A pressão de Laplace que advém do raio de curvature das bolhas está considerada no termo  $4\gamma/2R_B$ . É possível observar que a equação 4.72 *não é função do tamanho de partícula presente no filme entre as bolhas*, no entanto,  $\Delta P_{\text{eff}}$  é função de  $f$  e da molhabilidade ( $\theta$ ) das

partículas presentes no filme. Portanto,  $\Delta P_{\text{eff}}$  representa a pressão desenvolvida dentro das bolhas que pode resultar na ruptura do filme e, assim, no colapso da espuma.

Um dos parâmetros tecnológicos de grande importância é a escolha do tamanho de partícula que pode ser utilizado para estabilizar as bolhas de uma espuma. Por meio de considerações a respeito do ambiente onde a espuma está confinada, Kaptay [137] derivou uma expressão para o tamanho máximo de partícula ( $R_{P \text{ máx}}$ ) capaz de estabilizar uma espuma, expressa pela equação 4.73:

$$R_{P \text{ máx}} = \frac{2 \gamma_{lg}}{P_0 + \left(\frac{2 \gamma_{lg}}{R_B}\right) + \rho_l g H} \quad (4.73)$$

sendo,  $P_0$  a pressão (Pa) externa (atmosférica) agindo sobre a espuma,  $\rho_l$  a densidade do líquido que compõe a espuma,  $g$  a força da gravidade,  $H$  (m) a altura da coluna de espuma e  $R_B$  o raio das bolhas da espuma.

Por meio da equação 4.73 é possível chegar às seguintes conclusões:

- Quanto menor o tamanho de bolha a ser obtido, menor será o tamanho ( $2R_{P \text{ máx}}$ ) da partícula necessária para estabilização.
- Quanto maior a pressão agindo sobre a espuma, a densidade do líquido que forma a espuma, a tensão superficial do líquido e a altura da coluna de espuma, menor será o tamanho da partícula necessária para causar estabilização.

Do ponto de vista tecnológico, quanto maior o valor de  $R_{P \text{ máx}}$ , mais fácil se torna o processamento das espumas, pois assim não são necessárias partículas tão finas para permitir a estabilização do sistema. Também é importante observar que o valor de  $R_{P \text{ máx}}$  define a formação de espumas cuja estabilidade é mínima, o que indica que para produzir espumas de alta estabilidade é preciso utilizar partículas ainda menores.

A equação 4.73 também explica porque espumas metálicas (metais líquidos possuem elevado valor de  $\gamma_{lg}$ ) podem ser estabilizadas com partículas

cerâmicas que possuem dezenas de micra, enquanto espumas cerâmicas (em meio aquoso) necessitam de partículas muito menores do que isso, geralmente alguns micra.

Além do tamanho das partículas ( $R_p$ ) a literatura tem apontado que a distribuição de tamanho é um fator importante [145,146,147,148], sendo que quanto mais ampla for a distribuição, menor é a estabilidade do filme entre as bolhas, devido à menor capacidade das partículas em formarem estruturas ordenadas, as quais necessitam de maiores energias para serem desfeitas (maior valor de  $z$ ). Devido a isso, a distribuição de tamanho de partículas pode se tornar uma variável importante na tecnologia de espumas cerâmicas.

Por meio da equação 4.71 é possível perceber que a geometria de um sistema poroso é algo fundamental. Quando a fração volumétrica de ar (porosidade) e o tamanho de bolhas ( $2R_B$ ) estão definidos, a distância entre as bolhas, isto é, a espessura do filme ( $e_f$ ) entre elas também estará. No entanto, as partículas sólidas devem formar camadas quando estão confinadas no filme para mantê-lo estável o que implica que o tamanho das partículas ( $2R_p$ ) deve ser substancialmente menor do que a espessura do filme ( $e_f$ ). Esse conceito é ilustrado na Figura 16:

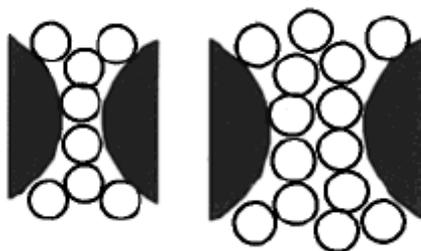


Figura 16: Esquema do arranjo das partículas (círculos claros) confinadas no filme entre as bolhas (círculos escuros) de uma espuma (adaptado de [149]).

Para compreender este conceito fez-se o uso de teorias geométricas que podem calcular a espessura do filme ( $e_f$ ) entre as bolhas, e elas serão apresentadas detalhadamente abaixo.

Gustafson et al [153] apresentaram uma expressão para calcular a distância entre partículas de espinélio dispersas em uma matriz de alumínio metálico. Os

autores assumiram que todas as partículas de espinélio possuíam o mesmo tamanho ( $2R_p$ ) e que elas estavam dispersas de forma periódica formando um arranjo cúbico simples. Esta expressão pode ser utilizada para estimar a espessura do filme ( $e_f$ ) entre as bolhas de uma espuma conforme a equação 4.74:

$$e_f = 2R_B \left( \frac{1}{P} - 1 \right) \quad (4.74)$$

sendo, P a fração volumétrica de ar incorporado à espuma.

Outra forma de calcular  $e_f$  é por meio da equação 75, a qual foi utilizada por Young et al [151] e Fu et al [152] para estudar a resistência mecânica de compósitos poliméricos. Esta equação também prevê que o tamanho das bolhas é uniforme e que estas estão arranjadas periodicamente no espaço.

$$e_f = 4R_B \frac{(1 - P)}{3P} \quad (4.75)$$

As equações 4.74 e 4.75 utilizam o conceito de bolhas cujo tamanho é monodisperso, no entanto a maioria das espumas possui uma distribuição de tamanho de bolhas, seja em seu estado líquido ou sólido. Para levar em consideração este conceito, Liu et al [156] desenvolveram um modelo para calcular  $e_f$  em função do tamanho de bolha médio ( $2B$ ) e do desvio padrão do tamanho de bolhas ( $Sd$ ). Os autores assumiram que a distribuição de tamanho de bolhas pode ser aproximada por meio de uma função log-normal (ver Apêndice E). A equação 4.76 apresenta o modelo de Liu et al:

$$e_f = 2R_B \left\{ \left[ \xi \left( \frac{\pi}{6P} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left( 1,5 (\ln Sd_g)^2 \right) \right] - \exp \left[ 0,5 (\ln Sd_g)^2 \right] \right\} \quad (4.76)$$

sendo,  $\xi$  um parâmetro que define a distribuição espacial das bolhas [243].

Por meio de um rigoroso tratamento matemático do problema, Lu e Torquato [157] também propuseram modelos para calcular  $e_f$  levando em

consideração a distribuição de tamanho de bolhas. Este modelo pode ser utilizado para o cálculo de  $e_f$  em um sistema tridimensional, no entanto, os cálculos são bastante complexos. Entretanto, Ayyar e Chawla [155] simplificaram o modelo de Lu e Torquato e sua utilização para o cálculo de  $e_f$  de um sistema bidimensional conforme a equação 4.77:

$$e_f = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2a^{\frac{1}{2}}} \exp \left[ a \left( \langle R_B \rangle + \frac{b}{2} \right)^2 \right] \operatorname{erfc} \left[ a^{\frac{1}{2}} \left( \langle R_B \rangle + \frac{b}{2} \right) \right] \quad (4.77)$$

sendo,  $\langle R_B \rangle$  a média geométrica do raio das bolhas,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{a}$  parâmetros dependentes da fração total de bolhas ( $P$ ) e do desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) da distribuição de tamanho de bolhas, cujo cálculo está apresentado no Apêndice F e  $\operatorname{erfc}$  é a função erro complementar.

O conceito mais importante é a relação entre a espessura do filme e o tamanho de partículas, pois se o tamanho das partículas presentes na suspensão for maior do que  $e_f$ , a estrutura desejada não será geometricamente possível, mesmo que as partículas tenham sido modificadas para se tornar mais hidrofóbicas e mesmo que possuam tamanho monodisperso. Esse fenômeno pode ser visualizado no trabalho de Gonzenbach et al. [156], onde diversas espumas foram produzidas utilizando partículas de alumina de tamanho distinto. Em ambas as espumas os autores utilizaram ácido valeárico como agente hidrofobizador. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3: Características das espumas de alumina produzidas por Gonzenbach et al [159].

Material	$2R_p, (D_{50}) (\mu\text{m})$	Tamanho de Bolha, $2R_B (\mu\text{m})$	Porosidade (%)
Alumina	0,07	47	90
Alumina	1,8	40	66

Como pode ser observada na Tabela 3, embora o tamanho de bolha ( $2R_B$ ) não tenha sido alterado significativamente, a porosidade da espuma formada por partículas maiores ( $1,8\mu\text{m}$ ) foi bastante reduzida. Este efeito se deve ao fato de que para acomodar camadas de partículas maiores nos filmes entre as bolhas,  $e_f$  deve aumentar. Para isto ocorrer existem apenas duas possibilidades: aumento no tamanho de bolhas ou redução de porosidade. Como a coalescência entre bolhas em um sistema de partículas hidrofobizadas é bastante suprimida, a espuma não tem outra opção a não ser reduzir a quantidade total de ar incorporada. Este mesmo efeito pode ser observado em espumas metálicas, as quais também podem ser estabilizadas com partículas. Nestes casos, Dequing et al [157] mostraram que quanto maior o tamanho das partículas utilizadas para estabilizar as espumas, maior o tamanho dos poros resultantes no material devido à maior espessura da parede dos poros. Estes efeitos reforçam a idéia de que conceitos geométricos são fundamentais para a produção de estruturas porosas.

Estes conceitos geométricos da espuma podem ser conectados com a teoria de Kaptay [158]. Por meio da teoria da pressão capilar máxima ( $P_{c \text{ máx}}$ ) Kaptay pôde calcular probabilidades de estabilização e por fim a estabilidade da espuma depois de formada em função de  $\theta$ , de  $f$  e do parâmetro  $z$ , isto é, do tipo de estrutura. Nestes cálculos, pôde-se notar que existem ângulos de molhamento ótimos, no entanto, ainda mais importante do que isto é possível observar que existem ângulos de molhamento os quais conferem estabilidades muito próximas independente da estrutura (uma ou duas camadas de partículas). Nestes ângulos de molhamento, é possível que a formação da estrutura de uma camada de partículas seja preferida ao invés da dupla ou mais camadas, embora a estabilidade da espuma não seja a máxima. Este fato conecta-se diretamente com as considerações geométricas do sistema, pois quanto menos camadas forem necessárias para estabilizar os filmes, menos espessos estes precisam ser, o que pode diminuir a necessidade de partículas muito menores do que a espessura do filme.

Durante o processamento de espumas cerâmicas, outro fator que influencia a estrutura da espuma líquida é a condição dinâmica a qual a

espuma está submetida. Isto significa que as condições de fluxo aplicadas à espuma podem também modificar a estrutura de bolhas. Isto ocorre por que as bolhas, sob um campo de tensão cisalhante, tendem a romper-se, formando bolhas menores. Este processo é chamado de cominuição em outras áreas de processamento de materiais [159] e leva à diminuição do tamanho médio de bolhas presentes em uma espuma.

Se raciocinarmos sobre uma única bolha isolada, a qual possui um determinado valor de tensão interfacial (a qual é reduzida devido à presença das partículas na interface) e que está imersa em um fluido de viscosidade  $\mu_f$ , quando um campo de cisalhamento é aplicado sobre essa bolha, ela será, primeiramente, deformada (formando um elipsóide) e depois poderá romper-se, dando origem à pelo menos duas bolhas cujo tamanho é menor do que o da bolha inicial. No entanto, existe uma condição dinâmica para que isto ocorra: a tensão cisalhante ( $\sigma_{cis}$ ) deve ser maior do que a tensão interfacial ( $\sigma_{int}$ ) da bolha. A razão  $\frac{\sigma_{cis}}{\sigma_{int}}$  é chamada de número de capilaridade, Ca. Quando Ca atinge um valor crítico,  $Ca_{crit}$ , ocorrerá a cominuição da bolha. O valor de  $Ca_{crit}$  pode ser calculado pela razão entre a viscosidade da fase dispersa (no caso de espumas, o ar) e a viscosidade da fase contínua [160]. Para estimarmos qual será o tamanho da bolha após o cisalhamento, a literatura sugere o uso da equação 4.78:

$$R_B = \frac{Ca_{crit} \gamma_{ef}}{\mu_{esp}} \quad (4.78)$$

sendo,  $\gamma_{ef}$  a energia interfacial efetiva da bolha e  $\mu_{esp}$  a viscosidade da espuma. Dessa forma, por meio da equação 4.78, é possível observar que para que o processo de cominuição seja mais efetivo,  $\mu_{esp}$  deve ser o mais alta possível e  $\gamma_{ef}$  deve ser o mais baixa possível. A validade desta equação para espumas estabilizadas com partículas foi comprovada na literatura [133].

No entanto, além das condições dinâmicas, este processo também está sujeito a restrições geométricas no caso de espumas estabilizadas com partículas. Isto ocorre devido à necessidade de certo número de partículas para

estabilizar uma bolha. Este conceito é análogo ao número de coordenação de poros, como apresentado na seção 4.6.2.1. Este raciocínio emerge do seguinte aspecto: quando uma bolha é rompida, outras bolhas serão imediatamente formadas apenas se houver partículas suficientes para estabilizar esta nova quantidade de interfaces ar-água gerada pela diminuição. Se as partículas forem muito grandes, haverá certo tamanho de bolha mínimo, abaixo do qual não há possibilidade de estabilização, pois não há partículas suficientes. Aveyard et al [126] derivaram um modelo para calcular o número de partículas ( $n_p$ ) ao redor de uma bolha, supondo que as partículas possuem todas o mesmo tamanho ( $R_p$ ) e estas formam uma monocamada compacta (empacotamento hexagonal) ao redor da bolha. Neste caso, a equação 4.79 pode ser utilizada:

$$n_p = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{R_B}{R_p} + \cos \theta \right)^2 \quad (4.79)$$

Por meio da equação 4.79 é possível observar que o ângulo de molhamento também tem influência sob o número de partículas ao redor de uma bolha.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Cálculos Matemáticos e Simulações

#### 5.1.1. Simulações de Espalhamento de Radiação Térmica

Os cálculos do coeficiente de espalhamento de microestruturas porosas foram realizados por meio de um software livre na internet [164] o qual permite a resolução das equações de Mie [23] e, portanto, o cálculo do coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) em função do comprimento de onda desejado. Para obter os valores necessários, é necessário que sejam fornecidos ao programa os seguintes parâmetros:

- Índice de refração ( $n_1$ ) da matriz cerâmica: neste caso foram feitos cálculos para uma matriz de alumina ( $n_1= 1,76$ ), uma matriz de sílica amorfa ( $n_1=1,45$ ) e uma matriz de mulita ( $n_1=1,65$ ) [164].
- Índice de refração da fase dispersa ( $n_2$ ), que neste caso é o ar, cujo valor utilizado foi 1 [164].
- O comprimento de onda ( $\lambda$ ) que deve incidir sobre a microestrutura.
- Número de partículas por micron cúbico,  $N_p$  ( $\mu\text{m}^{-3}$ ). Para calcular este valor foi utilizada a equação 5.1:

$$N_p = \frac{6P}{\pi D_p^3} \quad (5.1)$$

sendo,  $P$  a porosidade e  $D_p$  o diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ ) dos poros do material.

Com posse dos parâmetros acima, o programa é capaz de calcular o coeficiente de espalhamento, relativo ao comprimento de onda que incidiu na microestrutura associados à radiação térmica ( $\sim 0,2\mu\text{m}$  até  $15\mu\text{m}$ ). Com posse destes valores, é possível avaliar o coeficiente de extinção médio de Rosseland (ver Eq. 4.6, 4.7 e Apêndice A), o qual foi posteriormente utilizado para os cálculos da condutividade térmica relativa à radiação térmica ( $K_{rad}$ ).

### 5.1.2. Cálculos da Condutividade Térmica Efetiva de Microestruturas Cerâmicas Porosas

Nesta etapa foram avaliados diversos modelos matemáticos (ver seção 4.3) usados para previsão da condutividade térmica de isolantes cerâmicos. Sua validade foi analisada por meio da comparação de simulações computacionais com resultados experimentais encontrados na literatura, os quais consistem nos seguintes sistemas:

- Uma microestrutura de alumina pura, contendo 70% de porosidade, cujos dados experimentais foram extraídos de Salvini et al [166] os quais produziram estes materiais por meio de espumação direta de suspensões.
- Uma microestrutura contendo 72% de porosidade e cuja composição química consiste em 80% de alumina e 20% de  $CA_6$  (hexaluminato de cálcio). Os dados experimentais deste material foram extraídos de Salvini et al [167].

Por meio destas comparações foi possível descobrir qual modelo matemático, dentre os inúmeros apresentados na seção 4.3, é mais adequado para um determinado tipo de microestrutura rica em alumina. Por exemplo, a primeira microestrutura a ser analisada, que consiste em 70% de porosidade, possui poros pequenos e a composição do material é relativamente simples (100%) enquanto que a segunda, devido à presença de  $CA_6$ , pode necessitar de modelos mais complexos para simular os efeitos de uma segunda fase sólida. Dessa forma foi possível observar se existe um único modelo matemático que pode ser aplicado a estes dois sistemas ou, ao invés disso, é preciso utilizar modelos distintos dependendo, principalmente, da complexidade da composição química do material.

Para a simulação da condutividade térmica efetiva ( $K_{ef}$ ) de uma microestrutura porosa, foram necessários três parâmetros, os quais devem ser calculados em função da temperatura, os quais foram apresentados anteriormente na equação 4.2, utilizada para todos os cálculos desta etapa. Os parâmetros considerados foram os seguintes:

- $K_{\text{cond}}$ : condutividade térmica associada ao processo de condução. Este parâmetro pôde ser calculado por meio de vários modelos matemáticos os quais foram descritos detalhadamente na seção 4.3.
- $K_{\text{conv}}$ : condutividade térmica associada ao processo de convecção. Este parâmetro foi desconsiderado nestas análises devido à baixa permeabilidade de espumas cerâmicas produzidas por espumação direta (ver seção 4.2.3).
- $K_{\text{rad}}$ : condutividade térmica associada ao processo de radiação. Para os cálculos desta etapa, utilizou-se o modelo de Kingery (Eq. 4.34) cujo valor de emissividade para a alumina assumiu-se ser igual a 0,5, devido às análises conduzidas por Sullym et al [168].

Uma vez determinado os modelos matemáticos mais adequados para a aplicação foi possível realizar simulações que da condutividade térmica de microestruturas de alumina porosas em função de diversos parâmetros importantes para isolantes, tais como o tamanho de poros, a porosidade e a temperatura. Neste caso foram necessários os valores do coeficiente de Rosseland,  $\beta_R$  (ver seção 5.1.1 e Eq. 4.6), pois se utilizou a equação de Rosseland (Eq. 4.6) para  $K_{\text{rad}}$  para os cálculos relativos aos tamanhos de poros de até 20 $\mu\text{m}$ . Para poros entre 20 $\mu\text{m}$  e 1mm, utilizou-se novamente o modelo de Kingery. Finalmente, para poros acima de 1mm de tamanho utilizou-se o modelo de Chiew e Glandt (Eq. 4.36).

### **5.1.3. Cálculos da Resistência Mecânica de Estruturas Porosas e Definição de um Índice de Mérito Termomecânico para Isolantes Térmicos**

Nesta etapa foi definido um método para a seleção de isolantes térmicos buscando o aperfeiçoamento da condutividade térmica e de suas propriedades mecânicas. Além disso, esse tipo de análise pôde indicar uma relação mais apropriada entre a porosidade e o tamanho de poros de uma microestrutura

isolante. Estes cálculos foram realizados para um sistema de alumina pura e comparados com dados de isolantes comerciais presentes na literatura [51,169,170]. Para realizar os cálculos, foram utilizadas as equações 4.37 e 4.38, descritas na seção 4.5.

Como pôde ser observado, a equação 4.37 não prevê a influência do tamanho de poros da estrutura do material na resistência a compressão, este fato é expresso apenas por meio da equação 4.38 e, devido a isso, apenas utilizou-se esta equação para os cálculos da resistência a compressão. Os cálculos foram realizados para microestruturas porosas de alumina sendo que os parâmetros de reprodutibilidade da estrutura sólida do material,  $\sigma_0$  e  $m$ , foram medidos por Brezny et al [63], para espumas cujos poros possuíam diâmetros milimétricos. Os valores encontrados foram de aproximadamente 371 MPa para  $\sigma_0$  e aproximadamente 2 para  $m$  (ver eq. 4.38).

Na busca de um índice de mérito, utilizou-se a metodologia de seleção de materiais desenvolvida por Ashby, o qual propôs que para cada tipo de aplicação deve existir uma propriedade física ou um conjunto destas que permite a otimização de algum aspecto específico da aplicação. Neste caso, as propriedades termomecânicas relevantes para a aplicação de isolamento térmico, as quais são a resistência à compressão e a condutividade térmica, foram correlacionadas com o objetivo de encontrar as condições ótimas para este sistema, caso estas existam, e a relação destas com o tipo de microestrutura necessária para sua obtenção. Portanto, foi possível contextualizar a eficiência de isolantes comerciais e avaliar a possibilidade de produção de melhores produtos.

#### **5.1.4. Cálculos do Tempo de Eliminação de Poros**

A estabilidade de poros em função do tempo e temperatura foi avaliada para poros contidos em uma microestrutura porosa composta apenas por alumina. Para tanto, foram realizadas simulações matemáticas que possam prever o tempo necessário para o desaparecimento de um poro de um determinado tamanho inicial. Por meio deste estudo teórico é possível

conhecer qual o tamanho de poro que será estável durante a queima de uma cerâmica porosa de alumina. Tal análise torna estes cálculos muito relevantes, pois caso ocorra a sinterização durante o uso, a condutividade térmica aumentará, o que seria extremamente indesejável no caso de isolantes térmicos. Os cálculos para determinar o tempo de eliminação de poros foram realizados por meio das equações 4.53, 4.57 e 4.58. No caso da equação 4.57 foi necessário utilizar um software disponível na internet [171].

Além disso, por meio deste estudo foi possível gerar propostas técnicas sobre como influenciar este processo, por exemplo, de maneira a tornar poros estáveis com a adição de elementos dopantes como a  $Y^{3+}$  e o  $Zr^{4+}$ . Esta avaliação foi feita por meio da equação 4.57 e do uso da difusividade efetiva dos contornos de grão da alumina dopada com estes íons, cujos valores foram apresentados na Figura 15.

Outros cálculos, como a tensão de sinterização ( $\sigma$ ) de poros também foram efetuados. Para esta etapa, utilizaram-se as equações 4.61, 4.63, 4.64, 4.66 e 4.67. Os resultados obtidos por meio destas diferentes equações foram analisados e discutidos.

Para os cálculos da taxa de variação volumétrica dos poros, utilizaram-se as equações 4.46 (para determinar  $\frac{dV}{dt}$ ), 4.61 (para determinar  $\sigma$ ) e 4.65 (para determinar  $\eta$ ). Estes resultados serviram para corroborar a compreensão obtida por meio dos cálculos do tempo de eliminação de poros, uma vez que este último é diretamente proporcional à taxa de variação volumétrica dos poros.

#### **5.1.5. Cálculos Relativos a Espumas Contendo Partículas**

Simulações foram realizadas para avaliar a estabilidade de espumas cerâmicas com base nos conceitos teóricos apresentados na seção 4.7. Estes cálculos têm por finalidade compreender como a estabilidade da morfologia da espuma obtida pode ser controlada e aumentada, para que o tamanho de poro após queima possua as dimensões desejadas inicialmente.

Atenção especial foi dada para o caso da restrição geométrica da morfologia das espumas, isto é, o sistema trifásico gás-líquido-partículas deve

ser geometricamente factível. Sendo assim, dada uma determinada quantidade de ar e tamanho de partículas, deve haver um limite para o tamanho de bolha mínimo que pode ser obtido. Este conceito poderia ser chamado de teoria unificada para a geometria crítica de espumas estabilizadas com partículas.

#### **5.1.5.1. Derivação do Modelo de Geometria Crítica de Espumas Contendo Partículas**

Ao longo deste trabalho, notou-se que havia a necessidade de compreender as possibilidades de modificação da estrutura de uma espuma que contem partículas. Este fato advém do conceito, intuitivo, que dado uma suspensão a partir da qual se deseja gerar uma espuma, não é possível obter poros tão pequenos quanto se queira (por exemplo, poros nanométricos) dada uma fração fixa de gás incorporada ao sistema. Este conceito pode ser descrito como “o limite geométrico crítico” imposto ao sistema pela presença das partículas sólidas. Este limite é colocado no sistema pois deve haver espaço suficiente para as partículas sólidas permanecerem entre as bolhas de gás, que são a unidade estrutural que forma a espuma.

Estas ideias formaram-se durante o estudo da literatura de espumas estabilizadas com partículas (ver seção 4.7), na qual transparece o efeito deletério de aumentar o tamanho de partícula presente na espuma, sendo que geralmente isto causa distúrbios, resultando no aumento do tamanho de poros ou na redução da fração de gás incorporada, como descrito na seção 4.7. No entanto a literatura ainda carece de uma teoria quantitativa capaz de explicar estes efeitos e que permita a previsão da estrutura de uma espuma que contém partículas. Foi devido a isso que buscou-se a derivação de uma teoria que preenchesse esta necessidade.

Para a derivação do modelo, que foi chamado neste trabalho de “modelo de geometria crítica de espumas contendo partículas”, foi preciso utilizar dois conceitos geométricos: (1) a distancia entre bolhas (isto é, a

espessura do filme,  $e_f$ ) e (2) o número de partículas sólidas posicionadas na interface, ao redor de uma bolha específica ( $n_p$ ).

A espessura do filme é um parâmetro geométrico definido pela estrutura tridimensional que as bolhas formam na espuma e, portanto, depende dos parâmetros da espuma propriamente dita, mais especificamente, depende da fração de gás incorporada ( $P$ ), do tamanho das bolhas ( $2R_B$ ) e do formato (a dispersividade) da distribuição de tamanho de bolhas ( $Sd_g$ ). Para estes cálculos utilizaram-se as equações 4.74, 4.75, 4.76 e 4.77 apresentadas na seção 4.7.

Para os cálculos de  $n_p$  foi utilizada a equação 4.79, também apresentada na seção 4.7. Os cálculos de  $e_f$  foram realizados sempre se assumindo valores elevados para  $Sd_g$  (geralmente  $Sd_g > 0,6$ ), pois em espumas com elevadas frações volumétricas de gás é possível argumentar que a distribuição de bolhas deva ser larga. Uma distribuição estreita de tamanho de bolhas poderia implicar na sobreposição destas.

Portanto, por meio destes dois conceitos geométricos ( $e_f$  e  $n_p$ ) foi possível criar um modelo matemático capaz de calcular o menor tamanho de bolha possível ( $2R_{B \text{ crit}}$ ) capaz de ser encontrado em um sistema de espumas com partículas que pode ser descrito por apenas 4 variáveis geométricas:  $P$ ,  $2R_B$ ,  $2R_p$  e  $Sd_g$ .

Para os cálculos de  $e_f$  necessários para determinar  $2R_{B \text{ crit}}$ , utilizou-se apenas o modelo de Liu et al (Eq. 4.76) com o valor de  $Sd_g$  igual a 1,5. Este valor foi selecionado realizando-se o ajuste matemático de curvas experimentais de distribuição de tamanho de bolhas de espumas contendo partículas de alumina medidas por Gonzenbach et al [135]. Para realização do ajuste, utilizou-se o software Origin (versão 8.5) e este foi feito para uma curva de distribuição log-normal. Os resultados e descrição detalhada são apresentados separadamente, no Apêndice E.

Os resultados do modelo foram comparados com dados experimentais, extraídos da literatura, e foi encontrada uma forte correlação entre as previsões teóricas e experimentos. Além disso, esta análise gerou uma metodologia para comparar diferentes processos de produção de espumas.

### 5.1.5.2. Construção de Mapas de Processamento de Espumas

Devido à necessidade de compreender os mecanismos responsáveis pela estabilidade de espumas que contém partículas, faz-se necessário a criação de uma ferramenta teórica que possa auxiliar neste processo, principalmente por viabilizar a comparação entre diferentes sistemas de espumas e, assim, permitir a seleção de melhores processos. Para tanto, é possível utilizar a metodologia proposta por Ashby [5], que consiste na criação de mapas de variáveis que podem ser utilizados para indicar as melhores opções para a seleção de um material para uma determinada aplicação, por exemplo. Entretanto, neste caso o mapa gerado resultaria em indicativos para a seleção de valores mais adequados para determinadas propriedades físico-químicas, as quais estão intimamente relacionadas as espumas que contenham partículas.

As variáveis selecionadas para a construção destes mapas de processamento foram revisadas na seção 4.7, e foram apresentadas nas equações 4.69, 4.70, 4.71 e 4.72. Por meio destas equações e das combinações entre elas, foi proposta uma forma de criar uma ferramenta gráfica, com resultados comparados aos dados experimentais encontrados na literatura de espumas com partículas [134,159,135,137,172]. Infelizmente, ao observar as equações 4.69, 4.71 e 4.72 é possível notar que são necessárias várias propriedades físico-químicas do sistema, as quais não foram todas medidas em muitos trabalhos científicos, um fato que restringe o número de sistemas apresentados na literatura que podem de fato ser analisados.

Além das equações mencionadas, foi preciso adicionar ao mapa a viscosidade ( $\eta$ ) da suspensão antes da espumação, pois a literatura mostrou que esta variável é muito importante para a espumação de suspensões por meio de agitação mecânica, que foi o método de espumação utilizado pelos autores nos trabalhos selecionados na literatura.

Portanto, neste trabalho, buscou-se um novo formalismo matemático para a construção de mapas de processamento de espumas que incorporasse as equações mencionadas e a viscosidade das suspensões cerâmicas. A

metodologia para construção dos mapas e as comparações realizadas com os dados da literatura estão apresentadas na seção 6.6.



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Materiais e Fundamentação para a Elevação do Desempenho de Isolantes Térmicos Cerâmicos

O tamanho dos poros da microestrutura de um isolante é um dos parâmetros mais relevantes para o controle das propriedades macroscópicas do material. Este parâmetro pode influenciar diretamente a condutividade térmica efetiva do sistema por meio do coeficiente de extinção  $\beta^*$ , o qual é fundamental para definir o valor da componente da radiação térmica na condutividade térmica efetiva,  $K_{RAD}$  (ver eq. 6).

Para obter o valor de  $K_{RAD}$ , primeiro se fez necessário calcular o coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) da microestrutura de materiais em função do tamanho dos poros e da sua fração volumétrica (porosidade). O procedimento para o cálculo de  $\beta_s$  está descrito detalhadamente na seção 5.1.2.

A Figura 8 apresenta o coeficiente de espalhamento,  $\beta_s$ , para alumina, mulita e sílica fundida. Nessa figura, o comprimento de onda da radiação incidente no poro foi mantido fixo em  $1,5 \mu\text{m}$ . Esse comprimento de onda corresponde ao pico de radiação térmica de um corpo negro a  $1660^\circ\text{C}$  (ver eq. 4.13). Como observado na Figura 17, o coeficiente de espalhamento é maior para poros no intervalo  $0,5\mu\text{m} \leq \beta_s \leq 3\mu\text{m}$ . Dessa forma, materiais que possuam poros nessa faixa serão melhores isolantes para alta temperatura.

A Figura 18 apresenta as mesmas características da Figura 17, entretanto o comprimento de onda da radiação incidente é  $3,5 \mu\text{m}$ , correspondente ao pico de emissão na temperatura de aproximadamente  $550^\circ\text{C}$ . Como pode ser observado, o diâmetro de poro necessário para causar maior espalhamento está entre  $6$  e  $1 \mu\text{m}$ , independente do material em questão.

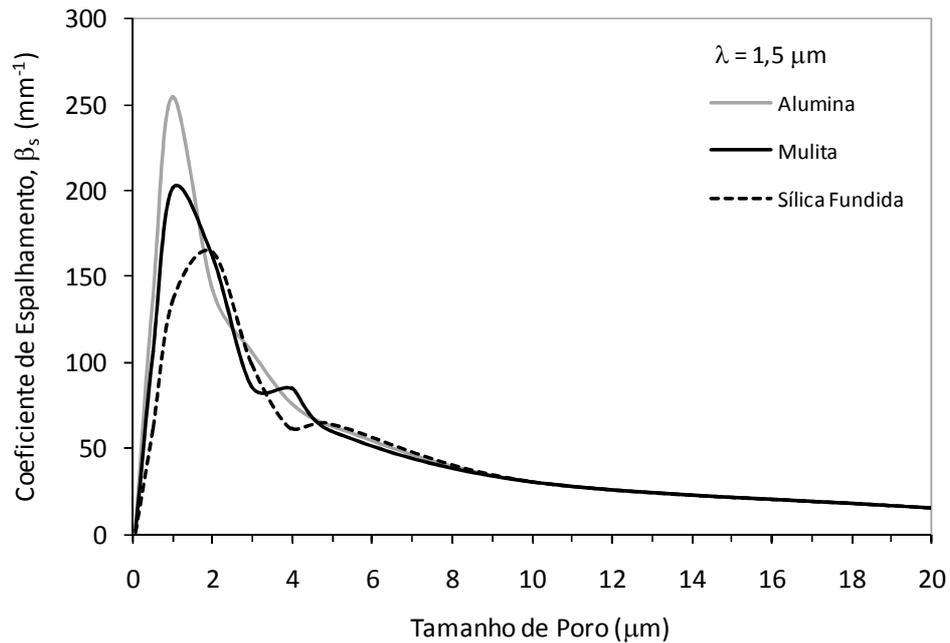


Figura 17: Coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) para radiação com comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a  $1,5\mu\text{m}$  em função do tamanho do poro para alguns materiais cerâmicos com 80% de porosidade para a temperatura de  $1660^\circ\text{C}$ .

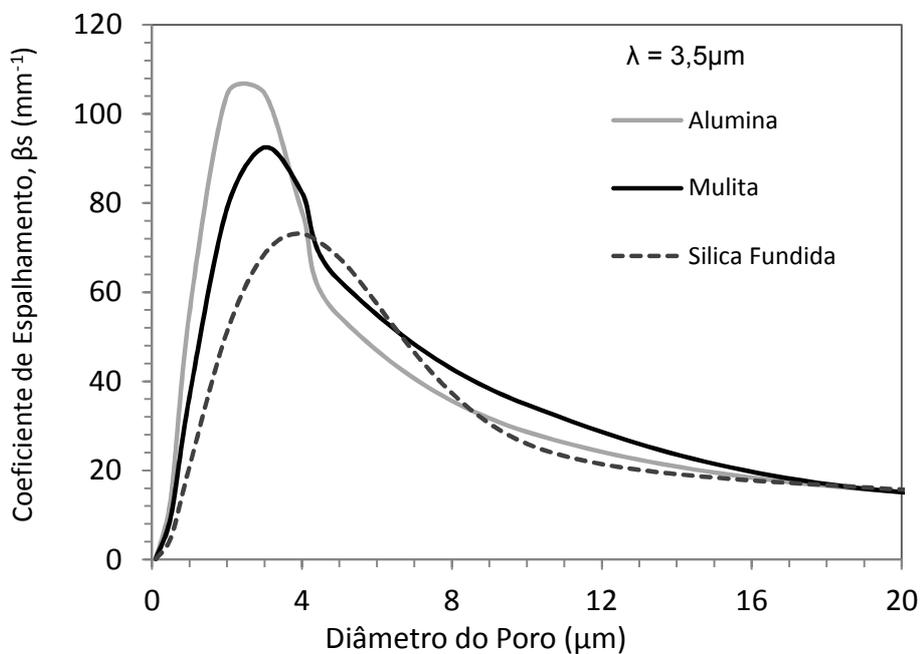


Figura 18: Coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) para radiação com comprimento de onda ( $\lambda$ )  $3,5 \mu\text{m}$  em função do tamanho do poro para alguns materiais cerâmicos com 80% de porosidade para a temperatura de  $550^\circ\text{C}$ .

A Figura 19 apresenta curvas de  $\beta_s$  para a alumina com 80% de porosidade, em função do comprimento de onda da radiação incidente sobre os poros e do diâmetro destes. Nota-se que a faixa de diâmetro de poro para ocorrer maior espalhamento concentra-se entre 0,5 e 4  $\mu\text{m}$ , para uma ampla faixa de temperaturas (550 a 1660°C).

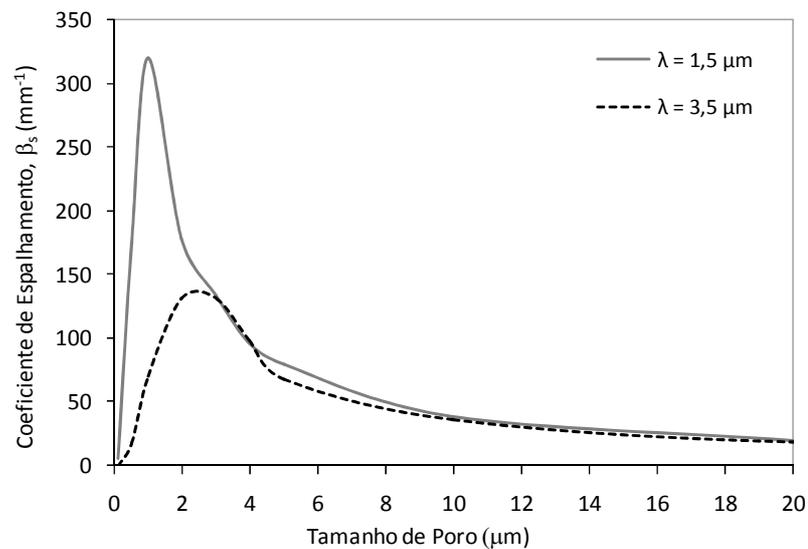


Figura 19: Coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) para alumina em função do tamanho do poro para dois comprimentos de onda de radiação térmica ( $\lambda=1,5$  e  $3,5 \mu\text{m}$ ) referentes às temperaturas de 550°C e 1650°C, respectivamente.

Na Figura 20 pode ser observada a dependência de  $\beta_s$  com a porosidade total da alumina. Nesta figura, o coeficiente de espalhamento foi normalizado pela densidade da amostra. Portanto,  $\beta_s$  encontra-se em unidade de  $\text{m}^2\text{Kg}^{-1}$ . A dependência de  $\beta_s$  com a porosidade pode ser observada no parâmetro  $N_s$  presente na equação 10. Quanto maior a porosidade, maior é o valor de  $N_s$ . Conforme a Figura 20, a porosidade possui grande influência sobre a capacidade de espalhamento da microestrutura, especialmente para poros abaixo de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

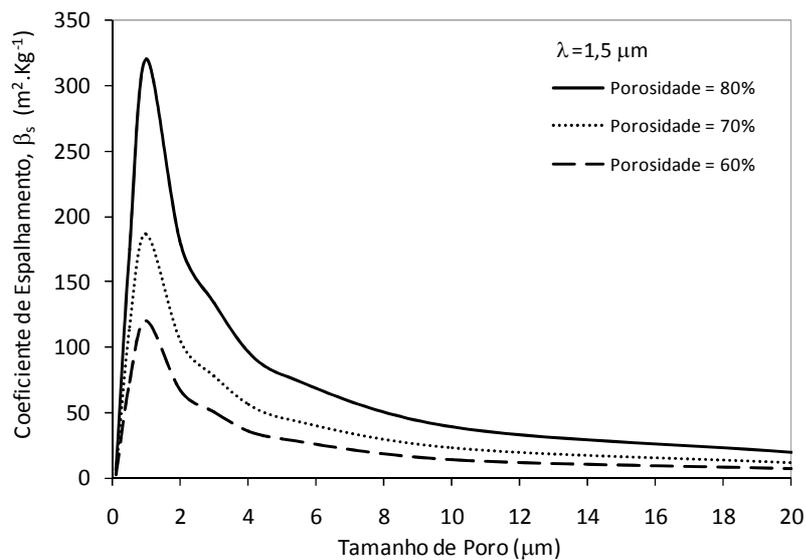


Figura 20: Coeficiente de espalhamento ( $\beta_s$ ) calculado para alumina, em função do diâmetro do poro e da porosidade (%) para comprimento de onda de  $1,5 \mu\text{m}$  ( $1660^\circ\text{C}$ ).

Por meio de cálculos apresentados nas Figuras 17 a 20 é possível definir os tamanhos de poro mais eficazes no espalhamento da radiação térmica. No entanto, é preciso que o coeficiente de extinção médio  $\beta^*$  seja calculado, pois este parâmetro leva em consideração a interação de um amplo espectro de comprimentos de onda da radiação térmica com os poros presentes no material. Para realizar esta tarefa, optou-se pelo cálculo do coeficiente de extinção médio de Rosseland,  $\beta_R$ . O cálculo deste coeficiente é apresentado em detalhes no apêndice A.

A Figura 21 apresenta os valores de  $\beta_R$  calculados para microestruturas de alumina em função do diâmetro dos poros e da porosidade total da microestrutura. Neste caso, não foi adicionada a contribuição da absorção ( $\beta_a$ ) da radiação térmica, uma vez que o coeficiente de espalhamento é várias ordens de magnitude superior que os coeficientes de absorção da alumina [12].

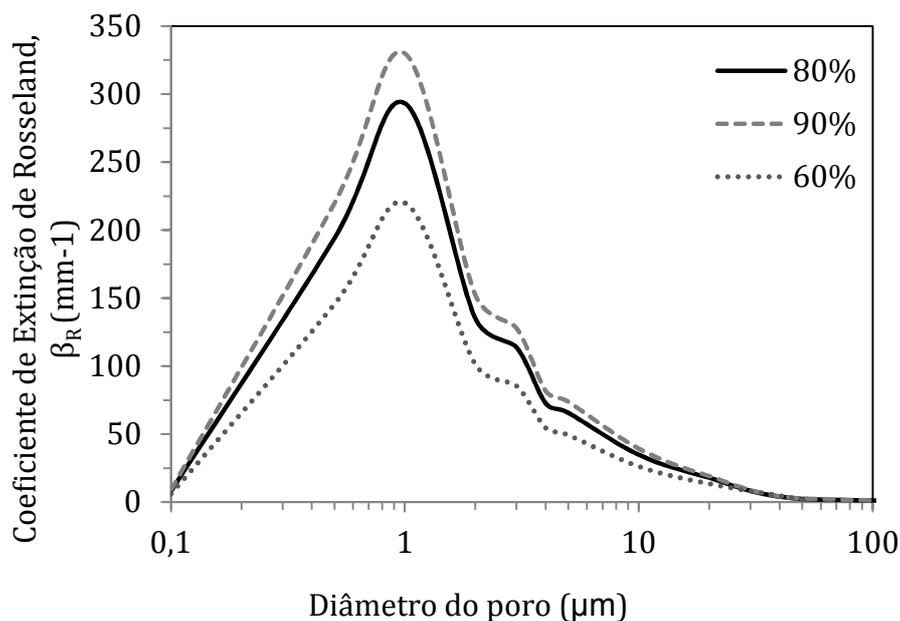


Figura 21: Coeficiente de extinção de Rosseland,  $\beta_R$ , em função da porosidade total (%) e do diâmetro dos poros de uma microestrutura de alumina.

Pode-se observar na Figura 21 que a faixa ideal de tamanho de poros para garantir alta capacidade de extinção de radiação térmica encontra-se aproximadamente entre 0,2 e 5  $\mu\text{m}$ . Esta faixa pode, então, ser descrita como a ideal para uma microestrutura isolante cujo objetivo é evitar a transmissão de calor através de um sistema.

## 6.2 Simulação de Condutividade Térmica Efetiva ( $K_{ef}$ ) Para Sistemas com Alto Teor de Alumina

Utilizaram-se vários modelos matemáticos (ver seção 4.3), para simular a condutividade térmica de microestruturas porosas com alto teor de alumina (> %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para que fosse possível analisar a capacidade de predição de cada modelo, estes foram comparados às curvas de materiais porosos encontradas na literatura. A composição química dos materiais escolhidos para realizar esta comparação foi a alumina pura ou misturas de alumina e  $\text{CA}_6$ , o hexaluminato de cálcio (ver Figura 2).

A representação gráfica das curvas dos modelos descritos na seção 4.3 e apresentada nas Figuras desta seção está indicada na Tabela 4. Cabe ressaltar que para os cálculos desta seção de resultados utilizou-se o modelo de Kingery (Eq. 4.34) na determinação da contribuição da radiação térmica ( $K_{RAD}$ ), com exceção para o modelo de Chiew e Glandt, que possui a contribuição da radiação incorporada diretamente ao modelo. Neste caso, utilizou-se um valor de 0,5 para a emissividade ( $\epsilon$ ) dos materiais em todos os cálculos. Este valor é a média da emissividade da alumina para a faixa de temperaturas em questão, como verificado experimentalmente por Sullym et al [172].

Tabela 4: Representação gráfica das curvas de cada modelo matemático.

Modelo Matemático	Representação Gráfica	Eq.
ME1		4.18
Bruggeman		4.19
EMT		4.20
Litovsky		4.21
Glicksman		4.22
Russel		4.23
Singh e Kasana		4.24
Dul'nev		4.28
ME1 + ME2		4.29
EMT + ME1		4.30
CC		4.31
EMT + CC		4.32
Chiew e Glandt		4.36
Conductividade Experimental		n.a.

A Figura 22 apresenta os resultados da simulação da condutividade térmica efetiva ( $K_{ef}$ ) em função da temperatura ( $T$ ) referente aos diversos modelos apresentados na Tabela 4. Além disso, uma curva de condutividade térmica experimental [166] também é apresentada na Figura 22, a qual se refere à um material contendo as seguintes características:

- Porosidade: 71%
- Composição: 100%  $\alpha$ - $Al_2O_3$
- Tamanho de poro (médio):  $10\mu m$

Ao se comparar os resultados da simulação (Figura 22) aos experimentais observa-se que alguns modelos ficam bastante longe da realidade tais como o modelo ME1 + ME2. Entretanto, outros modelos parecem bastante adequados para estas características, como os modelos de Litovsky, Glicksman, Dul'nev e Singh e Kasana. Neste último o ajuste da constante  $C$  (ver eq. 4.8C) foi realizado com o valor de 1,22 [32]. É importante ressaltar o fato que o valor para a emissividade da alumina nesta faixa de temperaturas utilizado foi de 0,5, o qual corresponde à média da emissividade deste material, como reportado por Sullym et al [173].

Cálculos também foram realizados para uma microestrutura porosa com 20% em peso de  $CA_6$  (Figura 23). A condutividade térmica do  $CA_6$  (100%) foi obtida da literatura [174]. Os parâmetros da microestrutura real, cujos valores foram utilizados para os cálculos matemáticos, são os seguintes:

- Porosidade: 72%
- Composição química: 80% de  $Al_2O_3$  e 20% de  $CA_6$
- Tamanho de poro: aproximadamente  $10\mu m$ .

Todos os modelos matemáticos descritos anteriormente necessitam da condutividade da fase matriz ( $K_s$ ), a qual, neste caso, possui dois constituintes. Para isto, calculou-se previamente a condutividade de uma microestrutura, sem porosidade, constituída com as proporções de alumina e  $CA_6$  mencionadas acima, por meio do modelo EMT (Eq. 4.20). Com posse desta curva de condutividade térmica relativa a esta matriz bifásica, simulou-se a adição de

poros (ar) nesta microestrutura do mesmo modo que realizado com a microestrutura de alumina pura apresentada anteriormente.

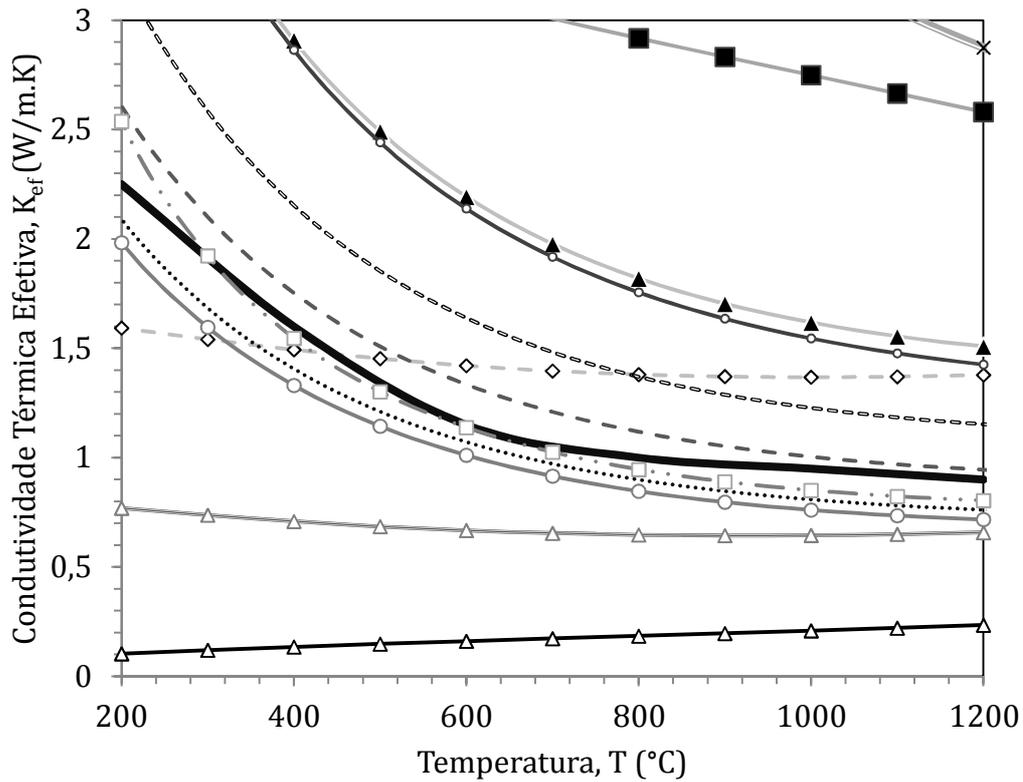


Figura 22: Resultados da simulação da condutividade térmica da alumina em função da temperatura, com 71% de porosidade e 10  $\mu m$  de tamanho de poro, em comparação com a curva experimental para este material. Os dados da curva experimental foram extraídos de Salvini et al [166].

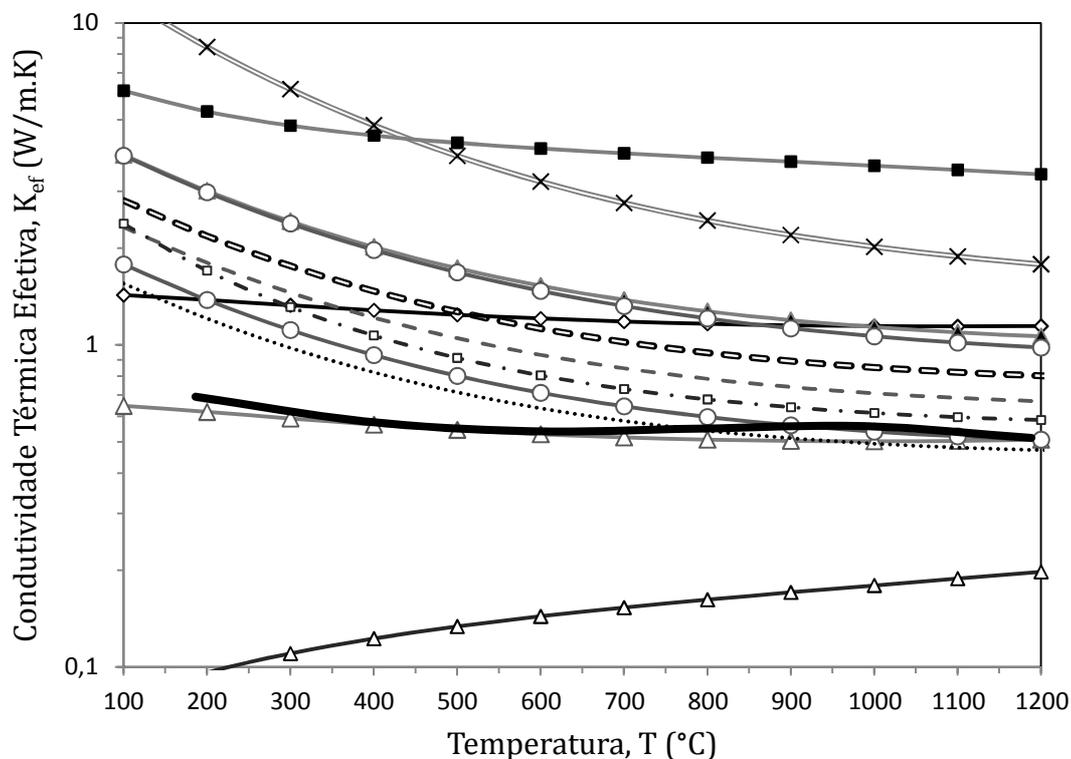


Figura 23: Simulação de condutividade térmica para uma microestrutura contendo 72% de porosidade, e cuja matriz sólida possui 80% de alumina e 20% de  $CA_6$ . Os dados da curva experimental foram extraídos de Salvini et al [166].

Pode-se observar na Figura 23 que o modelo co-contínuo (CC) parece se aproximar razoavelmente bem da curva real. Além disso, os modelos de Litovsky e de Glicksman se tornam mais eficientes em temperaturas superiores à  $800^{\circ}C$ .

Pode-se notar na Figura 23 o grande efeito que uma matéria prima de baixa condutividade térmica intrínseca, como o  $CA_6$  (ver Figura 2), pode causar na curva de condutividade térmica efetiva do material. Este mesmo efeito pode ser observado também para adições de mulita ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) [167].

Dessa forma, a adição de matérias-primas de baixo  $K_S$ , a presença de porosidade e ausência de poros grandes são conceitos fundamentais para o projeto de microestruturas isolantes.

Além disso, os modelos de Litovsky e de Dul'nev (Eqs. 4.21 e 4.28) são os mais adequados para simular o parâmetro  $K_{\text{cond}}$  de microestruturas contendo apenas uma fase sólida, enquanto que o modelo co-contínuo CC (Eq. 4.31) é o modelo mais adequado para simular  $K_{\text{ef}}$  de materiais que contém duas fases sólidas.

### **6.2.1 Simulação da Condutividade Térmica Efetiva para a Alumina em Função do Tamanho de Poros**

Baseado nos bons resultados obtidos com alguns modelos efetuaram-se cálculos para a condutividade térmica da alumina, em função da temperatura, da porosidade e do tamanho de poro (Figura 24 e 25). Estes cálculos foram realizados utilizando-se o modelo de Litovsky (Eq. 4.21) para simular a condução do gás e da matriz, e o modelo de Rosseland (Eq. 4.6) para simular a contribuição da radiação térmica. Para este último, utilizaram-se os resultados obtidos do coeficiente de extinção de Rosseland, cuja metodologia está descrita na seção 5.1.1 e os resultados encontram-se na Figura 21.

As Figuras 24 e 25 apresentam a condutividade térmica da alumina com 80% e 90% de porosidade, respectivamente, em função do tamanho de poro, para três temperaturas: 600°C, 1200°C e 1800°C.

Como mencionado acima, as Figuras 24 e 25 foram desenvolvidas utilizando-se o método de Litovsky para o modelo de condução e o método de Rosseland para simular o efeito da radiação térmica. Entretanto este último está limitado à faixa de tamanho de poros de 0,1µm a 20µm em que foi possível calcular o coeficiente de extinção de Rosseland  $\beta_R$  para a alumina porosa, (ver seção 5.1.1). Para a faixa de poros grandes (>1000µm), foi utilizado o modelo de Chiew e Glandt e, para a faixa de poros intermediários (20µm < Dp < 1000µm), utilizou-se o modelo de Kingery (eq. 4.34) para simular a contribuição da radiação térmica considerando-se a emissividade da superfície dos poros igual a 0,5 [168].

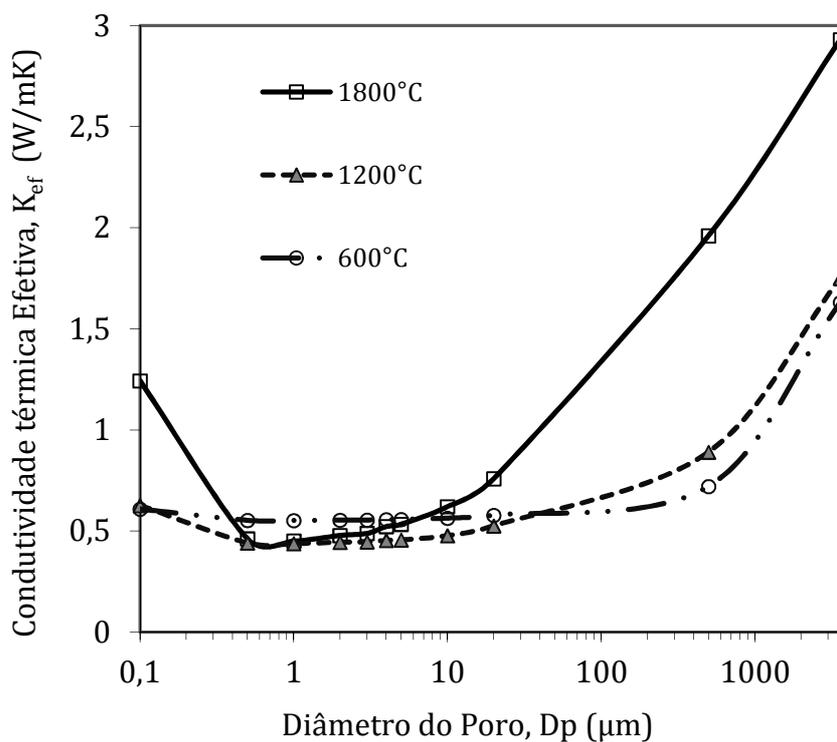


Figura 24: Condutividade Térmica da Alumina, com 80% de porosidade, em função do diâmetro do poro para três temperaturas.

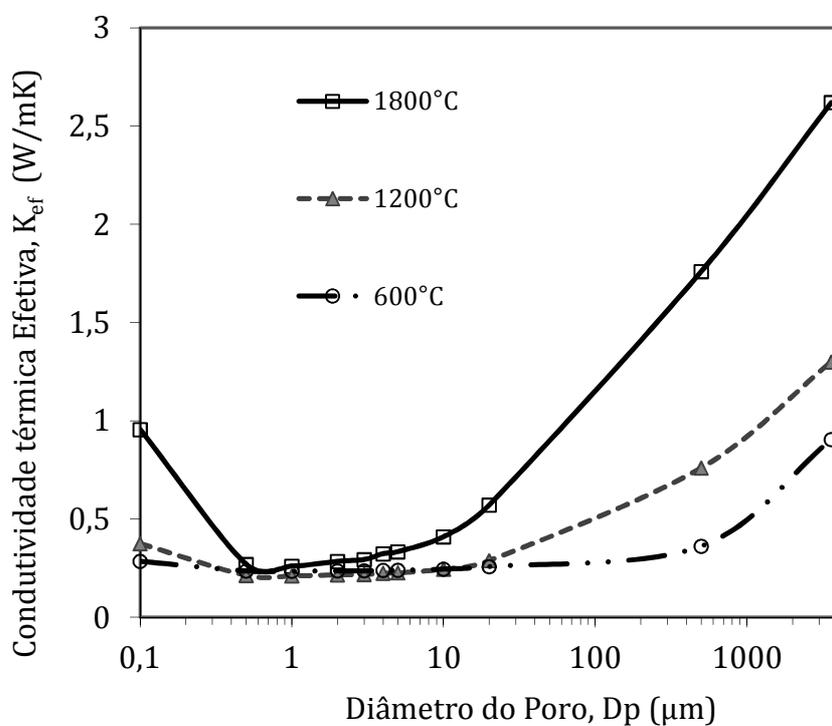


Figura 25: Condutividade Térmica da Alumina, com 90% de porosidade, em função do diâmetro do poro para três temperaturas.

Como pode ser observado nas Figura 24 e 25, a influência do tamanho de poro é dependente da temperatura, pois para 600°C a faixa de tamanho de poros que gera os menores valores de  $K_{ef}$  estende-se desde 0,1 $\mu$ m até aproximadamente 1000 $\mu$ m. Entretanto, a 1200°C, os poros com diâmetro abaixo de 0,2 $\mu$ m e acima de 50 $\mu$ m já levam a um aumento de  $K_{ef}$ . Na temperatura de 1800°C, poros menores que 5 $\mu$ m e maiores que 0,5 $\mu$ m conseguem manter  $K_{ef}$  baixo, pois o efeito de espalhamento da radiação térmica causado é bastante significativo [175], o que evidencia um estreitamento da faixa ótima de tamanho de poros a medida que a temperatura aumenta. Este comportamento revela a forte dependência da contribuição da radiação térmica com a temperatura.

Além disso, as Figura 24 e 25 revelam um efeito que não pode ser previsto nem pelo modelo de Kingery e nem pelo modelo de Chiew e Glandt, que é o aumento de  $K_{ef}$  causado pela presença de poros muito pequenos, uma vez que estes não possuem alta capacidade de espalhamento da radiação térmica. Este fato explica a necessidade de se colocar agentes opacificadores em aerogéis [176,177,178]. Embora estes materiais possuam alta porosidade e tamanho de poros nanométricos, sua capacidade de espalhamento da radiação térmica é muito limitada, o que eleva fortemente o valor da condutividade térmica destes materiais em temperaturas mais altas.

Para aplicar os métodos de análise desenvolvidos nesta seção e, assim, poder comparar diferentes isolantes térmicos com base em suas características microestruturas ( $D_p$ ,  $P$ , etc.), faz-se necessário desenvolver índices de mérito para estes materiais em função de suas propriedades termomecânicas. Como será apresentado a seguir, além da condutividade térmica, as propriedades mecânicas também devem ser consideradas para ter-se uma visão geral do desempenho de um isolante térmico refratário.

### 6.3 Avaliação de Índices de Mérito para o Desempenho Termomecânico de Isolantes Térmicos

Cerâmicas isolantes estão submetidas a cargas mecânicas e também a fluxo de energia térmica através de sua microestrutura. O objetivo de isolamento térmico é atingido por meio da obtenção da condutividade térmica adequada à aplicação. Entretanto, é preciso que o material suporte a carga mecânica a qual ele estará submetido. Para que isto aconteça, a resistência mecânica à compressão deve ser adequada, uma vez que podem ser usados como elementos estruturais de fornos e devem, portanto, sustentar o peso de toda a parede refratária.

Índices de desempenho, também conhecidos como índices de mérito, foram introduzidos pela primeira vez por Ashby [5]. Esse método busca desenvolver relações entre propriedades dos materiais vitais para o desempenho de uma determinada função, de maneira que um objetivo seja atingido sob restrição de algum outro parâmetro.

Neste estudo, buscou-se aliar índices de mérito que descrevessem a aplicação de isolantes térmicos, onde associa-se resistência mecânica e resistência à passagem de fluxo de calor.

A resistência mecânica sob compressão é definida pelo índice de mérito apresentado na equação 81, indicado por IM1 [5]. Este índice é relativo à aplicação de carga de compressão estática sobre o material, o que é bastante lógico relacionar com isolantes que não sofram mudanças bruscas de temperatura. Entretanto, se mudanças de temperatura forem características da aplicação, índices relativos ao desempenho sob choque térmico podem ser mais indicados.

Na equação 6.1, pode-se observar que quanto maior a resistência à compressão e menor a densidade da microestrutura, maior será o mérito de um material, isto é, mais apto ele estará para realizar a função que a aplicação exige.

$$IM1 = \frac{\sigma_c}{\rho} \quad (6.1)$$

A resistência à passagem de calor é medida através do índice de mérito apresentado na equação 6.2, indicado por IM2 [5]. De acordo com a equação 6.2 a redução da condutividade térmica ( $K_{ef}$ ) é o que define o mérito do material para a aplicação.

$$IM2 = \frac{1}{K_{ef}} \quad (6.2)$$

Estes dois índices de mérito, IM1 e IM2, podem ser utilizados para gerar um gráfico no qual cada microestrutura é representada por um ponto. Este método foi proposto também por Ashby. Um esquema desse tipo de gráfico é apresentado na Figura 26:

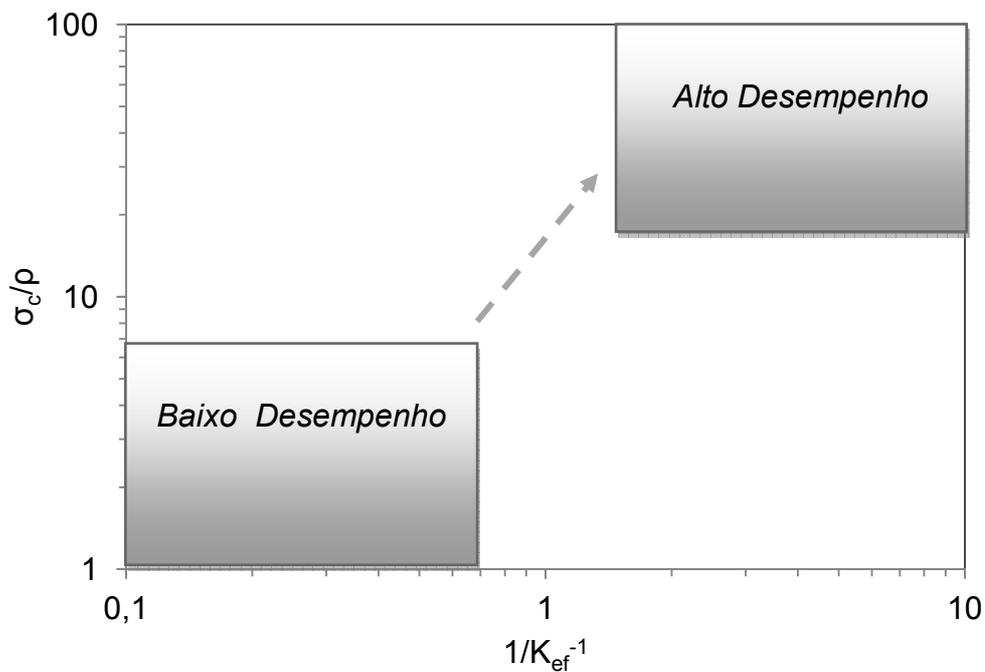


Figura 26: Gráfico esquemático para a visualização dos índices de mérito relativos à microestruturas porosas aplicadas como isolantes térmicos.

Com os resultados obtidos por meio das simulações de condutividade térmica e resistência a compressão para a alumina foi possível criar gráficos como apresentado na Figura 26. Gráficos para microestruturas de isolantes comerciais foram construídos com dados encontrados nas referências [51,169,170] e simulados (100% alumina), os quais estão descritos pela

legenda da Tabela 5 e apresentados nas Figuras 27 e 28. Os resultados foram obtidos para as temperaturas de 800°C e 1200°C, as quais se referem a isolantes utilizados em processos que demandam altas temperaturas de serviço.

Tabela 5: Representação gráfica em função dos parâmetros das microestruturas de alumina ( $D_p$ = diâmetro médio dos poros e  $P$ = %volumétrica de poros). Os valores de  $\sigma_c$  e  $K_{ef}$  foram simulados e estão apresentados nas Figuras 27 e 28.

$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$P= 70\%$	$P= 80\%$	$P= 90\%$
1			
20			
500			
1500			
4000			
Isolantes Comerciais	$\times + \ast$		

Os pontos simulados com  $D_p$  superior à 500 $\mu\text{m}$  foram calculados por meio da equação de Huang e Gibson (Eq. 4.40). Para tamanho de poros menores que estes, foram utilizadas as equações 4.37 e 4.38 (cujos valores de  $K_{IC}$  da alumina foram retirados de Munro et al [16]), pois o modelo de Huang e Gibson encontra maior credibilidade para espumas com poros relativamente grandes [63].

Pode-se notar que os isolantes comerciais possuem a tendência de aumento da porosidade (diminuir a densidade,  $\rho$ ) para alcançar valores adequados de  $K_{ef}$ . Entretanto, nestes casos, a resistência mecânica acaba sendo bastante comprometida. Além disso, isolantes comerciais possuem adições de sílica ou mulita para garantir a baixa condutividade térmica e, esse fato, também contribui para o abaixamento da resistência mecânica [51].

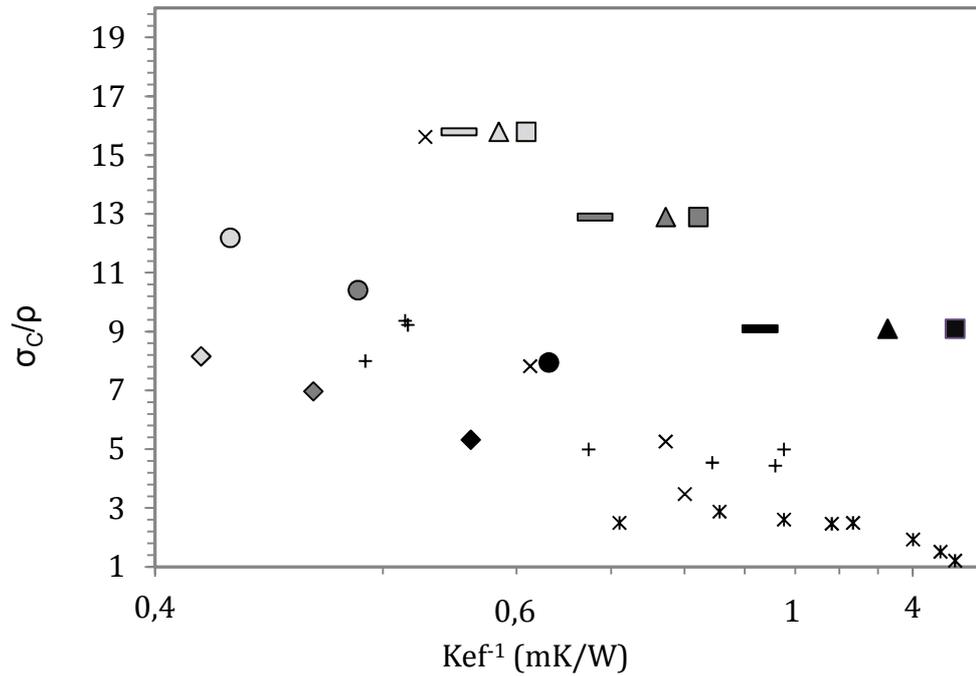


Figura 27: Avaliação de mérito de microestruturas com o propósito de isolamento térmico à temperatura de 800°C, em função dos parâmetros:  $\sigma_c/\rho$  e  $K_{ef}^{-1}$ .

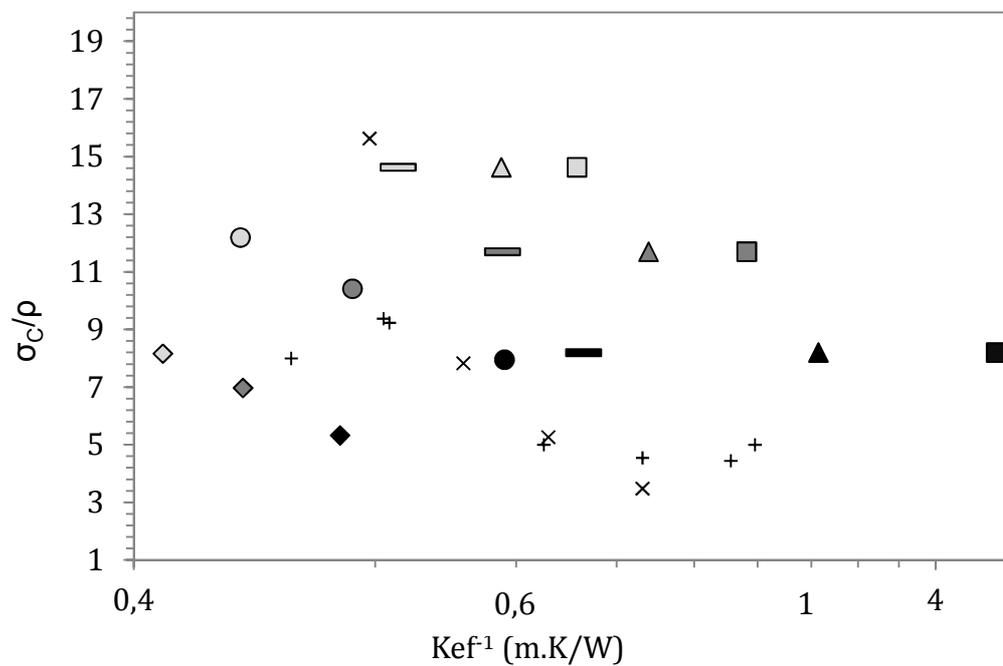


Figura 28: Avaliação de mérito de microestruturas com o propósito de isolamento térmico à temperatura de 1200°C, em função dos parâmetros:  $\sigma_c/\rho$  e  $K_{ef}^{-1}$ .

A influência de  $D_p$  (diâmetro dos poros) fica evidente nas Figuras 29 e 30. Poros milimétricos diminuem drasticamente o efeito de redução da condutividade térmica efetiva obtido por meio de maiores porosidades. Isto significa que é melhor ter uma microestrutura mais refinada, com poros pequenos e menor porosidade, do que alta porosidade e poros grandes, uma vez que no primeiro caso ter-se-á maiores valores de resistência a compressão ( $\sigma_c$ ).

Ainda, as Figuras 29 e 30 mostram um comportamento já antecipado: quanto menor a porosidade, maior será o valor do índice  $\frac{\sigma_c}{\rho}$  e menor o do índice  $K_{ef}^{-1}$ . Dessa forma, as microestruturas com porosidade de 70% apresentam maior resistência específica e maior condutividade térmica efetiva. Já as microestruturas com porosidade de 90% apresentam os menores valores de ambos os índices calculados. Esta faixa de porosidade (70%-90%) é a indicada para isolantes refratários de alta alumina, cuja condutividade da matriz é elevada. No entanto, se matérias-primas de baixa condutividade intrínseca, tal como o  $CA_6$ , forem adicionadas à composição, porosidades menores podem ser utilizadas, uma vez que estas matérias-primas reduziram a condutividade térmica efetiva do material.

Finalmente, ao observarmos as Figuras 29 e 30 é possível argumentar que microestruturas contendo 80% de porosidade e com poros ( $<20\mu m$ ) parecem apresentar o melhor balanço de propriedades mecânicas e térmicas. No entanto, fornos e outros elementos estruturais que operam em temperaturas elevadas possuem natureza diferencial de solicitação termomecânica, ou seja, as solicitações em cada uma das partes que formam estas estruturas são distintas. Por exemplo, sabe-se que refratários para a mobília de forno, que compreendem as partes que suportam o peso de peças submetidas a tratamentos térmicos necessitam valores mais elevados de resistência mecânica do que os materiais das abóbadas do forno [30]. Portanto, estas diferentes regiões de fornos podem ser fabricadas com diferentes materiais, com microestruturas e propriedades mais adequadas as solicitações termomecânica.

## **6.4 Resultados Teóricos da Cinética de Eliminação de Poros para a Alumina**

As seções anteriores mostraram o quão importante é que os poros de um isolante térmico sejam pequenos ( $D_p < 20\mu\text{m}$ ), preferencialmente  $0,5\mu\text{m} < D_p < 5\mu\text{m}$ . No entanto, deve-se considerar que quanto menor o tamanho de poro, maior a tendência deste ser eliminado caso o material fique exposto por longos períodos em temperaturas elevadas. Devido a isso, foi preciso compreender e calcular o tempo para que os poros sejam eliminados quando expostos a altas temperaturas em função do seu tamanho. Esta seção trata destes resultados e, também, das possibilidades tecnológicas que permitam que a estabilidade térmica dos poros possa ser incrementada.

### **6.4.1 Cálculo do Tamanho de Grão Crítico ( $G_c$ ) para a Alumina Pura**

Antes de realizar os cálculos do tempo de eliminação de poros, foi preciso primeiro calcular o tamanho de grão crítico ( $G_c$ ) para a alumina. Este ponto é relevante, pois, se os grãos do material forem menores do que  $G_c$ , o mecanismo de difusão pelos contornos de grão é superior à difusão pela rede cristalina. Dessa forma, é possível saber qual o tamanho de grão acima do qual os contornos de grão deixam de ser os principais responsáveis pela sinterização do material.

Utilizando dados de Nakagawa et al [114] para difusividade da rede cristalina ( $D_R$ ) e de Yoshida et al [108] para a difusividade dos contornos de grão ( $D_c \delta_c$ ), ambos referentes à alumina pura, calculou-se pela da equação 4.47 o valor de  $G_c$  e os resultados estão apresentados na Figura 29:

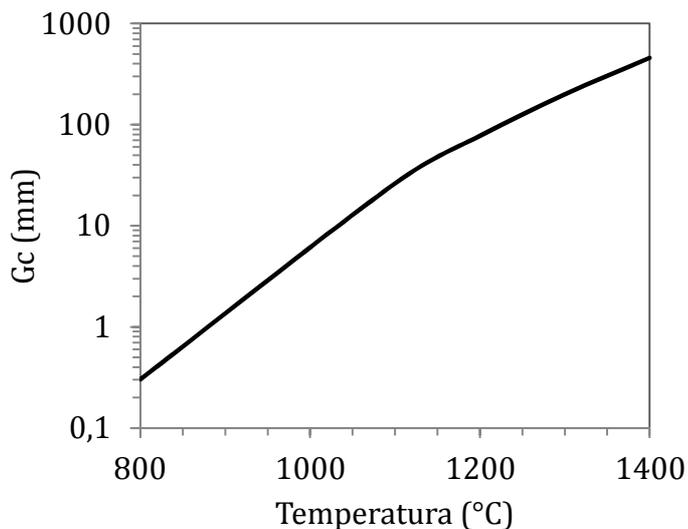


Figura 29: Tamanho de grão crítico ( $G_c$ ) para a alumina pura em função da temperatura.

Pode-se observar que em toda a faixa de temperaturas mostrada na Figura 29, os valores de  $G_c$  para a alumina pura são milimétricos para temperaturas acima de  $900^\circ\text{C}$ . Uma vez que o tamanho de partículas utilizadas na tecnologia de fabricação cerâmica está geralmente abaixo de dezenas de micron, pode-se então concluir que a difusão de matéria pelos contornos de grão é o principal mecanismo para o transporte de massa e densificação de microestruturas cerâmicas de alumina.

#### 6.4.2 Cálculo de Tempo de Eliminação de Poros ( $t_s$ ) para a Alumina Pura

Os primeiros cálculos realizados para o tempo de eliminação de poros ( $t_s$ ) foram feitos utilizando-se a equação de Coble (Eq. 4.53). Como mencionado na seção 4.6.2.2, este modelo permite estimar o tempo para eliminação de poros que estejam localizados no interior de grãos, isto é, que estejam circundados por um monocristal sem a presença contornos de grão.

Este fato implica que o transporte de massa para eliminação do poro ocorre por meio da rede cristalina do material.

Assim, para realizar os cálculos de  $t_s$  os valores de  $D_R$  utilizados foram aqueles medidos por Nakagawa et al [114], relativos à alumina pura. Resultados obtidos pela da equação 4.53 são apresentados na Figura 30, onde o tempo de eliminação ( $t_s$ ), é apresentado em função do tamanho de poro inicial ( $2r_0$ ), para várias temperaturas. Cabe salientar que o tempo de eliminação refere-se ao tempo necessário para que o poro desapareça completamente, mas durante este processo seu tamanho vai se reduzindo continuamente.

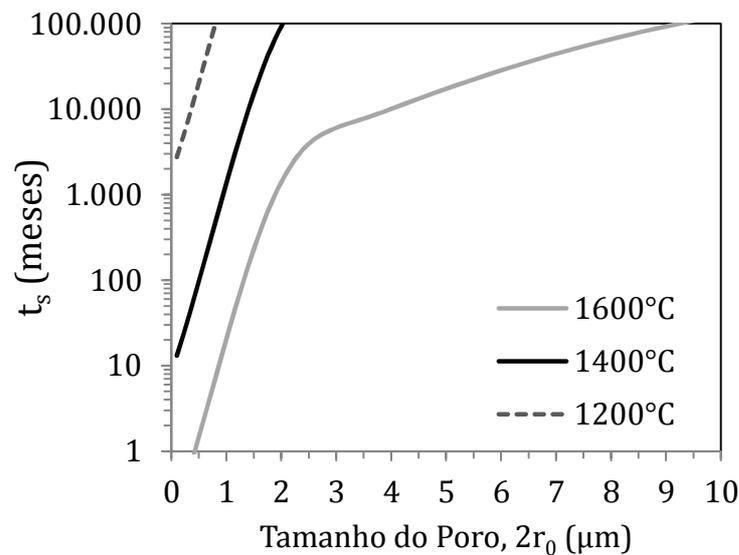


Figura 30: Tempo de eliminação de poro ( $t_s$ ) em função do tamanho de poro inicial ( $2r_0$ ) para três temperaturas sem a presença de contornos de grão (monocristal de alumina).

A Figura 30 elucida o argumento cinético para a eliminação de poros grandes. Embora Pan et al [84] propuseram a não existência de um número de coordenação crítico, sendo sempre termodinamicamente favorável a eliminação de poros, a cinética do processo define uma barreira à densificação de poros grandes, uma vez que tempos demasiadamente longos limitam economicamente essa abordagem em escalas industriais, caso seja desejado atingir máxima densificação. Basta observar que 1000 meses correspondem a

aproximadamente 42 anos. Neste caso, o conceito de estabilidade de poro se torna relativo, pois poros estáveis passam a ser definidos mediante a comparação entre tempo de uso do produto em questão e o tempo de eliminação dos poros ( $t_s$ ). Por exemplo, a Figura 30 mostra que para a temperatura de 1600°C, poros com tamanho maior que 2 $\mu$ m permaneceriam na microestrutura por mais de 1000 meses.

Esses resultados podem ser relacionados a microestrutura e tecnologia de fabricação de alumina tabular, onde o rápido crescimento de grão promovido em altas temperaturas deixa uma fração de poros fechados no interior dos grãos que não podem ser densificados rapidamente e, por isso, não contribuem para a retração total do produto final [179].

Embora os resultados da Figura 30 sejam importantes, eles definem o máximo de estabilidade possível para poros contidos em alumina monocristalina, onde a sinterização é muito mais lenta se comparada ao policristal. Para calcular os tempos de eliminação de poros de matrizes policristalinas de alumina utilizaram-se os modelos de Lange et al [94] (Eq. 4.54 à 4.57) e de Chen et al (Eq. 4.58), os quais foram criados exatamente para este propósito.

Para utilizar o modelo de Lange et al [94], calculou-se primeiramente a área de contornos de grão presente ao redor dos poros ( $A_c$ ). Para isto utilizaram-se as equações 4.54 e 4.55 onde a área de contornos de grão ( $A_c$ ) é dada em função do tamanho deste ( $2r$ ) e do tamanho dos grãos ( $G$ ) que o coordenam. Os resultados podem ser observados na Figura 31.

Na Figura 31 pode-se observar que, para um certo tamanho de poro, quanto menor o tamanho dos grãos ( $G$ ) que o coordena, maior será a área de contornos que interceptam a superfície do poro. Este resultado era esperado intuitivamente. Entretanto, esta figura deve ser analisada com cautela, pois quando o tamanho de grão é muito maior do que o tamanho de poro ( $G \gg 2r$ ) deve-se esperar que não represente a realidade, pois grãos muito grandes não podem coordenar poros muito pequenos devido a impedimentos geométricos.

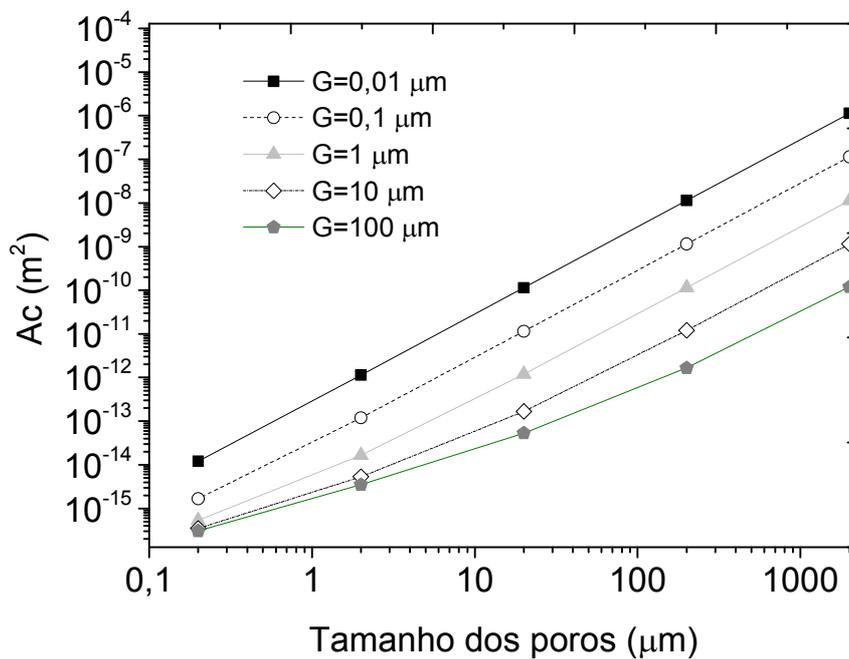


Figura 31: Área de contornos de grão ( $A_c$ ) que interceptam um poro em função do tamanho deste e do tamanho dos grãos ( $G$ ) ao redor do poro.

Outro importante aspecto que deve ser observado na Figura 31 é a relação entre crescimento de grão e densificação. Se fixarmos um tamanho de poro, por exemplo  $10 \mu m$ , veremos que quando os grãos que coordenam este poro crescem de  $0,01 \mu m$  até  $1 \mu m$ , a área  $A_c$  é reduzida em aproximadamente 1000 vezes. Isto significa que a taxa de variação volumétrica do poro (taxa de densificação) também será reduzida em aproximadamente 1000 vezes (ver equação 4.56).

Os cálculos de  $t_s$  para alumina policristalina foram realizados utilizando os resultados da Figura 31 para o modelo de Lange et al [94] e resolução da equação 4.57. Os resultados estão apresentados na Figura 32. Nestes cálculos consideraram-se os dados de Yoshida et al [108] referentes à difusividade dos contornos de grão ( $D_c \bar{\delta}_c$ ) para a alumina.

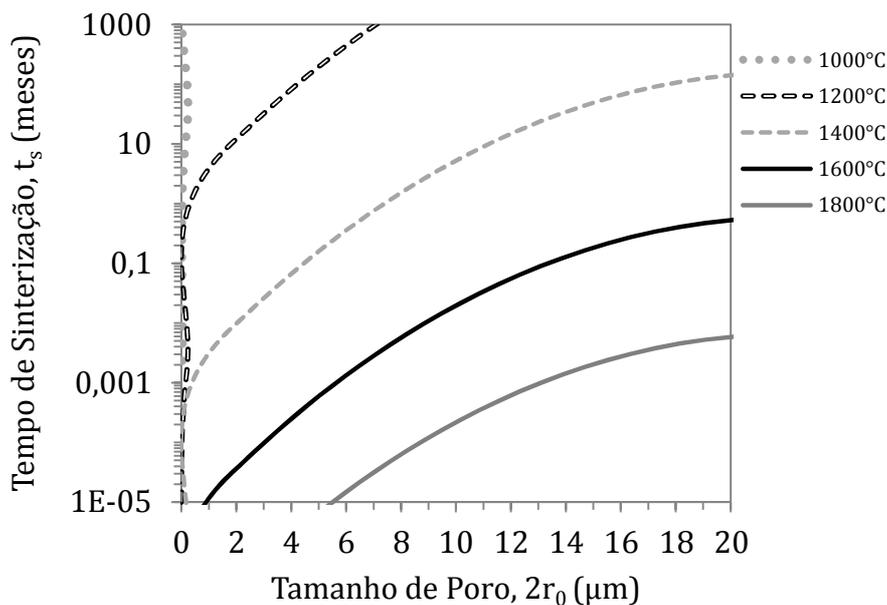


Figura 32: Tempo de eliminação de poros,  $t_s$ , em função do tamanho destes ( $2r_0$ ) e da temperatura para a alumina pura e com porosidade (P) inicial igual a 80%. Os valores de  $\Omega$  e  $\gamma_s$  foram extraídos de Zhao et al [92].

Se compararmos a Figura 32 aos resultados da Figura 30, veremos que a densificação de poros que são interceptados por contornos de grão é muito mais rápida do que poros contidos no interior dos grãos sujeitos apenas ao transporte de massa via difusão da rede cristalina. Como exemplo, se comparamos poros com tamanho de  $4\mu\text{m}$  à uma temperatura de  $1600^\circ\text{C}$ , os resultados da Figura 30 indicam  $t_s=10000$  meses enquanto que a Figura 32 indica  $t_s=2 \times 10^{-4}$  meses (aproximadamente 10 minutos!), o que indica que a presença de contorno de grãos pode diminuir a estabilidade de poros pequenos em 9 ordens de magnitude.

Resolveu-se também efetuar os cálculos de  $t_s$  segundo o modelo de Chen et al (Eq. 4.58), os quais também são válidos para poros que são coordenados por muitos grãos. Para isto, primeiramente a distância entre poros contidos na microestrutura ( $\lambda_p$ ) foi calculada por meio da equação 4.60 para diversos tamanhos de poro ( $2r_0$ ) e os resultados estão apresentados na Figura 33. Os valores de  $\lambda_p$  foram necessários para que se pudesse calcular  $t_s$  posteriormente.

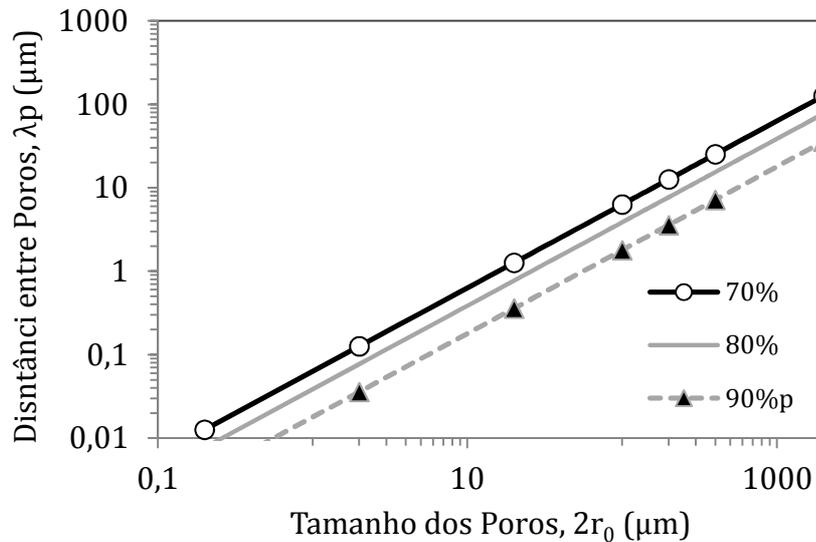


Figura 33: Distância entre poros em função da porosidade total do sistema e do tamanho dos poros ( $2r_0$ ).

Utilizando a equação de Chen (eq. 4.58) determinou-se o tempo para ocorrer a eliminação ( $t_s$ ) de poros de vários tamanhos, em uma microestrutura de alumina pura contendo 80% de porosidade, mantida à temperatura constante (Figura 34). Além disso, avaliou-se o tempo de eliminação ( $t_s$ ) de poros na alumina pura, mantida a  $1500^\circ\text{C}$ , para quatro níveis de porosidade ( $P$ ), conforme mostrado na Figura 35.

Nas Figura 34 e 35, limitou-se a apresentação dos dados de  $t_s$  a 1000 meses, que correspondem à aproximadamente 42 anos, o qual pode ser considerado um tempo extremamente longo em relação ao tempo de vida de muitos produtos refratários que operam continuamente em temperaturas elevadas. Nos resultados obtidos fica claro que microestruturas de maior porosidade, em temperaturas mais elevadas e com poros menores estão mais susceptíveis à densificação do que suas opostas. No entanto, vale observar que a equação proposta por Chen et al (eq. 4.58) leva em consideração apenas a distância inicial entre os poros. À medida que estes vão desaparecendo, o espaçamento aumenta, o que dificulta cada vez mais a continuidade do processo para os poros remanescentes. Além disso, a equação 4.60 utilizada para os cálculos de  $\lambda_p$  estima a distância entre poros

espaçados igual e periodicamente em uma microestrutura e considera que a distribuição de tamanho de poros é monomodal.

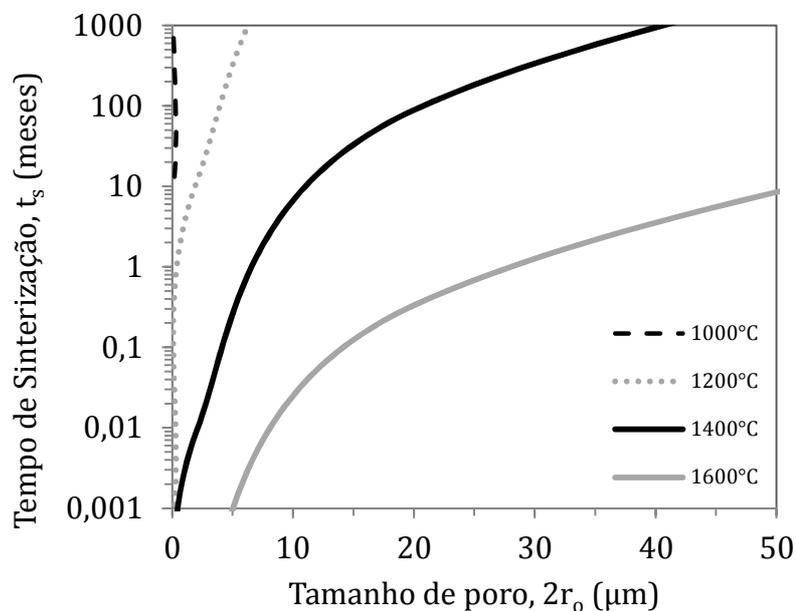


Figura 34: Tempo de sinterização,  $t_s$ , em função do tamanho de poro  $2r_0$ , para alumina pura com 80% de porosidade em quatro diferentes temperaturas.

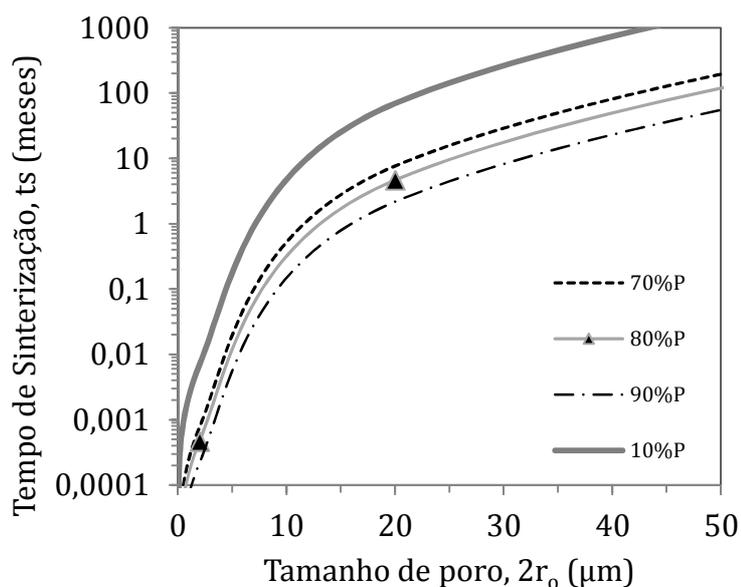


Figura 35: Tempo de sinterização ( $t_s$ ) em função do tamanho de poro ( $2r_0$ ) e da porosidade para alumina pura mantida à temperatura constante de 1500°C.

Ainda assim, os cálculos realizados por meio das equações de Chen et al e Lange et al mostraram que a faixa de tamanho de poros ideal (0,5-5 $\mu$ m) para o espalhamento da radiação térmica e garantir a redução da condutividade térmica de microestruturas porosas de alumina em altas temperaturas, é instável nestas mesmas temperaturas uma vez que valores de  $t_s$  são relativamente baixos. Por exemplo, para poros com  $2r_0=2\mu$ m, os resultados da Figura 32 e da Figura 34 mostram que para temperaturas entre 1500°C e 1600°C,  $t_s < 10$ min. Estes tempo é muito inferior ao tempo de uso de um isolante térmico refratário e por isso é inadequado.

Devido a estas conclusões, buscou-se avaliar oportunidades de solucionar este problema por meio de soluções específicas que aumentam  $t_s$  de poros dentro da faixa de tamanho de poros ideal mencionada nas seções anteriores. Estes resultados serão discutidos a seguir.

#### **6.4.3 Cálculo da Tensão de Sinterização ( $\sigma$ ) e da taxa de variação volumétrica ( $\frac{dV}{dt}$ ) de Poros para a Alumina**

A taxa de variação volumétrica dos poros foi calculada em função do tamanho dos grãos (G) para que a influência desta variável pudesse ser quantificada. Para isto, primeiramente calculou-se a tensão de sinterização dos poros de acordo com as equações descritas na seção 4.6.2.2. Este procedimento foi necessário para avaliar se havia alguma diferença significativa entre os resultados ou se as equações de  $\sigma$  apontavam para uma mesma direção.

As equações para a tensão de sinterização ( $\sigma$ ) descritas na seção 4.6.2.2 (eq. 4.61 até 4.67) foram utilizadas para calcular este parâmetro para a alumina pura (Figura 36). Podem-se observar comportamentos bastante semelhantes entre as equações.

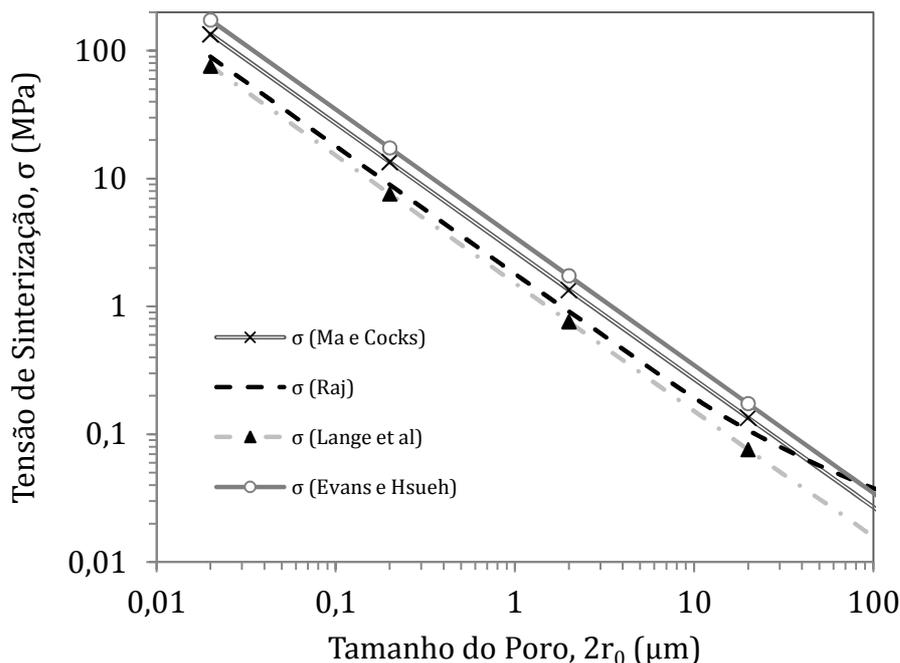


Figura 36: Tensão de sinterização ( $\sigma$ ) em função do tamanho de poro ( $2r$ ) calculada por vários métodos.

Como pode ser observado na Figura 36 os resultados obtidos por diferentes equações podem ser bastante divergentes. Para selecionar a equação mais adequada, comparou-se estes resultados com valores de  $\sigma$  medidos experimentalmente por Zuo et al [180], o qual mediu estes valores para a alumina. Por meio desta comparação, observou-se que os resultados gerados por meio da equação de Lange et al [94] (eq. 4.61) eram os mais próximos dos valores experimentais. Assim, optou-se pelo modelo de Lange et al [94] para realizar os cálculos de  $\left(\frac{dV}{dt}\right)$ .

Portanto, por meio da equação 4.47 (Wakai et al [88]) calculou-se a taxa de variação volumétrica dos poros  $\left(\frac{dV}{dt}\right)$  em função do tamanho destes ( $2r_0$ ). A equação 4.65 foi utilizada para a viscosidade macroscópica da matriz policristalina que coordena os poros, enquanto pela equação 4.61 calculou-se  $\sigma$ . Buscou-se avaliar também a influência do tamanho de grão ( $G$ ). Os resultados estão apresentados na Figura 37.

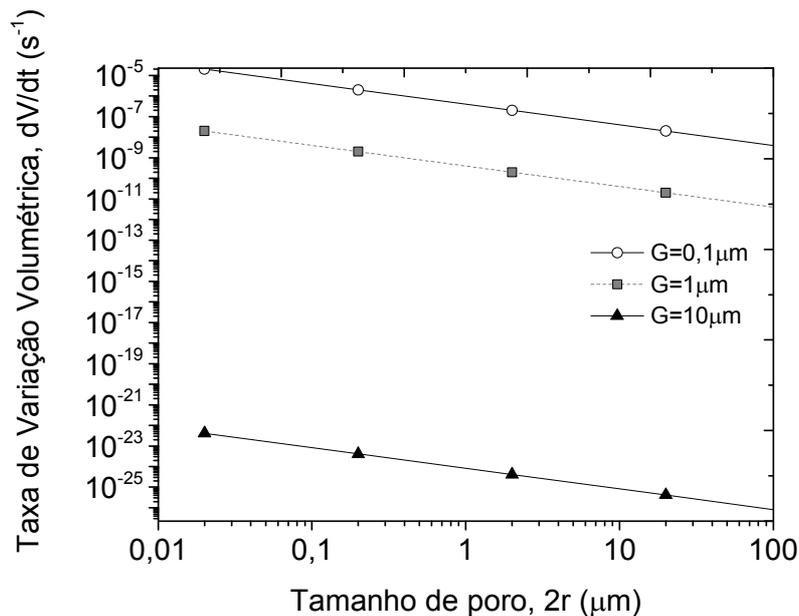


Figura 37: Taxa de variação volumétrica dos poros ( $\frac{dV}{dt}$ ), em função do tamanho ( $2r_0$ ) destes e do tamanho dos grãos ( $G$ ), calculada para a alumina pura, mantida à temperatura de  $1500^\circ C$ .

A Figura 37 apresenta resultados muito interessantes, principalmente em relação à influência do tamanho dos grãos presentes na microestrutura. Pode-se observar que quando  $G$  é aumentado, a taxa de variação volumétrica decai fortemente. Como exemplo, quando  $G$  muda de  $1\mu m$  para  $10\mu m$ ,  $\frac{dV}{dt}$  é diminuída em *aproximadamente 12 ordens de magnitude*, para um poro de tamanho de  $2r=1\mu m$ . Este fato é uma outra forma, além da Figura 31, de observar como o crescimento de grão pode ser um grande inibidor do processo de densificação.

#### 6.4.4 Efeito de Dopantes na Cinética de Eliminação de Poros em Microestrutura de Alumina

Como apresentado anteriormente, o tempo de eliminação de poros abaixo de  $5\mu m$  na alumina é muito reduzido quando a microestrutura é exposta continuamente à elevadas temperaturas ( $1500-1600^\circ C$ ). Uma das formas avaliadas neste trabalho para solucionar este problema foi o cálculo do tempo

de eliminação dos poros em uma microestrutura de alumina dopada com íons específicos. Neste caso, foi preciso encontrar-se íons que possam reduzir a difusividade dos contornos de grão da alumina, os quais podem ser observados na Figura 15, onde a difusividade dos contornos de grão é reduzida pela presença de íons  $Y^{3+}$ . Além disso, também se procurou realizar cálculos com íons que causam aumento da difusividade ( $Mn^{2+}$ ), para exemplificar o efeito da dopagem na sinterização da alumina.

Portanto, o tempo de eliminação de poros em uma microestrutura composta de alumina, mantida a  $1500^{\circ}C$ , foi calculado (utilizando-se a equação 58) para dois tipos de dopantes:  $Mn^{2+}$  e  $Y^{3+}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 38:

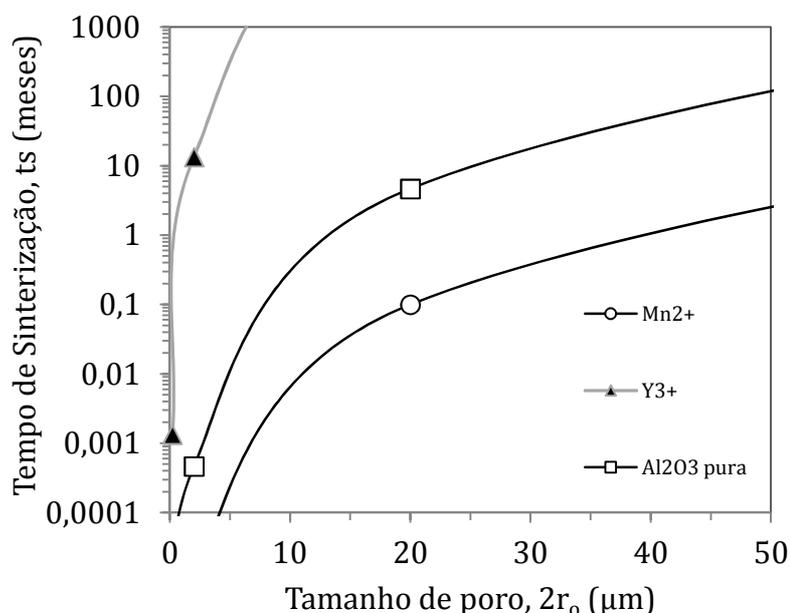


Figura 38: Tempo de eliminação de poros ( $t_s$ ) em função do tamanho de poro, para alumina pura, alumina dopada com  $Mn^{2+}$  (0,1%mol) e para alumina dopada com  $Y^{3+}$  (0,1%mol), mantidas a temperatura de  $1500^{\circ}C$ .

A Figura 38 apresenta a grande diferença que os elementos dopantes podem exercer sobre o processo de densificação. A dopagem com ítrio ( $Y^{3+}$ ) eleva, em várias ordens de magnitude, o tempo de eliminação dos poros, ao passo que o manganês ( $Mn^{2+}$ ) o diminui em cerca de duas ordens de

grandeza. Por exemplo, poros de 5 $\mu$ m possuem  $t_s \approx 0,008$  meses (5,8 horas) para alumina pura, todavia quando dopada com 0,1%mol  $Y^{3+}$  o tempo de eliminação aumenta para mais de 100 meses (8,3 anos). Esses resultados podem indicar uma possibilidade de estabilizar microestruturas porosas em temperaturas elevadas, caso a dopagem com elementos que tenham efeitos similares ao ítrio possa ser realizada.

Existe outro fator no qual elementos dopantes podem ser cruciais, que é o controle da taxa de crescimento de grão. Por meio da Figura 31 e da Figura 37 foi possível notar que o tamanho dos grãos influencia muito o processo de densificação de poros. Ao observar essas figuras, pode-se notar que tanto a taxa de variação volumétrica  $\left(\frac{dV}{dt}\right)$  como a área de contornos ( $A_c$ ) que interceptam um poro variam fortemente com o tamanho dos grãos ( $G$ ). Isto significa que caso o crescimento de grão seja promovido em um microestrutura, a capacidade de densificação será prejudicada. Caso isso seja feito de maneira a permitir a densificação de poros pequenos, da matriz, e manter os poros grandes que formam a microestrutura da espuma, existe a possibilidade de estabilizar microestruturas porosas em temperaturas elevadas.

Agentes como  $TiO_2$  e  $MnO$  são elementos capazes de promover fortemente o crescimento de grãos na alumina [181], por meio da elevação da mobilidade dos contornos de grão em algumas ordens de grandeza [182]. Recentemente, Hsu et al [183] reportou que  $Nb_2O_5$  promove demasiado crescimento de grãos em alumina com tamanho de partícula nanométrico. Estes elementos poderiam ser adicionados a espumas de alumina de maneira que a taxa de crescimento de grão seja ajustada para permitir a eliminação dos poros da matriz e retardar a eliminação de poros grandes, contribuindo para a elevação da estabilidade térmica de estruturas que contém alta porosidade e que devem atuar como isolantes térmicos por longos períodos.

Os cálculos de tempo de eliminação de poros mostraram que poros pequenos possuem a tendência de desaparecer muito rapidamente, porém este problema poderia ser resolvido com a adição de dopantes para a redução da difusividade dos contornos de grão. Portanto, sabendo-se que seria necessário obter poros na faixa de 5-0,5 $\mu$ m na estrutura do material, para

maximizar o efeito de isolamento térmico, a próxima etapa do trabalho investigou a viabilidade de obter poros deste tamanho.

Para isto, procurou-se primeiramente compreender melhor as características e limitações geométricas existentes em uma microestrutura porosa, pois durante os estudos de eliminação de poros utilizou-se um conceito geométrico que aparentou ser bastante relevante, que era a distância média entre poros ( $\lambda_p$ ), a qual é um importante parâmetro para realizar os cálculos com a equação de Chen et al (ver eq. 4.60 e Figura 33). Este primeiro contato com uma característica puramente geométrica de uma estrutura porosa estimulou o aprofundamento das análises nesta direção, principalmente com o foco na relação entre o tamanho de partícula utilizado para produzir uma espuma e o tamanho de poros obtido ao final do processamento. Esta discussão e os resultados obtidos a partir dela serão os temas da próxima seção.

### **6.5 Derivação do Modelo de Geometria Crítica de Espumas Contendo Partículas**

Como mencionado anteriormente, a literatura de espumas produzidas por meio da introdução de gás em suspensões cerâmicas mostrou que o tamanho de bolha gerado era bastante dependente do tamanho de partícula utilizado. Embora este efeito tenha sido observado experimentalmente, não se encontrou uma teoria capaz de explicar satisfatoriamente esta dependência geométrica da estrutura dessas espumas. Devido a isso, buscou-se criar um novo modelo que pudesse não só explicar estes efeitos e restrições geométricas mas também que pudesse prever limites geométricos para o tamanho das bolhas de uma espuma em função dos outros parâmetros do sistema (por exemplo, a porosidade, o tamanho de partículas, etc.).

Sendo assim, os primeiros cálculos realizados que indicaram a necessidade de entendimento dos aspectos geométricos em espumas estabilizadas com partículas foram aqueles relativos à equação de  $2R_{p\text{máx}}$  (Eq. 4.73), uma vez que esta define o tamanho máximo de partículas que podem ser utilizadas que

permita a estabilização de uma espuma. Os cálculos foram realizados para uma espuma com altura de coluna  $H=10\text{cm}$ , em função do tamanho de bolha ( $2R_B$ ). Os resultados estão apresentados na Figura 39:

Pode-se observar na Figura 39 que para estabilizar bolhas cujo tamanho seja menor do que  $10\mu\text{m}$ , são necessárias partículas menores do que aproximadamente  $2\mu\text{m}$ . Esse resultado reforça a necessidade do uso de pós finos para a produção de espumas cerâmicas.

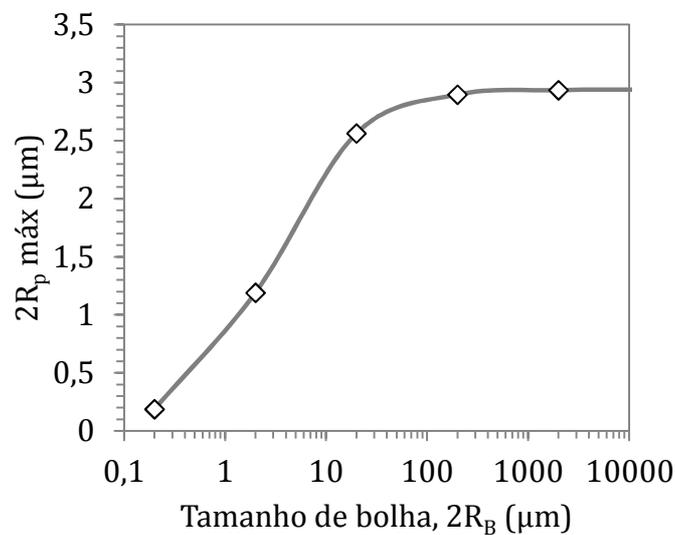


Figura 39: Valores de  $2R_{p\text{máx}}$  para uma espuma de alumina em função do tamanho de bolhas ( $2R_B$ ). Para os cálculos utilizou-se  $\gamma_{lg}=0,072\text{ N/m}$ ,  $H=0,1\text{m}$ ,  $P_0=105\text{KPa}$  e  $g=9,8\text{m/s}^2$ .

No entanto, estes resultados não permitem a previsão do menor tamanho de bolha que é possível se formar em uma espuma que contenha partículas de tamanho  $2R_p$ . Este tipo de análise ainda não foi reportado na literatura, embora possa ser observado que, geralmente, partículas menores podem gerar bolhas de menor tamanho nas espumas [159].

Para preencher esta necessidade, o presente trabalho derivou um modelo cujo objetivo é a previsão do menor tamanho de bolha médio possível de ser encontrado em uma espuma que contenha partículas. Para isso, elaborou-se uma teoria que combinasse os cálculos de duas propriedades geométricas das espumas: 1) a espessura do filme entre as

bolhas e, 2) o número de partículas ao redor de uma bolha. Os resultados e passos da derivação serão descritos a seguir.

### 6.5.1 Cálculo da Espessura do Filme ( $e_f$ ) em Função do Tamanho de Bolhas e da Porosidade

Por meio das equações de 4.74 a 4.77, calculou-se  $e_f$  em função do tamanho de bolhas ( $2R_B$ ) para uma fração volumétrica total de gás de 80%. Os resultados estão apresentados na Figura 40.

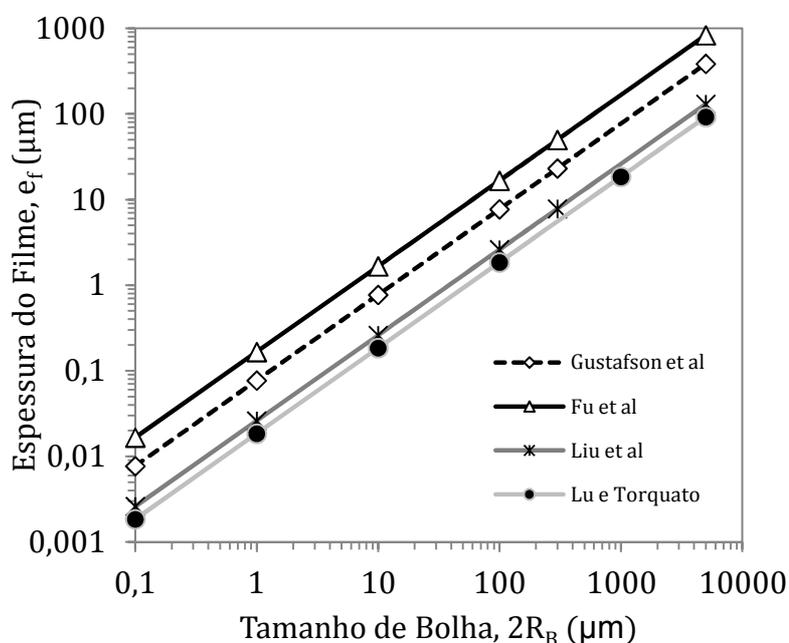


Figura 40: Espessura do filme ( $e_f$ ) em função do tamanho de bolha ( $2R_B$ ) para uma fração volumétrica total de ar de 80%. Os quatro modelos avaliados foram apresentados na seção 4.7 (ver equações 4.74, 4.75, 4.76 e 4.77).

A Figura 40 mostra os resultados obtidos por 4 diferentes modelos. Os modelos de Lu e Torquato (Eq. 4.77) e de Liu et al (Eq. 4.76) conseguem descrever mais precisamente as características geométricas de um sistema polidisperso e, portanto, apresentam resultados de  $e_f$  menores do que aqueles calculados pelos modelos que consideram o tamanho de bolha como sendo

monodisperso [Gustafson et al (Eq. 4.74) e Fu et al (Eq. 4.75)]. Assim, adotou-se os modelos de Lu e Torquato [157] e de Liu et al [156] para descrever as características geométricas das espumas neste trabalho.

Utilizando a equação para sistemas bidimensionais de Lu e Torquato (ver Eq. 4.77), calculou-se  $e_f$  em função do tamanho médio de bolha ( $2R_B$ ) e da fração total de ar (%) incorporado à espuma, sendo o desvio padrão da distribuição de tamanho de bolhas igual a 0,65. Os resultados estão apresentados na Figura 41.

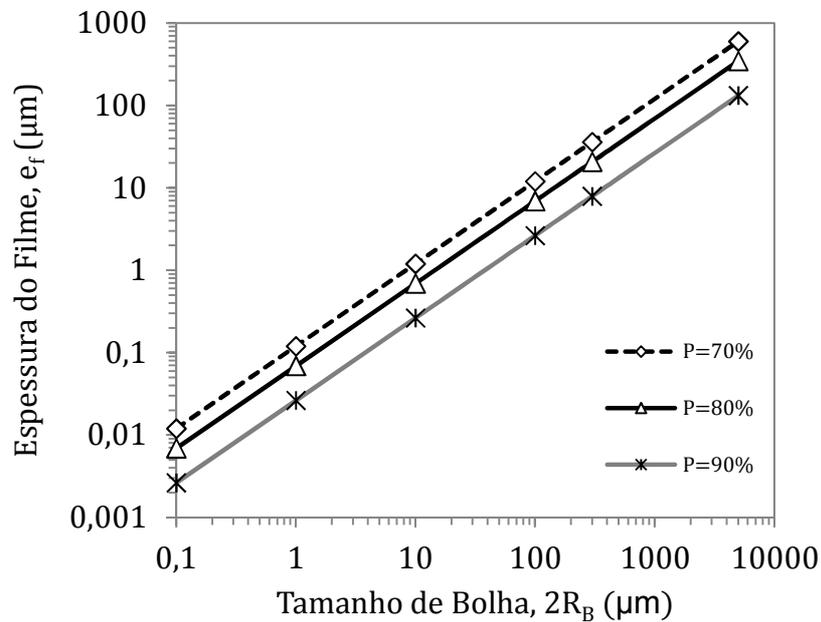


Figura 41: Espessura do filme ( $e_f$ ) em função do tamanho de bolha ( $2R_B$ ) e da fração total de ar (%) utilizando o modelo de Lu e Torquato (Eq. 4.77) com um desvio padrão ( $Sd_g$ ) igual a 0,65.

Observa-se que os resultados da Figura 41 apontam que quanto maior a fração de ar incorporada, menor a espessura do filme, fixado um tamanho médio de bolhas.

Para compreender o efeito da dispersão de tamanho de bolhas, calculou-se a espessura do filme em função do desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) da distribuição de tamanho de bolhas, para um tamanho médio destas

( $\langle 2R_B \rangle$ ) igual a  $10\mu\text{m}$  e para uma quantidade de ar incorporada de 80% utilizando os modelos de Liu et al (Eq. 4.76) e Lu e Torquato (Eq. 4.77). Os resultados são apresentados na Figura 42.

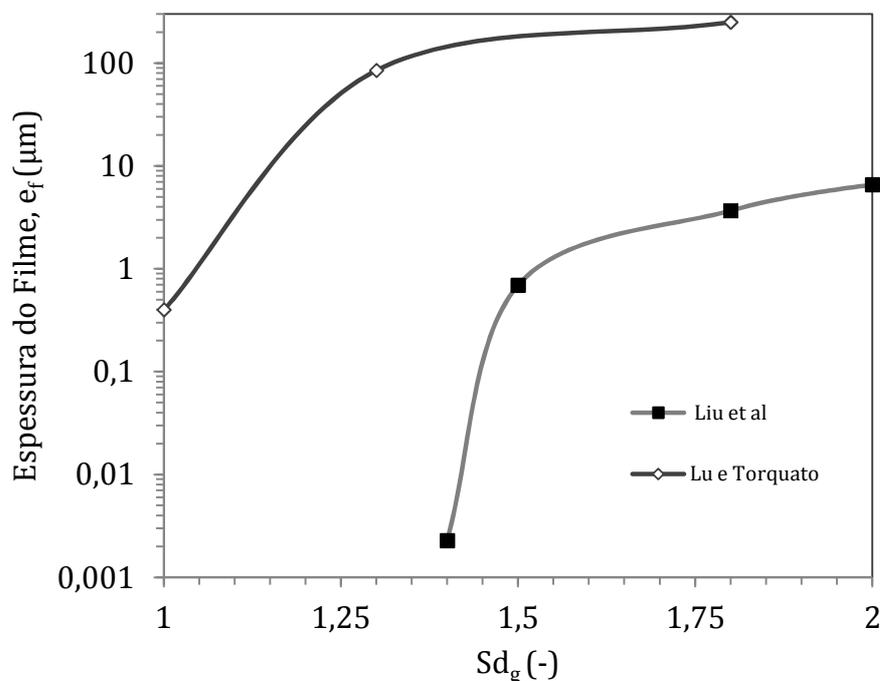


Figura 42: Espessura do filme ( $e_f$ ) de uma bolha média de  $10\mu\text{m}$  e em função do desvio padrão do tamanho de bolhas,  $Sd_g$ . Para os cálculos utilizaram-se o modelo de Lu e Torquato (Eq. 4.77) e de Liu et al (Eq. 4.76) para uma fração volumétrica total de ar incorporada ( $P$ ) de 80%.

Por meio da Figura 42 é possível notar que os dois modelos preveem que ao se aumentar o desvio padrão, a espessura do filme ( $e_f$ ) aumenta consideravelmente. Estes resultados mostram que caso a distribuição de bolhas seja estreita, haveria menos espaço para a colocação das partículas no filme entre as bolhas. A Figura 42 também mostra as grandes diferenças existentes entre os dois modelos matemáticos analisados, pois o modelo de Lu e Torquato prevê valores muito maiores de  $e_f$  para quaisquer valores de  $Sd_g$  considerados. Já o modelo de Liu et al não só prevê valores de  $e_f$  menores, mas também variações mais bruscas a medida que  $Sd_g$  aumenta de

aproximadamente 1,4 para 1,5. Além deste fato, não foi possível calcular  $e_f$  por meio do modelo de Liu et al para valores de  $Sd_g$  menores do que 1,4, pois os resultados produziam valores negativos deste parâmetro.

É importante salientar que os resultados apresentados na Figura 42 são puramente teóricos e sem a comparação com dados experimentais de curvas de distribuição de bolhas fica impossível dizer se podem descrever de maneira satisfatória a estrutura de espumas que contém partículas. Para realizar uma comparação com valores experimentais, utilizaram-se curvas de distribuição de tamanho de bolhas de espumas estabilizadas com partículas de alumina, produzidas por Gonzenbach et al [135]. Para tanto, se fez o ajuste matemático das curvas para que o valor de  $Sd_g$  pudesse ser determinado. As descrições deste procedimento juntamente com os resultados estão apresentados no Apêndice E. Estes resultados mostraram que o valor médio de  $Sd_g$  das curvas de Gonzenbach et al [135] para espumas contendo partículas de alumina era em torno de 1,5.

Dados os modelos teóricos disponíveis para análise das curvas experimentais, é importante destacar que o modelo de Liu et al [184] foi utilizado com grande sucesso para prever o valor da distância dos interprecipitados em sistemas de blendas poliméricas com cujos valores de  $Sd_g$  estavam entre 1,2 e 1,6. No entanto, o modelo de Lu e Torquato foi utilizado por Ayyar e Chawla [158] para simular a microestrutura de compósitos reforçados com partículas rígidas com valores de  $Sd_g$  entre 1,05 e 1,1. Neste contexto, escolheu-se neste trabalho utilizar o modelo de Liu et al para os cálculos subsequentes de  $e_f$ , uma vez que os valores de  $Sd_g$  estão na faixa dos apresentados pelas curvas de distribuição de bolhas das espumas de Gonzenbach et al [135].

### **6.5.2 Cálculo do Número de Partículas ( $n_p$ ) ao Redor de Uma Bolha**

Por meio da equação 4.79, calculou-se o número de partículas que coordenam uma bolha, em função do tamanho das partículas e do tamanho

das bolhas para um ângulo de molhamento de  $70^\circ$ . Os resultados são apresentados na Figura 43:

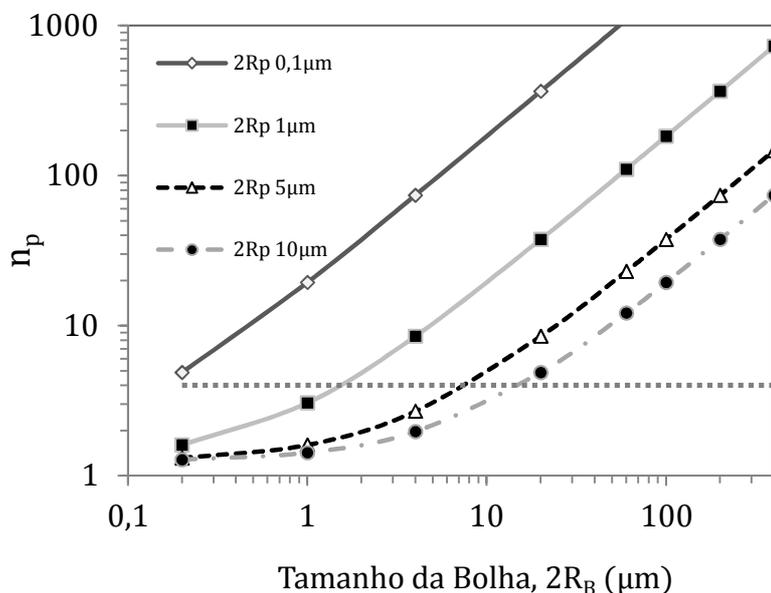


Figura 43: Número de partículas ( $n_p$ ) em função do tamanho das bolhas ( $2R_B$ ) e do tamanho de partículas ( $2R_p$ ) para um ângulo de molhamento ( $\theta$ ) de  $70^\circ$ .

Na Figura 43 pode-se observar que à medida que o tamanho das partículas aumenta,  $n_p$  diminui rapidamente para um tamanho de bolha fixo. Observa-se que quando  $n_p$  é igual a quatro, isto é, um arranjo tetraédrico (indicado pela linha horizontal pontilhada), existem quatro partículas ao redor de uma bolha, cujo formato não é esférico. Obviamente, quando  $n_p$  é igual a dois ou um, perde-se completamente o significado físico da equação 4.79. Desse modo, esses resultados indicam que existe um limite geométrico, ou seja, um número de coordenação mínimo ( $n_{p \text{ mín}}$ ) de arranjo das partículas para que estas possam coordenar bolhas. Considerando-se  $n_{p \text{ mín}}$  constante, mas alterando-se o tamanho de partícula, o tamanho da bolha para atingir este  $n_{p \text{ mín}}$  também mudará. Na Figura 43 observa-se que ao aumentar o tamanho das partículas, o tamanho de bolha para se atingir um valor limite de  $n_p$ , também cresce. Dessa forma, nota-se que quanto maior o tamanho das

partículas, maior será o tamanho da bolha, pois será atingido um limite geométrico do sistema ( $n_p$  mín).

Por meio da equação 4.79, também se calculou  $n_p$  em função do ângulo de molhamento ( $\theta$ ) das partículas de  $1\mu\text{m}$  e em função do tamanho de bolhas. Os resultados são apresentados na Figura 44.

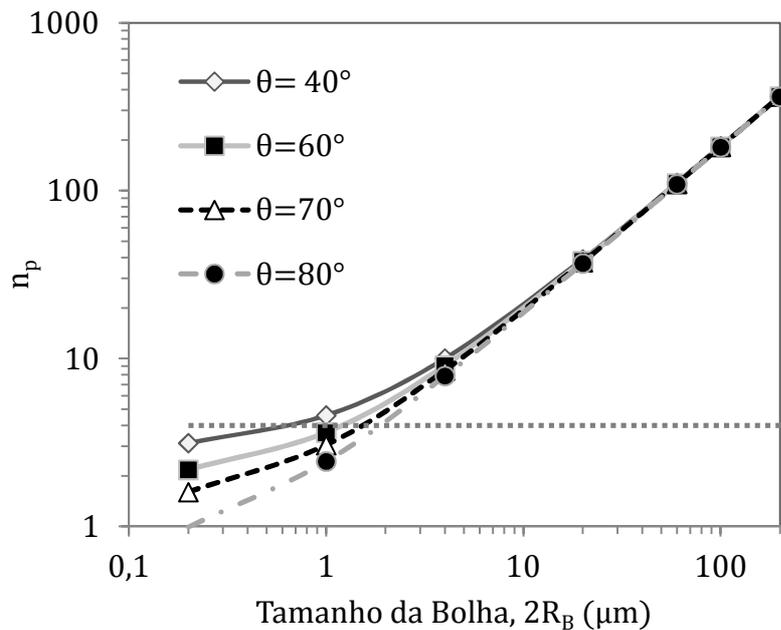


Figura 44: Número de partículas ( $n_p$ ) em função do do tamanho das bolhas ( $2R_B$ ) e do ângulo de molhamento ( $\theta$ ) para partículas de tamanho ( $2R_p$ ) igual a  $1\mu\text{m}$ .

Como pode ser observado na Figura 44, o ângulo de molhamento ( $\theta$ ) possui quase nenhuma influência sobre  $n_p$  quando as bolhas são maiores ( $1\mu\text{m}$ ). Dessa forma, este parâmetro da química da superfície das partículas pode ser alterado sem causar distúrbios na geometria do sistema.

A compreensão dos conceitos geométricos deve ser estendida para contemplar a natureza da distribuição estatística do tamanho de bolhas, a qual deve existir para acomodar a elevada fração volumétrica de gás presente na espuma. Isto significa que mesmo a menor das bolhas da distribuição deve ser

estabilizada, isto é, deve possuir um  $n_p$  geometricamente estável. Caso isto não aconteça é possível que dois fenômenos ocorram: o gás que estava contido nestas bolhas será absorvido pelas outras bolhas, que aumentarão de tamanho, ou o gás deixará o sistema reduzindo a fração volumétrica de bolhas. Caso o primeiro fenômeno ocorra e o sistema já estiver em condição geométrica crítica (apenas uma camada de partículas ao redor das bolhas), ocorrerá a interpenetração das bolhas, gerando aberturas ou janelas entre elas. Isto significa que quanto maior for a quantidade de ar incorporada maiores serão as exigências geométricas de estabilização pois o tamanho de bolha mínimo ( $2R_{B \text{ min}}$ ) a ser estabilizado será menor. Devido a isso, a geometria crítica do sistema não está conectada ao tamanho de bolha médio, mas sim ao menor tamanho de bolha presente na distribuição ( $2R_{B \text{ min}}$ ). Este aparenta ser o fundamento teórico que explica a grande dificuldade em se conseguir microestruturas porosas contendo poros micrométricos fechados e alta porosidade.

Um exemplo deste conceito está demonstrado nos resultados do trabalho de Gonzembach et al [159], que estão apresentados na Tabela 3. Nessa Tabela é possível observar que ao reduzir o tamanho de partícula ( $2R_p$ ), a porosidade obtida na estrutura da espuma aumenta, entretanto o tamanho médio de bolha não se distancia tanto de espumas feitas com partículas maiores. Isto ocorre devido aos conceitos mencionados acima, isto é, a elevada fração volumétrica exige uma distribuição larga de tamanho de bolhas, o que força que até as menores bolhas da distribuição sejam estabilizadas apropriadamente ( $n_p$ ). Este fato desloca o tamanho médio de bolhas para valores maiores, uma vez que a distribuição de tamanho de bolhas se move de maneira que ( $2R_{B \text{ min}}$ ) também aumente.

Estes conceitos podem ser interpretados como uma teoria para a definição de uma geometria crítica para espumas estabilizadas com partículas.

### 6.5.3 Definição e Cálculo de $n_{p \text{ crit}}$ e $2R_{B \text{ crit}}$

A definição de um valor crítico do número de partícula ( $n_{p \text{ crit}}$ ), pode ser efetuada por meio da correlação entre a informação bidimensional do sistema ( $n_p$ ) e a informação volumétrica ( $e_f$ ) uma vez que esta é a distância média entre bolhas para as três direções espaciais. Este tipo de correlação já foi utilizado [185,186] para compreender as interações entre as informações superficial e volumétrica de burados negros e é conhecido como "princípio holográfico". Para as aplicações em espumas contendo partículas, isto significa que a quantidade de partículas na superfície das bolhas deve ser determinada mediante o espaço que as partículas possuem para permanecerem no filme entre as bolhas. Matematicamente este conceito pode ser descrito por meio da equação 6.3:

$$n_{p \text{ crit}} = n_p \left( R_p = \frac{e_f}{2} \right) \quad (6.3)$$

sendo,  $n_{p \text{ crit}}$  o número de partículas mínimo com o qual as bolhas podem ser coordenadas, para um determinado valor de  $e_f$ . Qualquer número de coordenação abaixo deste coloca o sistema em uma condição geometricamente instável. O conceito descrito pela equação 6.3 também pode ser visualizado por meio da ilustração na Figura 45.

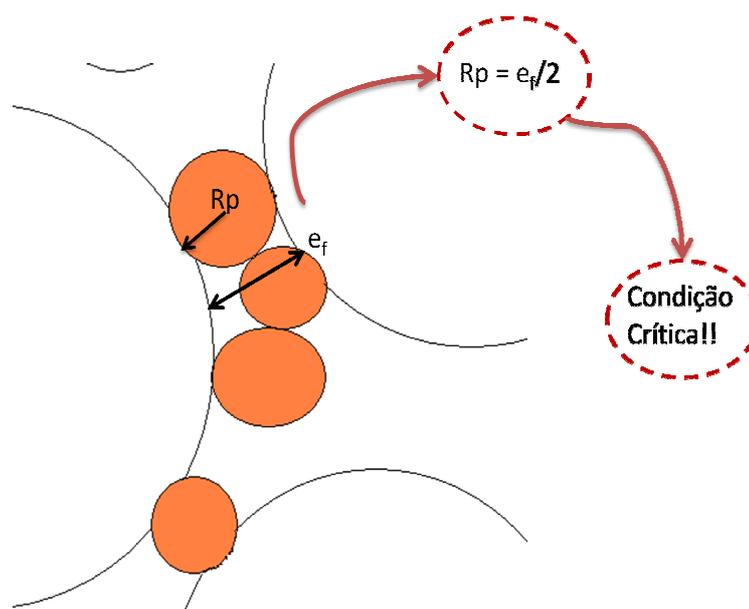


Figura 45: Ilustração do conceito de  $n_{p \text{ crit}}$ : quando  $R_p$  é igual à metade da espessura do filme ( $e_f$ ) entre as bolhas, obtém-se a condição geométrica crítica para o sistema.

Por meio da equação 6.3 foi possível calcular  $n_{p \text{ crit}}$  utilizando o modelo de Liu et al ( $Sd_g=1,5$ ) e os resultados são apresentados na Figura 46.

Por meio da Figura 46 é possível notar que quanto maior a fração de ar incorporada a espuma, maior o valor de  $n_{p \text{ crit}}$ . Isto ocorre devido à redução dos valores de  $e_f$  para altas quantidades de gás incorporadas. É importante também salientar que o valor de  $n_{p \text{ crit}}$  é *independente do valor de  $2R_B$* , para uma mesma fração volumétrica de gás incorporada ( $P$ ). Isto ocorre porque a relação entre  $e_f$  e  $2R_B$  se mantém constante para um valor de  $P$  fixo (vide Fig. 41). Portanto, ao se calcular  $n_{p \text{ crit}}$  para um tamanho de bolha, este é válido para todos os outros.

Para verificar a influência da distribuição do tamanho de bolhas, calculou-se  $n_{p \text{ crit}}$  em função de  $Sd_g$ , utilizando o modelo de Liu et al e os resultados são apresentados na Figura 47.

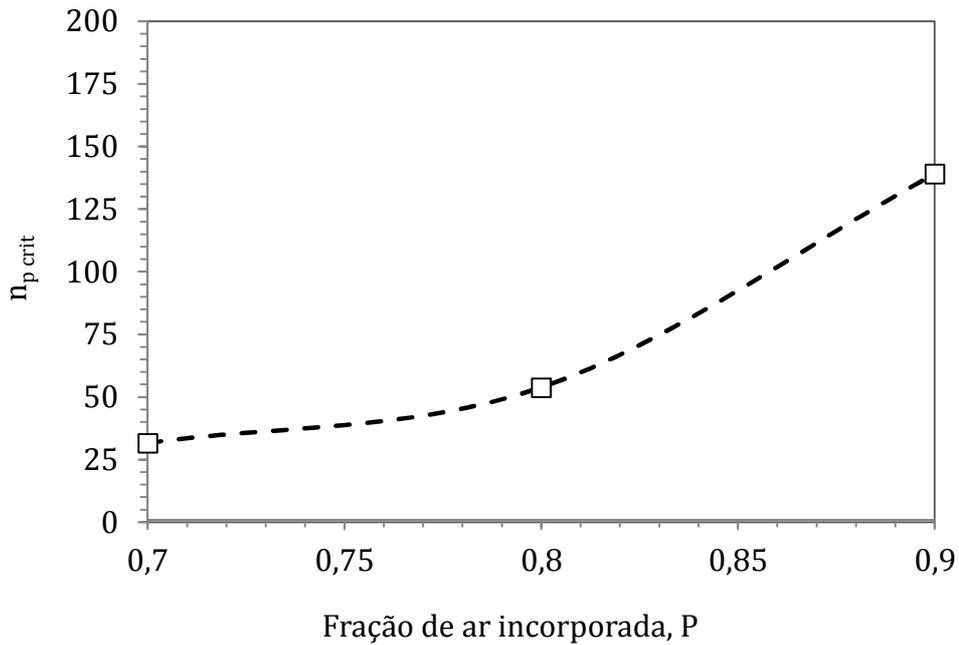


Figura 46: Comparação dos resultados de  $n_{p \text{ crit}}$  calculado para o modelo de Liu et al (Eq. 4.76) sendo que o valor de  $Sd_g$  foi mantido em 1,5.

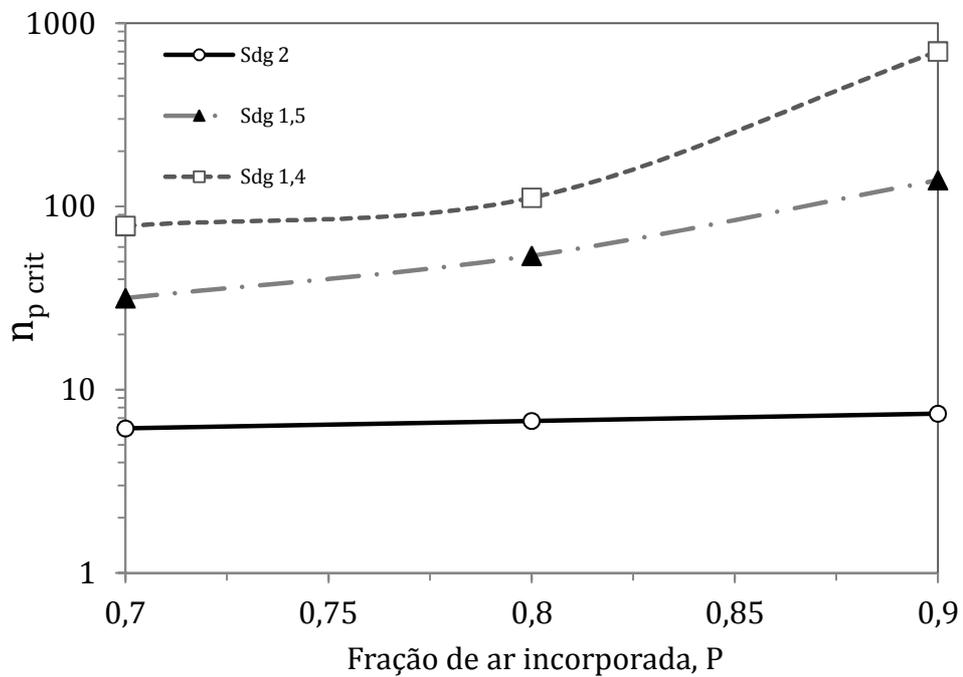


Figura 47: Número de partículas crítico ( $n_{p \text{ crit}}$ ) em função da fração de ar incorporada (P) e do desvio padrão da distribuição de tamanho de bolhas ( $Sd_g$ ), calculado por meio do modelo de Liu et al (Eq. 4.76).

Na Figura 47 é possível observar que quanto maior o valor de  $Sd_g$ , menor será o valor de  $n_{p \text{ crit}}$ , uma vez que os valores de  $e_f$  tendem a ser maiores (vide Fig. 42).

Com posse dos valores de  $n_{p \text{ crit}}$  é possível calcular um valor crítico para o tamanho das bolhas, abaixo do qual não há possibilidade de existência devido às restrições geométricas. Para efetuar estes cálculos, a equação 4.79 precisa ser modificada e resolvida para obter valores de  $2R_B$ . Isto pode ser feito isolando esta variável na equação 4.79 resultando em:

$$2R_{B \text{ crit}} = 2R_P \left[ \left( \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2\pi} n_{p \text{ crit}}} \right) - \cos \theta \right] \quad (6.4)$$

Pela equação 6.4 foi possível calcular valores de  $2R_{B \text{ Crit}}$  cujos valores de  $n_{p \text{ crit}}$  haviam sido previamente calculados pelo do modelo de Liu et al ( $Sd_g=1,5$ ).

A Figura 48 apresenta os resultados de  $2R_{B \text{ Crit}}$  em espumas que possuem partículas de tamanhos 0,1, 1, 10 e 100 $\mu\text{m}$  em função da fração de ar incorporada (P). Nesta Figura observa-se que quanto maior o tamanho de partícula presente no sistema, maior será o valor de  $2R_{B \text{ Crit}}$ .

Ainda, na Figura 48, nota-se que quando o tamanho de partícula aumenta de 0,1 $\mu\text{m}$  para 10 $\mu\text{m}$ , para  $P= 0,8$ , o valor crítico do tamanho de bolha aumenta significativamente de 0,35 para mais de 35 $\mu\text{m}$ .

Para que ficasse clara a influência do valor de  $Sd_g$  no tamanho de bolha crítico ( $2R_{B \text{ crit}}$ ) efetuaram-se cálculos usando-se o modelo de Liu et al (Eq. 4.76) para três tamanhos de partícula e em função de  $Sd_g$ . Os resultados estão apresentados nas Figuras 49 e 50, nas quais a fração de ar incorporada (P) foi mantida fixa em 80% e 90%, respectivamente.

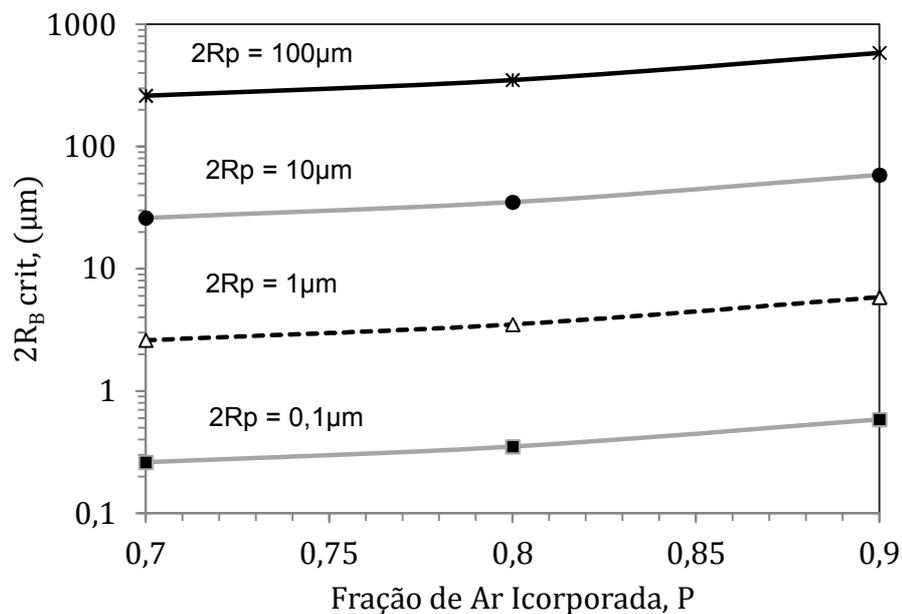


Figura 48: Valores de  $2R_{B \text{ crit}}$  da fração de ar incorporada à espuma ( $P$ ) para partículas cujo tamanho ( $2R_p$ ) seja de  $0,1 \mu\text{m}$ . Os cálculos de  $n_p \text{ crit}$  foram realizados por meio do modelo de Liu et al ( $Sd_g=1,5$ ). O valor de  $\theta$  foi mantido em  $70^\circ$ .

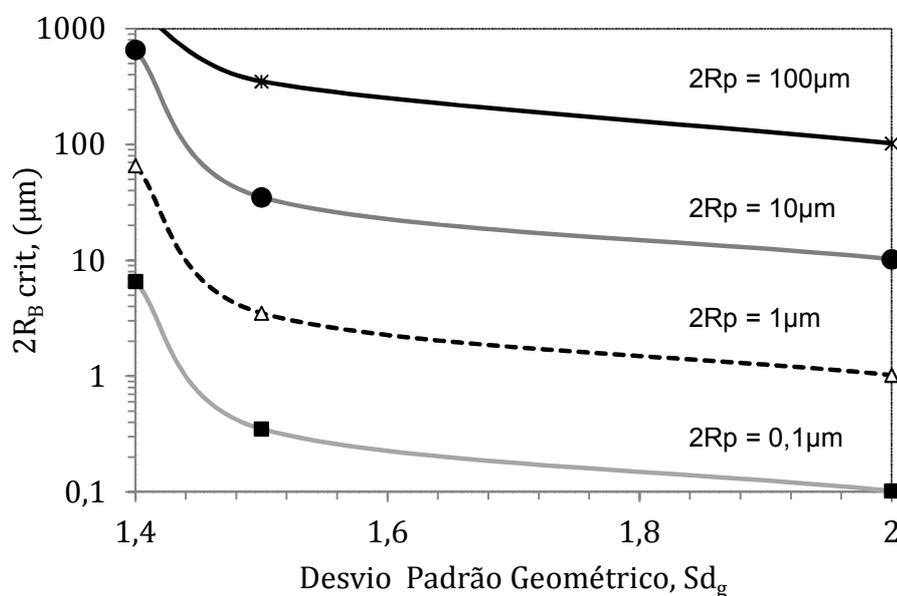


Figura 49: Valores de  $2R_{B \text{ crit}}$  em função do desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) da distribuição de tamanho de bolhas, utilizando valores de  $n_p \text{ crit}$  calculados por meio do modelo de Liu et al (Eq. 4.76), para 4 tamanhos de partícula ( $2R_p$ ). O valor de  $\theta$  foi mantido em  $70^\circ$  e o valor de  $P$  em 80%.

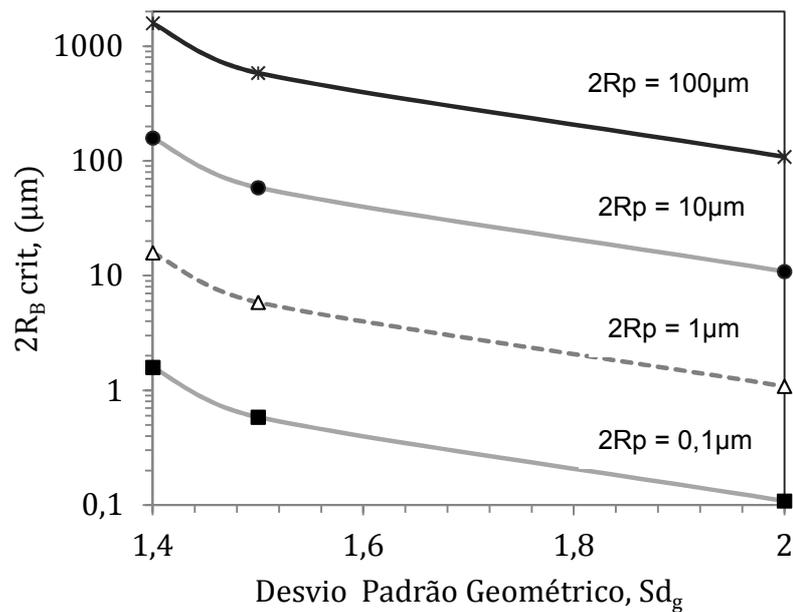


Figura 50: Valores de  $2R_{B \text{ crit}}$  em função do desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) da distribuição de tamanho de bolhas, utilizando valores de  $n_{p \text{ crit}}$  calculados por meio do modelo de Liu et al (Eq. 4.76), para 4 tamanhos de partícula ( $2R_p$ ). O valor de  $\theta$  foi mantido em  $70^\circ$  e o valor de  $P$  em 90%.

Nas Figuras 48, 49 e 50, alguns comportamentos merecem destaque:

- Quanto maior o tamanho de partícula ( $2R_p$ ), maior se torna o valor de  $2R_{B \text{ crit}}$ , independentemente do valor de  $Sd_g$  e de  $P$ .
- A elevação de  $P$  resulta na elevação de  $2R_{B \text{ crit}}$ . Este fato mostra que quanto maior a fração volumétrica de gás a ser incorporada na espuma, maiores serão as bolhas críticas do sistema o que significa que quanto maior  $P$ , maiores serão as bolhas obtidas pela espumação.
- A elevação de  $Sd_g$  resulta na diminuição de  $2R_{B \text{ crit}}$  devido ao aumento dos valores de  $e_f$ .

Estes resultados indicam que a fabricação de espumas cerâmicas a partir do método da espumação direta de suspensões enfrenta restrições geométricas impostas pelas partículas presentes nas suspensões, isto é, o tamanho destas limita as características morfológicas possíveis de serem obtidas nas espumas.

#### 6.5.4 Comparação com os Dados da Literatura

Para verificar a validade do modelo apresentado acima, compararam-se resultados calculados com aqueles encontrados na literatura. Para isso, compararam-se os valores de  $2R_B$  da literatura, os quais foram obtidos em espumas com determinada fração volumétrica de gás (P) e partículas de tamanho conhecido ( $2R_P$ ), com os valores calculados de  $2R_{B\text{ Crit}}$  por meio do modelo de Liu et al. Os resultados estão apresentados na Tabela 6, sendo que cada linha representa um sistema de espuma relativa à referência citada na primeira coluna.

Tabela 6: Comparação entre valores de  $2R_B$  crit calculados por meio da equação 6.4 e do modelo de Liu et al (Eq. 4.76, com  $Sd_g=1,5$ ) com dados experimentais ( $2R_B$ ).

Referência	P (%)	$2R_B(\mu\text{m})$	$2R_P(\mu\text{m})$	$2R_{B\text{ crit}}(\mu\text{m})$	$\frac{2R_B}{2R_{B\text{ Crit}}}$
Gonzenbach et al [135]	86	52	0,028	0,13	409
	85	77	0,06	0,26	297
	85	103	0,116	0,50	206
	84	119	0,2	0,82	145
	80	141	1,8	6,31	22
Gonzenbach et al [159]	90	56	0,03	0,18	319
	90	47	0,07	0,41	115
	80	26	0,2	0,70	37
	66	40	1,8	4,26	9
	83	30	0,2	0,79	38
	79	70	0,05	0,17	413
	86	45	0,05	0,23	198
	82	30	0,08	0,30	99
Park et al [185]	55	8,8	2,1	3,96	2
	77	20,1	2,1	6,66	3
	85	727,5	2,1	9,06	80
Kim et al [186]	65	70	3	6,95	10
	70	50	3	7,82	6
Juillerat et al [133]	77	325	6	19,03	17
	18	322	6	5,58	58
	6	89	6	3,86	23

Juillerat et al [187]	82	50	0,2	0,76	66
Chuanuwatanakul et al [136]	82	350	0,3	1,13	308
	85	300	0,3	1,29	232
	66	200	0,3	0,71	281
Neirinck et al [188]	58	225	0,39	0,78	289
	51	180	0,39	0,68	264
	52	195	0,39	0,69	281
Barg et al [189]*	97,5	500	0,5	2,52	199
	97,5	3000	0,5	2,52	1192
Barg et al [190]	70	4,5	0,5	1,30	3
Hüppmeier et al [191]	77,8	20,7	0,5	1,63	13
	78,8	9	0,5	1,68	5
	78,8	6,3	0,5	1,68	4
	77,6	5,4	0,5	1,62	3
Barg et al [192]	77,8	5,2	0,5	1,63	3
Wilkens-Heinecke et al [193]	65	1,28	0,15	0,35	4
	60	1,75	0,15	0,31	6
	65	1,65	0,15	0,35	5
Wong et al [172]	72	30	0,25	0,69	44
	71	100	0,36	0,96	104
	71	40	0,36	0,96	42
	70	25	0,25	0,65	38
	45	15	0,25	0,39	38
	72	200	7,5	20,59	10
	40	100	16	22,86	4
	66	120	16	37,91	3
	80	50	0,25	0,88	57
	70	60	0,36	0,94	64
Studart et al [194]	80	20	0,1	0,35	57
	80	80	0,1	0,35	228
	67	4	0,1	0,24	16
	70	3	0,1	0,26	12
Wong et al [137]	90	30 - 50	0,25	1,46	21-34
	89	14 - 30	0,25	1,36	10-22
	70	14 - 23	0,25	0,65	21-35
	83	52 - 100	0,31	1,22	43-82
	78,3	100	8,40	27,78	4
Ikem et al [195]	71	210	6	16,05	13
	76	420	6	18,45	23
	83	240	6	23,65	10
	86	600	6	27,22	22
	80	170	6	21,04	8

	81	50	6	21,83	2
Hajdúchová et al [196]*	97	200	0,5	2,45	82

\* Utilizou-se  $Sd_g$  igual a 1,55.

Na Tabela 6 a última coluna apresenta valores para a relação  $\frac{2R_B}{2R_{B\text{ crit}}}$ , o que apenas representa quantas vezes o valor experimental ( $2R_B$ ) é maior do que o valor crítico calculado pela Equação 6.4. Como observado, em nenhuma das referências foram encontrados valores de tamanho de bolha menores do que aqueles previstos pelo modelo descrito neste trabalho, sendo que todas apresentam valores superiores (em várias vezes) àqueles calculados. Estes dados apresentam um indício de que o modelo apresentado para calcular a geometria crítica de espumas feitas a partir de suspensões é consistente e coerente com o que a literatura tem reportado.

Uma possível explicação para este problema do tamanho de bolhas ( $2R_B$ ) ser bem maior do que o crítico ( $2R_{B\text{ crit}}$ ) é que os valores de  $2R_{B\text{ crit}}$  descrevem o mínimo tamanho de bolha médio atingido quando o sistema possui apenas uma camada de partículas ao redor das bolhas. No entanto, geralmente é observado que a parede dos poros após a sinterização possui várias camadas de partículas [199], ou seja, a espessura do filme ( $e_f$ ) deve ser suficiente para acomodar todas as camadas, o que afasta o sistema da condição geométrica crítica. Este fato compele a espuma a possuir tamanho médio de bolhas bem acima do crítico ( $2R_{B\text{ crit}}$ ), o que explica os elevados valores da relação  $\frac{2R_B}{2R_{B\text{ crit}}}$ . Além destes fatores também existe o risco das partículas presentes no sistema não estarem completamente dispersas, o que implica na presença de aglomerados, os quais podem ser relativamente maiores do que as partículas primárias e causariam a elevação do tamanho de bolha médio [136].

A partir dos dados da Tabela 6, é possível construir uma *nova ferramenta para a compreensão do processamento de espumas* por meio da comparação entre a efetividade destes em formar poros cujo tamanho esteja

mais próximo do valor crítico,  $2R_{B \text{ Crit}}$ . Para isto, a razão  $\frac{2R_B}{2R_{B \text{ Crit}}}$ , apresentada na Tabela 6, está apresentada na Figura 51 em função do tipo de processamento empregado.

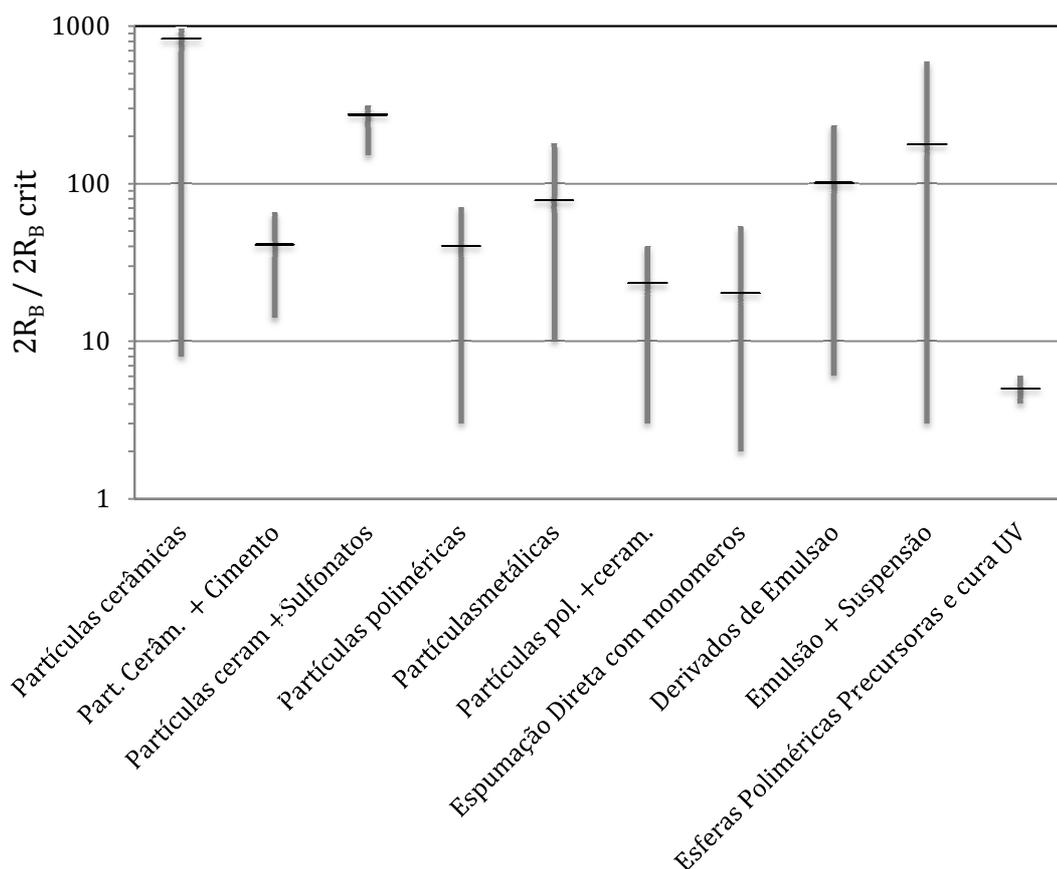


Figura 51: Faixa de variação da razão  $\frac{2R_B}{2R_{B \text{ crit}}}$  para diversos processos de obtenção de espumas contendo partículas cujos dados estão apresentados na Tabela 6. A linha vertical indica a variabilidade do processo e a horizontal, a média.

A Figura 51 pode ser uma ferramenta importante para a seleção de métodos de produção de espumas que contenham partículas. Por exemplo, ao observar a comparação entre os processos nota-se que a obtenção de espumas por meio de suspensões com o uso de sulfonatos (como elemento hidrofobizador) não aparentam ser processos promissores

$(\frac{2R_B}{2R_{B \text{ crit}}}$  medio e mínimo  $\gg 100$ ), caso seja necessário a obtenção de poros pequenos. No entanto, o uso de partículas poliméricas precursoras, por exemplo, permite a obtenção de poros cujo tamanho encontra-se muito próximo ao limite geométrico crítico. É claro que esta metodologia não pode ser usada como a única forma de seleção para formas de processamento, uma vez que outros inúmeros fatores também são relevantes. Como exemplo, o método da adição de esferas poliméricas precursoras encontra-se limitado devido a enorme dificuldade de incorporar altas frações volumétricas de partículas precursoras ao sistema (no trabalho de Wilkens-Heinecke et al [192] a fração volumétrica máxima incorporada foi de 65%).

### 6.5.5 Conclusões do Modelo de Geometria Crítica

Considerando-se as três características geométricas de espumas formadas via espumação direta de suspensões, as quais são o tamanho de bolhas, a distribuição de bolhas e o tamanho das partículas presentes, estabeleceu-se um método para descrever o menor tamanho de bolha médio ( $2R_{B \text{ crit}}$ ) que pode ser obtido na espuma final. Comparações com resultados da literatura são coerentes com o modelo proposto no presente trabalho, tal que os tamanhos de bolha observados experimentalmente são várias vezes maiores do que aqueles calculados pelo modelo, ou seja, não foi observado na literatura nenhum processo capaz de superar este limite geométrico crítico.

Por meio da relação entre o tamanho médio de bolhas obtido por um determinado processo ( $2R_B$ ) e o valor crítico de bolha calculado pelo modelo proposto neste trabalho ( $2R_{B \text{ crit}}$ ), foi possível obter uma ferramenta para comparar a eficiência de diferentes metodologias citadas na literatura quanto à capacidade destas de produzir poros pequenos. Este tipo de análise pode ser bastante promissora, pois torna a seleção de processamento para espumas um método *unidimensional*, isto é, com apenas uma única relação matemática  $(\frac{2R_B}{2R_{B \text{ crit}}})$  é possível comparar o resultado de processos completamente distintos.

Além disso, é possível estimar o tamanho de bolha que será obtido na microestrutura a partir do tamanho de partícula ( $2R_p$ ) e sabendo-se os valores de  $\frac{2R_B}{2R_{B\text{ crit}}}$  do procedimento experimental que devem ter sido obtidos previamente mesmo que tenha sido utilizado *outro tamanho de partícula*. Para isso, devem-se seguir os passos descritos abaixo:

- Primeiro: deve-se definir o tamanho de partícula ( $2R_p$ ) e a porosidade final desejada ( $P$ ).
- Segundo: deve-se determinar o número de partículas crítico ( $n_{p\text{ crit}}$ ) pela equação 6.3. Para isto, é preciso calcular os valores de  $ef$  por meio da equação 76 utilizando-se o valor de  $Sd_g$  igual a 1,5.
- Terceiro: deve-se determinar  $2R_{B\text{ crit}}$  pela equação 6.4.
- Quarto: deve-se determinar a faixa de valores de  $\frac{2R_B}{2R_{B\text{ crit}}}$  do procedimento experimental que se deseja utilizar, tal como apresentado na Figura 51.
- Quinto: estimar os tamanhos de bolhas a serem obtidos.

Cabe mencionar que os erros inerentes do modelo (por exemplo, a exatidão dos cálculos de distância entre bolhas) devem degradar em alguma extensão a previsibilidade dos cálculos de  $2R_{B\text{ crit}}$ . Ainda assim, acredita-se que esta seja a primeira tentativa na literatura de abordar a análise de processos de espuma de uma forma, como mencionado anteriormente, unidimensional (utilizando apenas uma ferramenta matemática), o que caracteriza uma contribuição inédita para a área de design e produção de espumas contendo partículas.

No entanto, durante a fabricação de espumas cerâmicas, além das características geométricas do sistema, as propriedades das espumas líquidas, como a sua espumabilidade e a estabilidade ao longo do tempo, são também muito relevantes. Estes efeitos não são apenas geométricos e precisam de outro tipo de abordagem para permitir o avanço da compreensão de espumas cerâmicas no estado líquido.

## **6.6 Definição de um Índice de Estabilidade e Mapas de Processamento de Espumas Contendo Partículas**

A literatura de processamento de espumas cerâmicas apresentou modelos teóricos que podem explicar ou mesmo prever propriedades relevantes para estes sistemas, como a espumabilidade (definida pela fracção volumétrica de gás incorporada ao sistema,  $P$ ) ou a estabilidade das espumas formadas. No entanto, foi observado que tais modelos apresentavam limites, seja por serem muito simplificados ou por não focarem nas propriedades fundamentais de espumas cerâmicas líquidas. Para estreitar estes limites e avançar o conhecimento científico neste tópico, procurou-se criar novas ferramentas matemáticas que preenchessem as necessidades desta área.

Portanto, para implementar uma nova teoria que pudesse explicar porque alguns sistemas de espumas estabilizadas com partículas apresentam grande espumabilidade/estabilidade e outros não, optou-se pela criação de mapas de processamento, os quais pudessem ser usados de forma análoga aos mapas de seleção de materiais de Ashby [5].

A primeira etapa para a criação desses mapas foi a definição de um Índice de Estabilidade para espumas estabilizadas com partículas, a qual está descrita a seguir. Na sequência, utilizou-se o Índice de Estabilidade e outra variável para construir o Mapa de Processamento de espumas, cuja veracidade e eficácia foram testadas utilizando-se dados de espumas cerâmicas presentes na literatura.

### **6.6.1 Definição do Índice de Estabilidade**

Este trabalho propôs a geração de uma ferramenta teórica para realizar análises comparativas entre sistemas de espumas. Portanto, os valores calculados não devem possuir validade como uma medida absoluta, mas sim usados para a comparação entre diferentes sistemas de espumas e prover tendências para práticas e procedimentos experimentais.

Para isso, considerou-se um índice matemático contendo as variáveis descritas na seção 4.7, que estão diretamente relacionadas à estabilidade de

espumas. O procedimento utilizado foi a derivação de uma equação que compreendesse a diferença  $P_{c_{max}} - \Delta P_{eff}$  (Equações 4.71 e 4.72) e a razão  $\frac{\Delta G_{ads}}{K_B T}$  (Eq. 4.70), ambas indicativos matemáticos da estabilidade de uma espuma com partículas. Cabe salientar que quando a diferença  $P_{c_{max}} - \Delta P_{eff}$  é negativa, tem-se um limiar para a estabilidade da espuma. Portanto, a derivação de um índice deve manter o sinal negativo desta diferença, tal como na equação 6.5.

$$\text{Índice de Estabilidade} = (P_{c_{max}} - \Delta P_{eff}) \cdot \frac{\Delta G_{ads}}{K_B T} \quad (6.5)$$

Vale ressaltar que a equação 6.5 foi construída por meio do produto entre os indicativos da estabilidade  $(P_{c_{max}} - \Delta P_{eff})$  e  $\frac{\Delta G_{ads}}{K_B T}$ . Este conceito advém da teoria de probabilidades [200], a qual prevê que quando dois eventos *devem acontecer simultaneamente*, então as probabilidades associadas a cada um devem ser multiplicadas: a diferença  $(P_{c_{max}} - \Delta P_{eff})$  pode ser compreendida como a probabilidade associada a estabilidade do filme entre as bolhas, enquanto que a razão  $\frac{\Delta G_{ads}}{K_B T}$  como a probabilidade associada a estabilidade da adsorção das partículas na interface das bolhas.

A Figura 52a e b apresenta resultados obtidos por meio da equação 85 para partículas hidrofílicas ( $\theta=5^\circ$ ) e hidrofóbicas ( $\theta=90^\circ$ ), respectivamente. Estes gráficos também mostram a influência do tamanho das partículas sobre a estabilidade da espuma e vê-se que existe um tamanho crítico máximo que permite a estabilização, o qual também depende do tamanho das bolhas da espuma. Além disso, nota-se que o valor obtido para o Índice de Estabilidade é muito maior para as partículas hidrofóbicas ( $\theta=90^\circ$ ), principalmente devido ao maior valor da razão  $\frac{\Delta G_{ads}}{K_B T}$ . Além disso, o tamanho de partícula crítico, acima do qual o Índice de estabilidade torna-se negativo, também é maior para as partículas hidrofóbicas (aproximadamente  $10\mu\text{m}$ , enquanto que para as partículas hidrofílicas é  $4\mu\text{m}$ ).

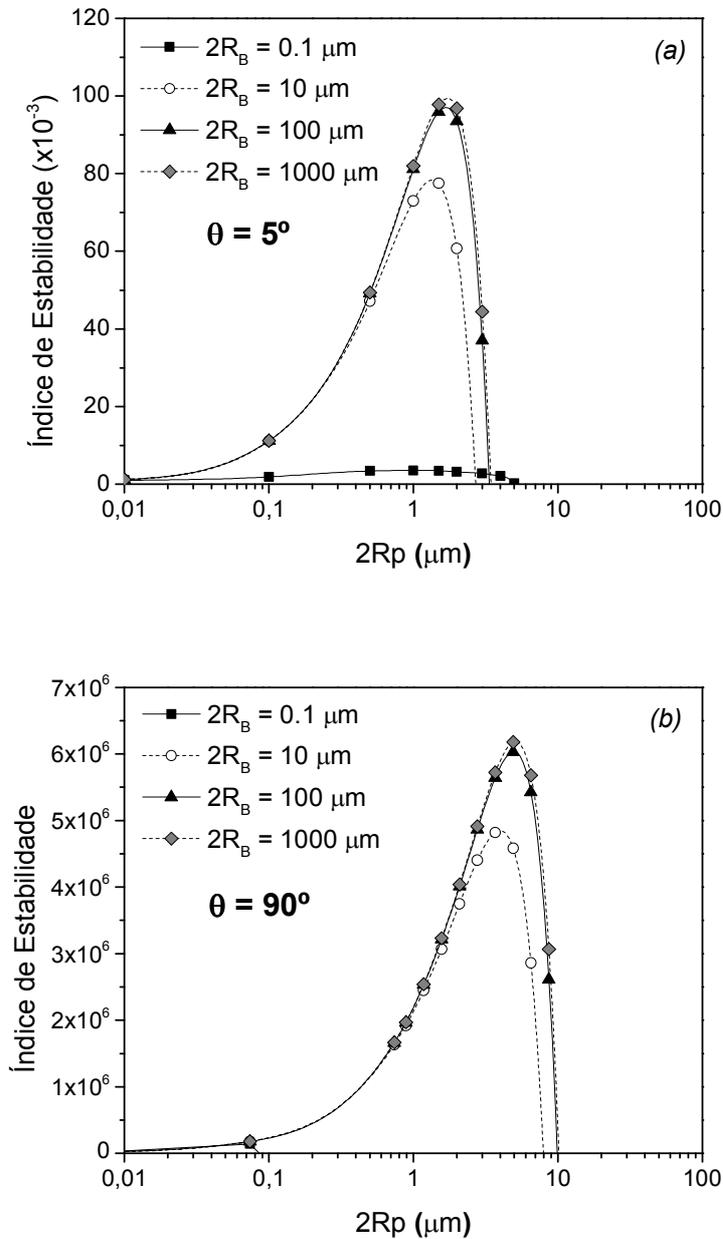


Figura 52: Índice de estabilidade (equação 6.5) em função do tamanho de partícula ( $2R_p$ ) e do tamanho de bolha ( $2R_b$ ). O ângulo de contato ( $\theta$ ) foi mantido em  $5^\circ$  em a), o que caracteriza partículas hidrofílicas, e em b) igual a  $90^\circ$ , caracterizando partículas hidrofóbicas. As demais variáveis foram definidas como:  $f=0.9$ ,  $z=0.405$ ,  $\gamma=0.072$  N/m,  $H=0.1$  m,  $g=9.8$  m/s<sup>2</sup> e  $\rho=1000$  kg/m<sup>3</sup>.

Uma característica interessante observada na Figura 52 é que a diferença entre os valores do índice de estabilidade para bolhas de 10, 100 e 1000 $\mu\text{m}$  começa a aumentar acima de um determinado tamanho de partícula (1- 4 $\mu\text{m}$ ), sendo que as bolhas maiores apresentam maior estabilidade. Este fato pode implicar que, ao utilizar partículas menores do que aquele tamanho, seria mais fácil produzir bolhas menores (de 10 $\mu\text{m}$  por exemplo), pois não haverá ganho de estabilidade associado à produção de bolhas maiores.

A Figura 53 apresenta o índice de estabilidade em função de  $\theta$  e do tamanho de partícula para um tamanho de bolha fixo (10 $\mu\text{m}$ ). Observa-se que, para um valor específico de  $\theta$ , o tamanho de partícula otimizado para conferir alta estabilidade se altera.

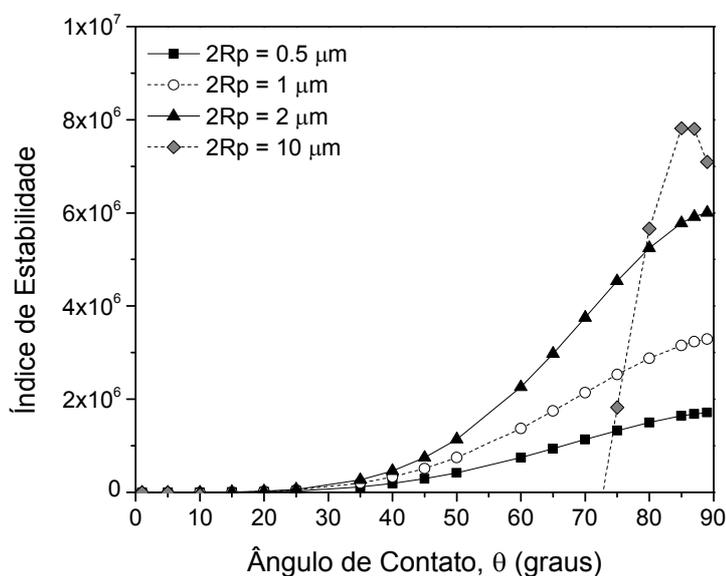


Figura 53: Índice de estabilidade (Eq. 6.5) em função do ângulo de molhamento das partículas ( $\theta$ ) e do tamanho destas para uma tamanho de bolha fixo ( $2R_B = 10\mu\text{m}$ ). As outras variáveis foram mantidas como na Figura 52.

O índice de estabilidade, Eq. 6.5, parece ser um possível método matemático para descrever a complexidade associada a espumas que contém partículas sólidas devido aos seguintes aspectos:

- I. O índice é capaz de apresentar um limite para o tamanho de partícula, definido pela diferença  $P_{c \max} - \Delta P_{\text{eff}}$ .

- II. Ele leva em consideração o problema da estabilidade interfacial, definido pela energia de adsorção normalizada pela energia térmica do sistema ( $\frac{\Delta G_{ads}}{K_B T}$ ).

### 6.6.2 Mapa de Processamento de Espumas Contendo Partículas

Nesta seção a validade do Índice de Estabilidade, definido pela equação 6.5, foi comparada aos resultados experimentais descritos na literatura. Trabalhos específicos foram selecionados, os quais continham todas as propriedades físicas necessárias para os cálculos dos parâmetros  $P_{c_{max}}$ ,  $\Delta P_{eff}$  e  $\frac{\Delta G_{ads}}{K_B T}$  e também atendiam às seguintes condições do Índice de Estabilidade:

- Fração volumétrica de partículas consideravelmente alta na suspensão antes da espumação, pois a equação de  $P_{c_{max}}$  assume que existe algum tipo de estrutura formada pelas partículas no filme entre as bolhas. Assumiu-se que condição é atingida quando a fração volumétrica de partículas é maior do que 10% [166].
- Distribuição estreita de tamanho de partículas, devido a dependência de  $P_{c_{max}}$  com o tamanho destas ( $R_p$ , ver Eq. 4.71)..

Assim, uma nova forma de analisar a capacidade de espumação de um sistema é proposta pelo "Mapa de Processamento", o qual apresenta o Índice de Estabilidade (Eq. 6.5) e o inverso da viscosidade da suspensão antes da espumação ( $1/\eta$ ) nos eixos Y e X, respectivamente. Para construir este mapa, todas as variáveis da equação do Índice de Estabilidade e a viscosidade da suspensão devem ser conhecidas. Apenas alguns estudos da literatura mediram ou estimaram todos estes parâmetros [167,156,132]. A Figura 54 apresenta o mapa de processamento construído utilizando dados calculados (Índice de Estabilidade) e experimentais ( $1/\eta$ ) encontrados na literatura relacionados a sistemas contendo partículas cerâmicas ou poliméricas. A fração volumétrica de ar incorporada, [P (%)], de cada sistema está indicada próxima de cada ponto.

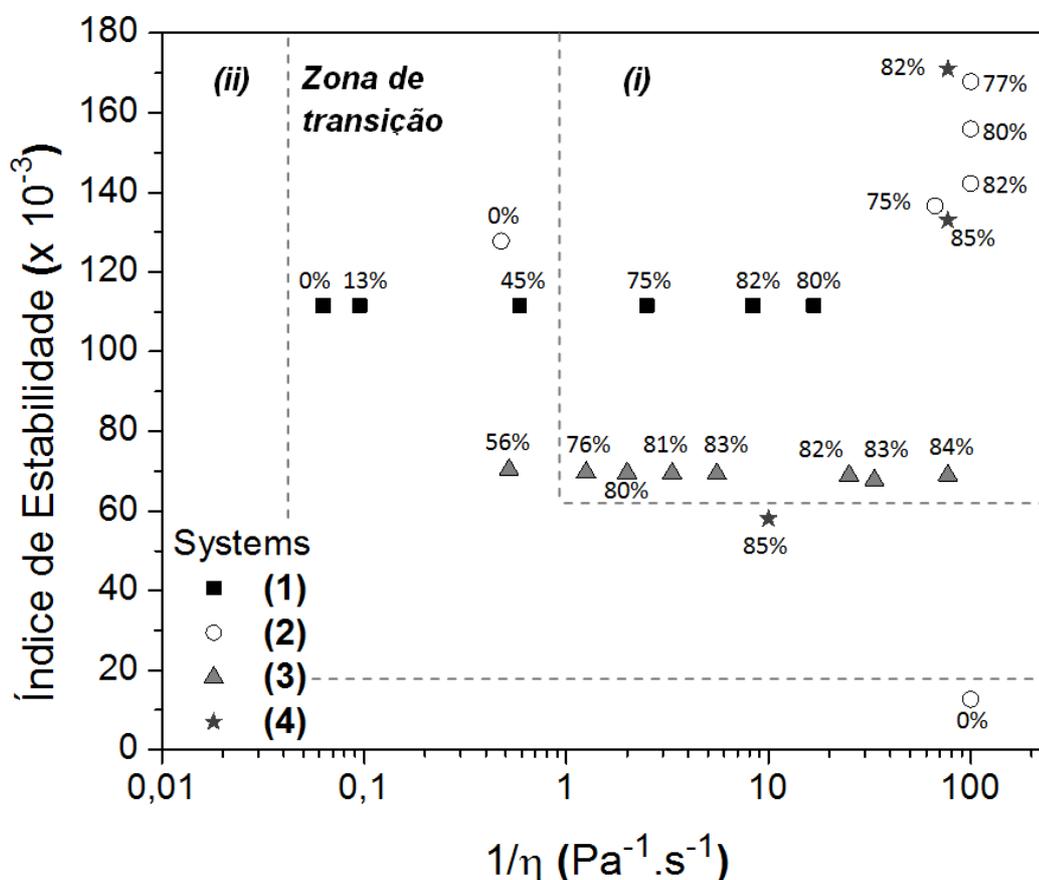


Figura 54: Mapa de processamento de espumas estabilizadas com partículas preparadas por agitação mecânica. As linhas tracejadas delineam as regiões (i), (ii) e a “zona de transição”. O ponto do sistema 4 de menor Índice de Estabilidade contido na zona de transição, pois apresentou coalescimento de bolhas (um indício de baixa estabilidade) embora o valor de  $P$  associado a ele foi elevado (85%). Dados extraídos de [173,134,135,159,203].

A Figura 54 é a primeira tentativa de gerar uma ferramenta genérica que poderia ser utilizada para identificar a possibilidade de uma suspensão resultar, ou não, em espumas estáveis e com elevada espumabilidade. O mapa também é uma forma prática de visualizar um cenário geral para espumas estabilizadas com partículas, pois apresenta informações de sistemas bastante distintos contendo partículas poliméricas em diferentes concentrações (1), partículas

cerâmicas (2), a influência da alteração da força iônica do meio (3) e alumina com diferentes moléculas hidrofobizadoras (4).

Como observado, a Figura 54 apresenta regiões onde a espumabilidade/estabilidade está assegurada (indicada por i) e outras onde é praticamente impossível obtê-la (indicada por ii) quando a espuma é preparada por *agitação mecânica*. Entre estas duas regiões está a zona de transição, cuja posição depende do tipo de partícula e do mecanismo atuante que eleva a viscosidade. Ao se deslocar da região (i) para (ii), vê-se que os valores de P (1,2 e 3) e do índice de estabilidade (sistemas 2 e 4) decrescem. Estes exemplos serão discutidos mais detalhadamente a seguir.

A grande vantagem de um mapa de processamento é a possibilidade de focar no desenvolvimento de espumas que estejam localizadas em uma região adequada (i). Para tanto, é preciso conhecer as propriedades físicas necessárias para calcular o Índice de Estabilidade e a viscosidade da suspensão deve ser medida e controlada. Assim, é possível projetar suspensões que, a priori, devam apresentar propriedades físicas e reológicas adequadas, o que pode minimizar as chances de falha na produção de espumas.

#### **6.6.2.1 Espumas Contendo Partículas Poliméricas (Sistema 1)**

Espumas contendo partículas de Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) foram analisadas baseadas nos dados de Wong et al [172], os quais produziram espumas adicionando 9%vol de álcool em suspensões aquosas. Neste caso, o ângulo de molhamento das partículas ( $\theta$ ) e a tensão interfacial líquido-gás ( $\gamma$ ) foram fixadas em  $62^\circ$  e 42mN/m, respectivamente, sendo o único parâmetro investigado a fração volumétrica de partículas de PVDF de  $0,25\mu\text{m}$ .

A Figura 54 indica que os valores de P foram bastante reduzidos para este sistema quando a viscosidade ( $\eta$ ) elevou-se acima de valores críticos. É preciso salientar que as espumas preparadas por Wong et al foram geradas por agitação mecânica, uma técnica que requer baixa viscosidade para incorporação de gás. Portanto, as variações na viscosidade da suspensão

estão relacionadas apenas ao aumento na concentração volumétrica de partículas, a qual elevou-se de 6%vol à 35%vol.

Além disso, observa-se que os valores calculados para o Índice de Estabilidade permaneceram constantes ( $\sim 115 \times 10^3$ ) para todas as espumas de PVDF, o que indica que todas as suspensões poderiam gerar espumas estáveis. No entanto, os valores da viscosidade foram muito elevados para as suspensões que continham alta fração volumétrica de partículas (pontos contidos na zona de transição), o que impediu a incorporação de ar. Para esclarecer este fenômeno, seria interessante a geração de espumas a partir de suspensões de alta viscosidade ( $1/\eta < 1\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) e analisar seus valores de espumabilidade/estabilidade. Neste caso, a incorporação de gás deveria ser de forma forçada. Como exemplo, borbulhando ar pressurizado na suspensão.

Os resultados na Figura 54 também evidenciam a importância da metodologia usada para a incorporação de gás. Caso haja uma variável reológica impedindo esta incorporação (a viscosidade, neste caso) o valor do Índice de Estabilidade não será determinante. No entanto, com propriedades reológicas favoráveis ou alterando-se o método de incorporação de gás (ar pressurizado ou por meio de reações químicas, por exemplo), o Índice de Estabilidade pode definir o comportamento da espuma.

#### **6.6.2.2 Espumas Contendo Partículas Cerâmicas (Sistema 2)**

O Índice de Estabilidade também foi calculado para espumas cerâmicas produzidas com a adição de diferentes quantidades de ácido valérico à suspensão de alumina contendo 35%vol de partículas de tamanho 200nm [132,133]. Os resultados estão apresentados na Figura 54 conjuntamente com os dados da viscosidade das suspensões antes da espumação.

Neste caso, o ácido valérico adsorve na superfície das partículas de alumina e reduz seu caráter hidrofílico. Portanto, elas se tornam parcialmente molháveis pela água devido ao aumento do valor de  $\theta$ , o que permite a adsorção das partículas na interface ar-água e aumenta a capacidade de geração de espuma. Além disso, a viscosidade da suspensão eleva-se com o aumento da concentração de ácido valérico.

A Figura 54 revela dois aspectos interessantes para este sistema: com concentrações de 1mmol/L (ponto de menor viscosidade) e 50mmol/L (ponto de maior viscosidade) de ácido valérico não foi possível obter espumas (pontos com  $P=0\%$ , localizados na zona de transição e na região ii). Por outro lado, os sistemas com concentrações levemente superiores à 1mmol/L resultaram em elevados valores de  $P$  (75-82%). No caso do sistema de 1mmol/L (ponto de menor viscosidade), o valor do Índice de Estabilidade deste sistema foi aproximadamente 10 vezes menor do que em outros, o que explica a impossibilidade de geração de espuma. Enquanto isso, o sistema de 50mmol/L (ponto de maior viscosidade:  $1/\eta \sim 0.4 \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), apresentou um elevado Índice de Estabilidade mas, não houve geração de espuma ( $P=0\%$ ). Este último fato pode ser explicado pela elevada viscosidade da suspensão, pois a incorporação do gás foi realizada por agitação mecânica, o que é muito dificultado caso a viscosidade da suspensão esteja muito elevada. Caso a incorporação de gás neste sistema tivesse sido realizada por meio de outro método tal como borbulhamento forçado, a espumabilidade da espuma teria sido adequada. Esta última análise é análoga ao sistema de espumas de PVFD, discutido anteriormente.

#### **6.6.2.3 Espumas de Alumina com Alteração da Força Iônica (Sistema 3)**

A Figura 54 também apresenta o Índice de Estabilidade e os valores de viscosidade para espumas de alumina (200nm) estabilizadas com ácido propiônico e modificadas pela adição de NaCl [135]. A concentração de ácido propiônico permaneceu inalterada em 176mmol/L.

Para realizar os cálculos, os valores do ângulo de molhamento foram retirados do trabalho de Megias–Algacil et al [203] e este permaneceu fixo em aproximadamente  $42^\circ$ , assumindo-se que a concentração de NaCl teve pouco ou nenhum efeito sobre este valor. Além disso, os valores dos parâmetros  $f$  e  $z$  foram considerados 0,9 e 0,405 [204], respectivamente.

Da mesma forma que ocorreu com as espumas de PVDF e alumina estabilizada com ácido valérico, o Índice de Estabilidade por si só não pode

explicar a razão da diminuição dos valores de  $P$  à medida que a concentração de NaCl aumenta. Uma vez que o valor do Índice permaneceu na mesma faixa para todos os pontos do sistema, a viscosidade da suspensão pode ter sido a causa dos valores decrescentes de  $P$ . Esta hipótese é confirmada pela Figura 54, a qual mostra claramente que quando a viscosidade da suspensão eleva-se para valores acima de 0,8 Pa.s ( $1/\eta = 1,25 \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), os valores de  $P$  caem.

Comparando-se os efeitos da elevação da viscosidade da suspensão por meio do aumento da molécula hidrofobizadora (como o ácido valeárico no Sistema 2) e por meio da adição de eletrólito, é possível concluir que as espumas produzidas com a adição de NaCl resultaram em valores de  $P$  superiores (fixada a mesma viscosidade) na faixa de alta viscosidade ( $1/\eta < 2 \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Este fato pode ser ilustrado ao observar que a suspensão contendo NaCl com viscosidade de aproximadamente 2 Pa.s pode gerar uma espuma com  $P=56\%$ . Por outro lado, a suspensão produzida pelo aumento da concentração de ácido valeárico (Sistema 2) não conseguiu gerar espuma ( $P=0\%$ ) embora a viscosidade da suspensão fosse a mesma (2Pa.s). Esta análise revela um desacoplamento entre o Índice de Estabilidade e a viscosidade, pois o Sistema 3 (NaCl) apresentou um valor para o Índice de  $70 \times 10^3$  enquanto que para o Sistema 2 (ác. valeárico) o valor foi superior,  $128 \times 10^3$ , mostrando que a forma com que a viscosidade é aumentada é importante ou que, talvez, outro parâmetro reológico pode ser mais adequado para definir um limite para a incorporação de gás durante a fabricação de espumas por agitação mecânica. Por exemplo, o ácido valeárico reduz a repulsão entre as partículas de alumina por um efeito hidrofóbico [205], causando gelificação intensa do sistema. No entanto, o aumento da força iônica não leva a um efeito tão pronunciado (esta afirmação é apenas uma hipótese, pois medidas de  $G'$  e  $G''$  teriam que ser realizadas para confirmação, ou ao menos a comparação da curva inteira de viscosidade-taxa de cisalhamento). A gelificação intensa geralmente ocorre porque as pequenas cadeias de ácidos carboxílicos causam uma redução dramática do potencial zeta, o que permite que a atração entre as partículas ocorra.

Ainda assim, o limite para a viscosidade acima do qual os valores de  $P$  começam a diminuir não é tão distinto para os dois sistemas (2 e 3), pois enquanto para a adição de NaCl este limite encontra-se em torno de 0,8 Pa.s ( $1/\eta = 1.25 \text{ Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), para a adição de ácido valérico ele é próximo de 0,3 Pa.s ( $1/\eta \sim 3\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [133]. E esta é a razão pela qual os pontos destes sistemas associados a estes valores localizam-se na zona de transição na Figura 54. Ainda é possível observar que o valor de 0,5 Pa.s foi o limite para o valor máximo da viscosidade da suspensão do Sistema 1 (PVDF).

#### **6.6.2.4 Espumas de Alumina com Diferentes Modificadores (Sistema 4)**

Gonzembach et al [134] avaliou o efeito de vários modificadores superficiais (ácido propiônico, ácido valérico e o ácido enântico) na produção de espumas a partir de suspensões de alumina (35%vol), com tamanho de partícula de 200nm. O Índice de Estabilidade para estes sistemas foi calculado e está apresentado na Figura 54 conjuntamente com os respectivos valores de viscosidade destes sistemas.

Com base nos valores de  $P$  mostrados na Figura 54 seria possível argumentar que as espumas produzidas seriam todas quase equivalentes. Entretanto, Gonzembach et al [134] também avaliaram a estabilidade de longo prazo dos sistemas medindo o tamanho de bolha médio ao longo do tempo (normalizado pelo tamanho inicial de bolhas). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 55.

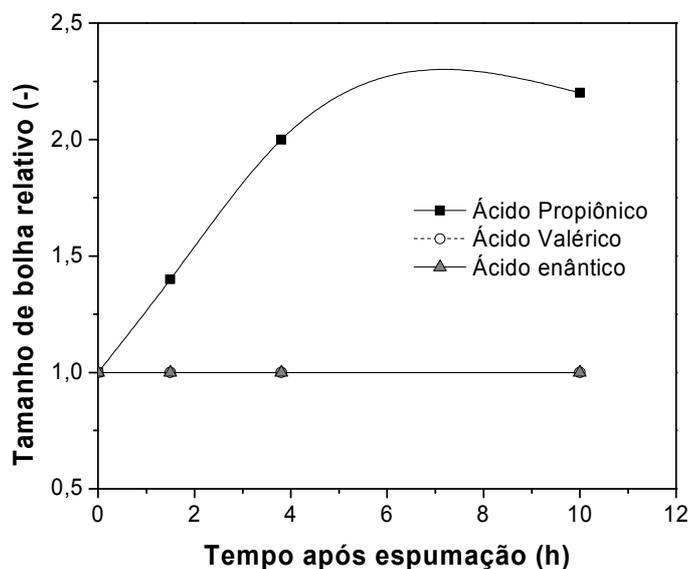


Figura 55: Tamanho de bolha relativo em função do tempo (horas) para espumas contendo os três modificadores superficiais [134]. As linhas servem apenas como guias.

Após 10 horas o tamanho de bolha médio de espumas de ácido valérico e enântico se mantiveram inalterados (tamanho relativo igual a um). Por outro lado, a espuma contendo ácido propiônico apresentou coalescimento, pois o tamanho de bolha mais que dobrou.

Os resultados destes sistemas estão apresentados na Figura 54, sendo que o ponto de maior Índice de Estabilidade (contido na região i) representa o sistema de ácido enântico. O ponto com valor intermediário do Índice (também localizado na região i) representa a espuma que contém ácido valérico e aquele com menor valor do Índice representa a espuma de ácido propiônico (zona de transição). É possível notar que os valores de viscosidade para as espumas de ácidos enântico e valérico foram próximos, no entanto o sistema de ácido propiônico apresentou viscosidade mais elevada.

O Índice de Estabilidade associado aos sistemas de alumina modificada com ácido valérico e enântico foi muito maior que a espuma feita com ácido propiônico. Esta diferença na estabilidade deve ser decorrente dos altos ângulos de molhabilidade da alumina com os ácidos valérico e enântico, o que

pode estar relacionado à estabilidade de longo-prazo dos sistemas e, portanto, poderia explicar o coalescimento ocorrido do sistema alumina-ácido propiônico, apresentado na Figura 55. Sendo assim, deve existir um limite inferior para o Índice de Estabilidade necessário para manter uma espuma estável ao longo do tempo, isto é, impedir o coalescimento de bolhas. Como mostrado na legenda da Figura 54, a primeira linha horizontal da zona de transição foi sugerida baseada neste sistema de ácido propiônico devido a falta de estabilidade ao longo do tempo.

Outra importante constatação é que o coalescimento das bolhas ocorreu no sistema de ácido propiônico embora a sua viscosidade fosse dez vezes superior aos outros dois tipos de espuma, o que indica que para espumas estabilizadas com partículas, a viscosidade pode não ser um parâmetro cineticamente importante como é em espumas estabilizadas com surfactantes [204], onde a viscosidade age como um elemento estabilizante ao reduzir as taxas de drenagem e coalescência.

Além disso, a correlação entre  $\theta$  e  $R_p$  é de grande importância para prever a estabilidade da espuma com partículas, como visto na Figura 56, quando  $\theta$  é elevado de  $53^\circ$  para  $70^\circ$  deveria ocorrer um pequeno efeito em espumas de alumina cujo tamanho fosse 200nm, no entanto, para partículas maiores (3 a  $7\mu\text{m}$ ), o efeito da elevação de  $\theta$  deveria ser muito mais pronunciado.

A Figura 56 mostra que para partículas de  $5\mu\text{m}$ , o aumento de  $\theta$  de  $50^\circ$  para  $70^\circ$  permite a presença de bolhas de  $50\mu\text{m}$  na espuma (pois para  $\theta=50^\circ$  o Índice de Estabilidade é zero), o que significa um papel mais ativo do ângulo de molhamento, se comparado à partículas de menor tamanho. No caso da geração de espumas que contenham partículas com uma larga distribuição de tamanhos e, portanto, com a possibilidade de presença de partículas grandes, os resultados da Figura 56 indicam que aumentar  $\theta$  próximo à faixa  $70\text{-}80^\circ$  pode ser vital para a produção destes sistemas (caso contrário, as partículas grandes podem agir como elementos desestabilizantes na espuma).

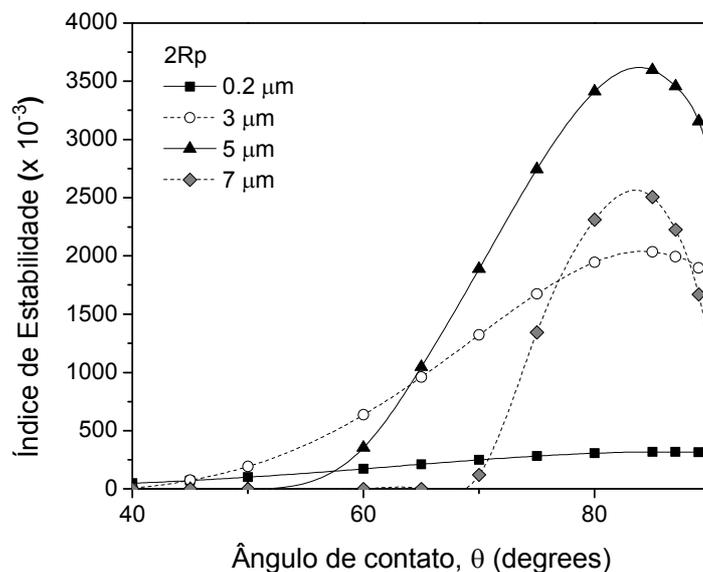


Figura 56: Índice de estabilidade em função de  $\theta$  e do tamanho de partícula. Para os calculos, utilizaram-se os seguintes valores:  $f = 0.9$ ,  $z = 0.405$ ,  $\gamma = 0.06\text{N/m}$ ,  $2R_B = 50\mu\text{m}$ .

### 6.6.3 Conclusões dos Mapas de Processamento de Espumas

O Índice de Estabilidade, derivado na seção 6.6.1 (Eq. 6.5), possui o potencial de ser uma forma indicativa para comparar diferentes tipos de espumas estabilizadas com partículas. O modelo expande o entendimento científico com relação a estes sistemas, especialmente devido aos modelos anteriores [140,143,204] não terem incorporado um número maior de variáveis em uma única equação.

Algumas das conclusões e insights gerados mais importantes são apresentadas a seguir:

- A suposição precipitada que uma elevada viscosidade da suspensão inibe a geração de espumas que contém partículas deve ser reavaliada, pois isto é válido apenas quando o método de produção da espuma é a agitação mecânica. Mesmo assim, alguns resultados mostram que a

limite máximo de viscosidade pode não ser a melhor forma de compreender este fenômeno, pois outras variáveis reológicas (como  $G'$  e  $G''$ ) podem ser importantes também. No entanto, outras investigações são necessárias para elucidar este aspecto, visto ser este fato a possível causa da incerteza na posição do limite máximo de viscosidade no mapa de processamento (Figura 54).

- O modelo apresentado neste trabalho estimula a geração de insights sobre as tendências de processamento para esta área. Por exemplo, os cálculos mostraram que o ângulo de molhamento o parâmetro mais importante para o controle da espumabilidade/estabilidade do sistema. Além disso, a influência do ângulo de molhamento é mais forte para partículas maiores (vide Figura 56). Ainda, o Índice de Estabilidade foi capaz de explicar a estabilidade de longo-prazo de espumas geradas com diferentes modificadores (sistema 4), pois um baixo valor do índice refletiu-se no coalescimento de bolhas ao longo do tempo (embora a espumabilidade do sistema tenha sido adequada).
- Embora vários resultados na literatura apontem para a validade do modelo proposto neste trabalho, ainda existem limitações, tais como o máximo tamanho de partícula ou a influência da densidade da partícula e do fluido que ainda requerem investigações para aprimorar a capacidade de previsão do Índice de Estabilidade.
- O Mapa de Processamento aparenta ser capaz de esclarecer o processamento de espumas por meio da definição da possibilidade, ou não, destas serem estáveis. Esta ferramenta permite a visualização simultânea de uma grande quantidade de informações dos sistemas, incluindo suas propriedades físicas (Índice de Estabilidade e viscosidade) e as propriedades finais ( $P$ , por exemplo). No entanto, a limitação encontrada é que as conclusões tiradas do mapa são distintas para cada método de processamento, pois cada um resultará em diferentes posições para a zona de transição. Ainda assim, é possível afirmar que esta ferramenta é um avanço significativo para o entendimento e controle de sistemas de espumas.

## 7. CONCLUSÕES FINAIS DO TRABALHO

O presente trabalho buscou avançar a compreensão científica no assunto de espumas cerâmicas refratárias por meio de estudos teóricos que focaram nas duas principais relações presentes na engenharia de microestruturas: Primeiro, aquela entre as características físico-químicas e morfológicas da microestrutura com as propriedades requeridas pela aplicação e segundo, na relação do processamento com o tipo de microestrutura obtida.

Este trabalho procurou elucidar a influência da microestrutura porosa em três propriedades relevantes para isolantes térmicos refratários: a condutividade térmica, a resistência mecânica e a estabilidade térmica da microestrutura porosa. Por meio de análises teóricas foi possível constatar que existe uma faixa ideal de tamanho de poros que resulta nos menores valores possíveis de condutividade térmica, para uma temperatura e porosidade fixas. Este conhecimento é muito relevante para o design de isolantes, pois revelou que tanto poros grandes ( $D_p > 1000 \mu\text{m}$ ) quanto nanoporos ( $D_p < 0,1 \mu\text{m}$ ) são deletérios para a condutividade térmica, causando sua elevação. Estes efeitos se tornam mais pronunciados quanto maior forem as temperaturas envolvidas na aplicação.

O trabalho também investigou a possibilidade de se construir mapas de índices de mérito para microestruturas porosas isolantes. Estes mapas levam em consideração a resistência à compressão específica e o inverso da condutividade térmica. Por meio destes dois parâmetros é possível distinguir e quantificar a eficiência termomecânica de diferentes microestruturas isolantes. Adicionalmente, com o uso destes mapas, foi possível comparar microestruturas de produtos comerciais com as microestruturas previstas pelos modelos de resistência mecânica e condutividade térmica. Dessa forma, notou-se que os isolantes refratários presentes no mercado atual não conseguem proporcionar um balanço adequado entre estas duas propriedades, resultando em materiais muito resistentes mas de alta condutividade térmica, ou o contrário. Os mapas desenvolvidos indicaram que é possível a existência de

microestruturas porosas balanceadas, isto é, que combinem alta resistência mecânica e baixa condutividade térmica, por meio do controle do tamanho de poros do material. Os cálculos apontam para microestruturas com porosidade de 80% e poros de tamanho menores do que 20 $\mu\text{m}$  como sendo sistemas com um excelente balanço de propriedades capazes de superar facilmente os melhores produtos encontrados no mercado atualmente.

Além das características termomecânicas de microestruturas de isolantes porosos, também foi analisada a estabilidade térmica de uma microestrutura porosa cerâmica submetida a elevadas temperaturas e, portanto, susceptível a ser continuamente densificada. Observou-se que o tamanho do poro contido na microestrutura e a natureza físico-química da matriz sólida definem quanto tempo seria necessário para o completo desaparecimento de um poro, devido ao transporte de massa. Quanto menor o tamanho do poro e maior a difusividade dos contornos de grão da matriz sólida, menor o tempo de sinterização (desaparecimento) do poro. Este efeito possui implicações importantíssimas para isolantes térmicos refratários, pois os poros contidos na microestrutura devem ser dimensionalmente estáveis durante toda a vida útil do produto. No entanto, notou-se que este requisito é incompatível com a faixa de tamanho de poros para obter menor condutividade térmica efetiva, a qual é constituída por poros micrométricos que seriam eliminados rapidamente durante o uso em temperaturas elevadas. Para contornar este dilema, este trabalho sugeriu duas possibilidades teóricas: primeiro, a redução da difusividade dos contornos de grão (no caso da alumina, isto pode ser atingido por meio da adição de íons de  $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$ ); segundo, promovendo crescimento de grão da matriz do material [no caso da alumina, isto pode ser atingido por meio da adição de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )].

É evidente que a maior contribuição deste trabalho deu-se no entendimento da relação processamento-microestrutura. Foi possível realizar a derivação de dois modelos teóricos: o primeiro relaciona-se à definição do limite geométrico crítico para um sistema de espumas estabilizadas com partículas e o segundo, associado com a previsão da estabilidade e espumabilidade de sistemas que

contém partículas. Ambos os modelos foram comparados com resultados apresentados na literatura e encontraram satisfatório nível de validação.

O modelo de geometria crítica mostrou que nenhum método de processamento de espumas contendo partículas é capaz de superar o limite inferior para tamanho de bolhas ( $2R_{B\text{crit}}$ ) e, além disso, permitiu a criação de uma nova metodologia para comparar estes diferentes processos, visando o potencial de se obter os menores poros possíveis. Este argumento foi primeiramente motivado pelas análises realizadas quanto ao tamanho de poros ideal na microestrutura de espumas refratárias isolantes, pois foi necessário compreender os conceitos geométricos do processamento destas espumas no estado líquido para poder propor rotas ou selecionar processos de obtenção do tamanho de poro (e porosidade) desejados.

O segundo modelo, o mapa de processamento contendo o Índice de Estabilidade, que é uma ferramenta muito importante para compreender a “outra face” do processamento de espumas, isto é, a sua capacidade intrínseca de espumar e manter-se estável pelo tempo necessário. Estas características não são definidas apenas pela geometria do sistema (tamanho de partícula, etc), mas também pelas informações físico-químicas (molhabilidade, tensão superficial, etc). O modelo obtido mostrou que ao se controlar algumas propriedades específicas é possível gerar sistemas com alta estabilidade/espumabilidade. Estas hipóteses precisaram ser corroboradas por informações de diversos sistemas de espumas contendo partículas presentes na literatura, os quais geraram o Mapa de Processamento de espumas contendo partículas e produzidas por agitação mecânica. Uma das principais conclusões deste modelo foi a definição de valores críticos para o Índice de Estabilidade, abaixo do qual os sistemas perdem sua capacidade de espumar e de estabilização. Este limite foi apontado como aproximadamente  $60 \times 10^3$ . Além disso, o modelo destaca a relevância de parâmetros reológicos na espumabilidade destes sistemas, mostrando que a viscosidade controla, em grande parte, a capacidade de incorporar gás a uma suspensão. Este fato implica que o método de incorporação de gás irá definir a posição da “zona de transição” do mapa,.

Por meio do uso desses dois modelos de processamento de espumas contendo partículas torna-se possível realizar o projeto de microestruturas porosas, isto é, estimar *a priori* se determinado sistema (definido pelo tamanho de partícula presente, bem como pelas características almejadas, como a fração volumétrica de gás e tamanho médio de bolha) será adequado e estável, espumará bastante e, até mesmo, o tamanho de poros médio que poderá estar presente após o processamento. Esta análise pode ser considerada uma contribuição importante para o estudo de materiais porosos, pois pode acelerar o desenvolvimento de tecnologias nesta área.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros geradas pelas avaliações desta dissertação são as seguintes:

- Aprimoramento do modelo de geometria crítica proposto, por meio da utilização de equações mais precisas para  $n_p$  e  $e_f$ . No caso de  $n_p$  seria muito interessante uma equação de “distribuição de pixels (*pixelation*)” que levasse em consideração a distribuição de tamanho de partículas. Os cálculos de  $e_f$  podem ser realizados por teorias mais precisas, no entanto mais complexas, as quais podem gerar, além da distância média, a distribuição de distância entre bolhas em função da fração volumétrica e da distribuição de tamanhos de bolhas. Esta curva poderia então ser comparada à curva de distribuição de partículas, para averiguar a compatibilidade entre elas.
- As equações de resistência à compressão usadas neste trabalho não podem ser consideradas satisfatórias, pois não possuem a capacidade de incorporar nos cálculos muitas das variáveis importantes de microestruturas porosas (por exemplo, a distribuição de tamanho de poros). Devido a isso, este assunto requer avaliações mais precisas para selecionar métodos matemáticos mais adequados ou a própria derivação de uma nova metodologia matemática nesta direção.
- Avaliação experimental de  $Nb_2O_5$ , Y e Zr como estabilizadores microestruturais de poros pequenos em elevadas temperaturas.
- Teste experimental do modelo de geometria crítica pela verificação da validade da relação  $\frac{2R_B}{2R_{B\text{ crit}}}$  para outros tamanhos de partícula dentro de um mesmo processo.
- Definição e avaliação da eficiência do sistema de cura de espumas a ser realizado comparando-se o tamanho de bolha líquido (após espumação) com o tamanho de bolha pós-cura. Dentro deste contexto vale destacar que poderia ser adequado a utilização de um parâmetro que levasse em consideração o tempo de estabilidade de bolhas (definido pela variação

percentual do tamanho de bolha líquido) e o tempo de cura do sistema, por exemplo, a relação entre eles.

- Criação de um sistema ótico integrado ao processo de espumação para avaliar o tamanho de bolha líquido in situ. Este tipo de sistema pode aumentar a rapidez do desenvolvimento de espumas, pois avaliações in situ aumentam a eficácia do feedback entre estrutura, propriedades e processamento de sistemas complexos.
- Desenvolvimento de poros monocristalinos, cujo tempo de sinterização seja muito elevado e que não necessitem de outros elementos químicos estabilizantes.
- Aplicação dos conceitos do Índice de Estabilidade em outros sistemas de espumas que contenham partículas como, por exemplo, Slag Foaming.
- Aprimorar a complexidade do Índice de Estabilidade de espumas, permitindo a análise de um maior número de variáveis como, por exemplo, a densidade das partículas e do fluido, bem como o formato das partículas. Além disso, acredita-se que a principal variável a ser adicionada ao modelo seria a capacidade de deslocamento relativo na direção paralela à superfície das bolhas, uma vez que este parâmetro pode ser a chave para a compreensão do fenômeno de coalescência neste sistema, como apontado por Gosh [207] em espumas aquosas.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KERR, R. A. **Science**, 2010. 780.
2. CRANE, H.; KINDERMAN, E.; MALHOTRA, R. **A Cubic Mile of Oil: Realities and Options for Averting the Looming Global Energy Crisis**. 1a Ed. ed. Oxford: Oxford University Press, 2010. 233-261 p.
3. E. WORRELL, C. G. **Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for Petroleum Refineries: An Energy Star Guide for Energy and Plant Managers**. Lawrence Berkeley National Laboratory - Environmental Energy Technologies Division. [S.I.]. 2005.
4. Energetics Inc. **Energy Loss Reduction and Recovery in Industrial Energy Systems**. U.S. Department of Energy: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. [S.I.]. 2004.
5. ASHBY, M. F. **Materials Selection in Mechanical Design**. 3a Ed. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005. 512 p.
6. CENGEL, Y. A. **Heat Transfer: A Practical Approach**. 2a Edição. ed. [S.I.]: Mcgraw-Hill, 2002.
7. LOA, Y. W.; WEIA, W. C. J.; HSUEHA, C. H. Low thermal conductivity of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foams for SOFC insulation. **Materials Chemistry and Physics**, 129, 2011. 326-330.
8. LE HUEC, J. C. et al. Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress. **Biomaterials**, 1995. 113-118.
9. HASHIMOTO, S. et al. Synthesis and mechanical properties of porous alumina from anisotropic alumina particles. **Journal of the European Ceramic Society**, 30, 2010. 635–639.
10. ASHBY, M. F.; GIBSON, L. J. **Cellular Solids: Structure and Properties**. 2a Edição. ed. [S.I.]: Cambridge University Press, 1999.
11. 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%. **J. Am. Ceram. Soc.**, 79, 1996. 1366.
12. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd Edição. ed. New York: John Wiley & Sons, 1975. 612-634 p.
  13. TRITT, T. **Thermal conductivity: theory, properties, and applications**. 1a Ed. ed. New York: Kluwer Academic, 2004. 93-102 p.
  14. J. F. SHACKELFORD, W. A. **CRC materials science and engineering handbook**. 3a Ed. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. Tabela 357 p.
  15. SCHLEGEL, E.; HÄUBLER, K.; SEIFERT, H. **Interceram**, 56, 2007. 336.
  16. MUNRO, M. Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina. **Journal of The American Ceramic Society**, 80, 1997. 1919-1928.
  17. GARSEL, D. V. et al. New insulating raw material for high temperature applications. **Refractories Engineer**, 1999. 29-35.
  18. CLYNE, T. et al. Porous materials for thermal management under extreme conditions. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, 354, 2006. 125.
  19. PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8a Ed. ed. [S.I.]: McGraw Hill, 2007. 2-325 p.
  20. LITOVSKY, E. et al. Effect of grain thermal expansion mismatch on thermal conductivity of porous ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, 82, 1999. 994.
  21. ZHANG, H.; HE, X.; HE, F. **Journal of Alloys and Compounds**, 469, 2009. 366.
  22. SIEGEL, R.; HOWELL, J. R. **Thermal radiation heat transfer Vol. III: Radiative transfer with absorbing, emitting and scattering media**. 1a Ed. ed. Washington D.C.: NASA, 1973. 241-264 p.
  23. MODEST, M. F. **Radiative Heat Transfer**. 2nd Ed. ed. [S.I.]: Academic Press, 2003. 61 - 196 p.
  24. COLISHAW, P. G.; EVANS, J. R. G. **J. Mat. Sc.**, 29, 1994. 486.

25. KAVIANY, M. **Principles of Heat Transfer in Porous Media**. 2nd Ed. ed. [S.I.]: Springer-Verlag, 1991. 259-360 p.
26. BOGATYREVA, N.; BARTLOVA, M.; AUBRECHT, V. Mean absorption coefficients of air plasmas. **J. Phys.: Conf. Ser.**, 275, 2011. 1-10.
27. VAN DE HULST, H. C. **Light Scattering by small particles**. New York: Dover Publications Inc., 1981. 383-390 p.
28. Disponivel em: <<http://www.lyyn.com/scattering> >. Acesso em: Abril 2011.
29. BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. 2nd Ed. ed. Philadelphia: IOP, 1997. 553-580 p.
30. SHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. 1a Ed. ed. New York: John Wiley, 2005. 313-359 p.
31. NAIT-ALI, B. et al. Thermal conductivity of highly porous zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 2006. 3567–3574.
32. ÖSCHNER, A.; MURCH, G. E.; LEMOS, M. J. S. D. **Cellular and Porous Materials: Thermal Properties Simulation and Prediction**. [S.I.]: Wiley-VCH, 2008.
33. CERNUSCHIA, F. et al. Modelling of thermal conductivity of porous materials: application to thick thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, 2004. 2657–2667.
34. WANG, B.-X.; ZHOU, L.-P.; PENG, X.-F. A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 46. 2665–2672.
35. POLLACK, G. Kapitza Resistance. **REVIEWS OF MODERN PHYSICS**, 1969. 48-81.
36. EVERY, A. G. et al. The Effect of Particle Size on The Thermal Conductivity of ZnS/Diamond Composites. **Acta metall mater**, 1992. 123-129.

37. NAN, C. et al. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance. **J. Appl. Phys.**, 1997. 6692.
38. GASCH, M.; JOHNSON, S.; MARSCHALL, J. Thermal Conductivity Characterization of Hafnium Diboride-Based Ultra-High-Temperature Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, 2008. 1423-1432.
39. PLACIDO, E.; ARDUINI-SCHUSTER, M. C.; KUHN, J. Thermal properties predictive model for insulating foams. **Infrared Physics & Technology**, 46, 2005. 219–231.
40. ÖCHSNER, A.; MURCH, G. E. **Heat Transfer in Multi-Phase Materials**. [S.l.]: Springer-Verlag, 2011.
41. WANG, J. et al. A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2006. 3075–3083.
42. KIM, Y. et al. Engineering porosity in silicon carbide ceramics. **J. Mater. Sci.**, 2010. 2808–2815.
43. CARSON, J. K. et al. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2005. 2150–2158.
44. WANG, J. et al. A new structural model of effective thermal conductivity for heterogeneous materials with co-continuous phases. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2008. 2389–2397.
45. WANG, J. F. et al. Application of a co-continuous composite model of effective thermal conductivity to ice–air systems. **International Journal of Refrigeration**, 2009. 556–561.
46. NAIT-ALI, B. et al. Thermal conductivity of highly porous zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, 2006. 3567–3574.
47. LEE, O. et al. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2002. 287–292.
48. CHIEW, Y.; GLANDT, E. D. Simultaneous Conduction and Radiation in

- Porous and Composite Materials: Effective Thermal Conductivity. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 1983. 276-282.
49. GUMEN, V.; A., A. H.; MAQSOOD, A. **J. Mat. Engineering and Performance**, 10, 2001. 475.
  50. ZHANG, B. et al. **J. Mater. Sci. Technol.**, 23, 2007. 860.
  51. **BNZ**, 2011. Disponivel em: [http://www.bnzmaterias.com/insulating\\_fire\\_brick.html](http://www.bnzmaterias.com/insulating_fire_brick.html).
  52. 2011. Disponivel em: <http://www.unifrax.com.br/fibra-ceramica.asp>.
  53. 2011. Disponivel em: <http://www.microtherm.uk.com/EXEN/site/index.aspx>.
  54. PAPADOPOULOS, A. M. **Energy and Buildings**, 37, 2004. 77.
  55. MAQSOOD, A. et al. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 33, 2000. 2057.
  56. SCHLEGEL, E.; HÄUBLER, K.; SEIFERT, H. **Interceram**, 56, 2007. 336.
  57. ABDUL-KADER, K.; MORTIMER, M.; YAMAMURO, T. **Granular Fibre-Free Microporous Thermal Insulation Material and Method**. WO 2006/097668 A1, 21 Setembro 2006.
  58. MORTIMER, M.; CAWLEY, A.; MATHEWS, T. **Microporous Thermal Insulation Material**. WO2005/040063-A1, 06 Maio 2005.
  59. LIU, D. Influence of Porosity and Pore Size on the Compressive Strength of Porous Hydroxyapatite Ceramic. **Ceramics International**, 1997. 135-139.
  60. MORGAN, J. S.; WOOD, J. L.; BRADT, R. C. Cell Size Effects in the Strength of Foamed Glass. **Mater. Sci. Eng.**, 1981. 37-42.
  61. COLOMBO, P.; BERNARDO, E.; BIASETTO, L. Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin. **J. Am. Ceram. Soc.**, 2004. 152-154.
  62. SONG, Z.; KISHIMOTO, S. The cell size effect of closed cellular materials fabricated by pulse current assisted hot isostatic pressing on the compressive behavior. **Scripta Materialia**, 54, 2006. 1531-1535.
  63. HUANG, J. S.; GIBSON, L. J. Optimum cell size and density of brittle foams. **J. Mater. Sci. Lett.**, 1993. 602-604.

64. TARIQ, F. et al. Characterization of hierarchical pore structures in ceramics using multiscale tomography. **Acta Materialia**, 2011. 2109–2120.
65. KANG, S. L. **Sintering: densification, grain growth, and microstructure**. 1a Ed. ed. [S.I.]: Butterworth-Heinemann, 2005.
66. EXNER, H. E. **Principles of single phase sintering**. 1a E. ed. Tel Aviv: Freund Publishing House Ltd. , 1979.
67. DJOHARI, H.; MARTÍNEZ-HERRERA, J. I.; DERBY, J. J. Transport mechanisms and densification during sintering : I. Viscous flow versus vacancy diffusion. **Chemical Engineering Science**, 2009. 3799--3809.
68. REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2a Edição. ed. [S.I.]: Wiley, 1995. 210-335 p.
69. RAHAMAN, M. N. **Sintering of Ceramics**. 1a Edição. ed. [S.I.]: CRC Press, 2007.
70. DU, Z. Z.; COCKS, A. C. F. Constitutive models for the sintering of ceramic components - I Material Models. **Acta metall. mater.**, 1992. 1969-1979.
71. HORN, D. S.; MESSING, G. L. Anisotropic grain growth in TiO<sub>2</sub>-doped alumina. **Materials Science and Engineering**, 1995. 169-178.
72. LAU, A. K. T. et al. Effect of Copper Oxide on the Sintering of Alumina Ceramics. **Advanced Materials Research** , 2008. 801-804.
73. ZHAO, J.; HARMER, M. P. Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: I, Matrix Pores. **Journal of the American Ceramic Society**, 1988. 113–120.
74. ZHAO, J.; HARMER, M. P. Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: III, Model Experiments. **Journal of the American Ceramic Society**, 1992. 830–843.
75. HASSOLD, G. N.; CHEN, I.; SROLOVITZ, D. J. Computer Simulation of Final-Stage Sintering: I, Model Kinetics, and Microstructure. **Journal of the American Ceramic Society**, 1990. 2857–2864.

76. HIRATA, Y.; A.HARA; AKSAY, I. A. Thermodynamics of densification of powder compact. **Ceramics International**, 2009. 2667–2674.
77. CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 6z Edição. ed. [S.I.]: Wliey, 2002.
78. WAKAI, F. Modeling and Simulation of Elementary Processes in Ideal Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, 2006. 1471–1484.
79. BRAKKER, K. A. The Surface Evolver and the Stability of Liquid Surfaces. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A** , 1996. 2143-2157.
80. SHIH, W. Y.; SHIH, W.; AKSAY, I. A. Elimination of an isolated pore: Effect of grain size. **J. Mater. Res.**, 1995. 1000-1015.
81. LANGE, F. F. Sinterability of Agglomerated Powders. **ournal of the American Ceramic Society**, 1984. 83–89.
82. FLINN, B. D. et al. Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering. **Journal of the European Ceramic Society** , 2000. 2561-2568.
83. KINGERY, W. D.; FRANÇOIS, B. Sintering of crystalline oxides: I, Interactions between grain boundaries and pores. **Sintering and Related Phenomena**, 1967. 471-498.
84. PAN, J.; CH'NG, H. N.; COCKS, A. C. F. Sintering Kinetics of Large Pores. **Mechanics of Materials**, 2009. 705-721.
85. SPEIGHT, M. V.; BEERE, W. Vacancy Potential and Void Growth on Grain Boundaries. **Metal Science** , 1975. 190–191.
86. GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, 44, 2008. 1-39.
87. KELLETT, B. J.; LANGE, F. F. Thermodynamics of Densification: I, Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium Configurations, Pore Stability, and Shrinkage. **Journal of the American Ceramic Society**, 1989. 725–734.
88. WAKAI, F.; AKATSU, T.; SHINODA, Y. Shrinkage and disappearance of

- a closed pore in the sintering of particle cluster. **Acta Materialia**, 2006. 793–805.
89. SHI, J. L. Solid state sintering of ceramics: pore microstructure models, densification equations and applications. **Journal of Materials Science**, 1999. 3801-3812.
  90. CHEN, P.; CHEN, I. Sintering of Fine Oxide Powders: I, Microstructural Evolution. **Journal of the American Ceramic Society**, 1996. 3129–3141.
  91. COBLE, R. L. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. **Journal of Applied Physics** , 1961. 787 - 792.
  92. ZHAO, J.; HARMER, M. P. Effect of Pore Distribution on Microstructure Development: II, First- and Second-Generation Pores. **Journal of the American Ceramic Society**, 1988. 530–539.
  93. SLAMOVICH, E. B.; LANGE, F. F. Densification of Large Pores: I, Experiments. **Journal of the American Ceramic Society**, 1992. 2498–2508.
  94. SLAMOVICH, E. B.; LANGE, F. F. Densification of Large Pores: II, Driving Potentials and Kinetics. **Journal of the American Ceramic Society**, 1993. 1584–1590.
  95. CHEN, I.; HASSOLD, G. N.; SROLOVITZ, D. J. Computer Simulation of Final-Stage Sintering: II, Influence of Initial Pore Size. **Journal of the American Ceramic Society**, 1990. 2865–2872.
  96. PRABHU, B. et al. Synthesis and characterization of high volume fraction Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powders by high-energy milling. **Materials Science and Engineering A**, 2006. 192–200.
  97. WAKAI, F.; SHINODA, Y.; AKATSU, T. Methods to calculate sintering stress of porous materials in equilibrium. **Acta Materialia**, 2004. 5621–5631.
  98. PAN, J. et al. Densification of Powder Compact Containing Large and Small Pores. **Journal of the American Ceramic Society**, 2009. 1414–

- 1418.
99. RAJ, R. Analysis of the Sintering Pressure. **Journal of the American Ceramic Society**, 1987. C-210–C-211.
  100. EVANS, A.; HSUEH, C. H. Behavior of Large Pores During Sintering and Hot Isostatic Pressing. **Journal of the American Ceramic Society**, 1986. 444–448.
  101. MORREL, R. Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics. Part 2: Data Reviews. Section I: High-Alumina Ceramics , 1987. 255.
  102. PROT, D. et al. Self-diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. IV. Oxygen grain-boundary self-diffusion in undoped and yttria-doped alumina polycrystals. **Philosophical Magazine A**, 1996. 935-949.
  103. CHENG, H. et al. Oxygen grain-boundary transport in polycrystalline alumina using wedge-geometry bilayer samples: Effect of Y-doping. **Acta Materialia**, 2010. 2442–2451.
  104. R.L.COBLE. A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials. **Journal of Applied Physics** , 1963. 1679 - 1682.
  105. PALADINO, A. E.; COBLE, R. L. Effect Of Grain Boundaries on Diffusion-Controlled Processes in Aluminum Oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, 1963. 133–136.
  106. CHO, J. et al. Improved tensile creep properties of yttrium- and lanthanum-doped alumina - A solid solution effect. **Journal of Materials Research**, 2001. 425-429.
  107. CHO, J. et al. Role of segregating dopants on the improved creep resistance of aluminum oxide. **Acta Materialia**, 1999. 4197–4207.
  108. YOSHIDA, H.; HASHIMOTO, S.; YAMAMOTO, T. Dopant effect on grain boundary diffusivity in polycrystalline alumina.
  109. YOSHIDA, H.; IKUHARA, Y.; SAKUMA, T. High-temperature Creep Resistance in Rare-earth-doped, Fine-grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of**

- Materials Research**, 1998. 2597-2601.
110. LESSING, P. A.; R.S.GORDON. Creep of polycrystalline alumina, pure and doped with transition metal impurities. **Journal of Materials Science**, 1977. 2291-2302.
  111. HEUER, A. H. Oxygen and aluminum diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: How much do we really understand? **Journal of the European Ceramic Society**, 2008. 1495–1507.
  112. FIELITZ, P. et al. Al-26 diffusion measurement in 2/1-mullite by means of secondary ion mass spectrometry. **olid State Ionics**, 2006. 493–496.
  113. PALADINO, A. E.; KINGERY, W. D. Aluminum ion diffusion in aluminum oxide. **J. Chem. Phys.**, 1962. 957–962.
  114. NAKAGAWA, T. et al. Yttrium doping effect on oxygen grain boundary diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Acta Materialia**, 2007. 6627–6633.
  115. STUDART, A. R. et al. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **J. Am. Ceram. Soc.**, 2006. 1771–1789.
  116. LYCKFELDTA, O.; FERRREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by 'starch consolidation'. **Journal of the European Ceramic Society**, 1998. 131–140.
  117. SHEPPARD, L. M. POROUS CERAMICS: PROCESSING AND APPLICATIONS. **Ceram.Trans.** , 1992. 3-23.
  118. PUGH, R. J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, 1996. 67-142.
  119. GENNES, P. D.; BROCHARD-WYART, F.; QUERE, D. **Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves**. [S.I.]: Springer, 2004.
  120. KAM, S. I.; ROSSEN, W. R. J. Anomalous Capillary Pressure, Stress, and Stability of Solids-Coated Bubbles. **Colloid Interface Sci.** , 1999. 329–339.
  121. ABKARIAN, M. et al. Dissolution Arrest and Stability of Particle-Covered Bubbles. **Physical Review Letters**, 2007. 188301-1 - 188301-4.

122. KAPTAY, G. On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 2006. 387–401.
123. KARAKASHEVA, S. I. et al. Formation and stability of foams stabilized by fine particles with similar size, contact angle and different shapes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2011. 132–138.
124. WEGE, H. A. et al. Long-Term Stabilization of Foams and Emulsions with In-Situ Formed Microparticles from Hydrophobic Cellulose. **Langmuir**, 2008. 9245-9253.
125. KRUGLYAKOV, P.; NUSHTAYEVA, A. Emulsions stabilised by solid particles- the role of capillary pressure in the emulsion films. [S.I.]: Elsevier, 2004.
126. AVEYARD, R.; CLINT, J. H.; HOROZOV, T. S. Aspects of the stabilisation of emulsions by solid particles: Effects of line tension and monolayer curvature energy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2003. 2398–2409.
127. HAW, M. D. Colloidal suspensions, Brownian motion, molecular reality: a short history. **J. Phys.: Condens. Matter**, 14, 2002. 7769–7779.
128. BLUNDELL, S.; BLUNDELL, K. **Concepts in Thermal Physics**. [S.I.]: Oxford University Press, 2006. 366 p.
129. SINGH, P.; JOSEPH, D. D.; AUBRY, N. Dispersion and attraction of particles floating on fluid–liquid surfaces. **Soft Matter**, 2010. 4310–4325.
130. HUNTER, T. N. et al. The role of particles in stabilising foams and emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2008. 57–81.
131. POKHREL, A. et al. Stabilization of Wet Foams for Porous Ceramics Using Amphiphilic Particles. **Journal of the Korean Ceramic Society**, 2011. 463-466.
132. BINKS, B. P. Particles as surfactants : similarities and differences.

- Current Opinion in Colloid & Interface Science** , 2002. 21-41.
133. JUILLERAT, F. K.; GONZENBACH, U. T.; GAUCKLER, L. J. Tailoring the hierarchical pore structures in self-setting particle-stabilized foams made from calcium aluminate cement. **Materials Letters**, 2011.
  134. GONZENBACH, U. T. et al. Macroporous Ceramics from Particle-Stabilized Wet Foams. **J. Am. Ceram. Soc.**, 2007. 16–22.
  135. GONZENBACH, U. T. et al. Tailoring the Microstructure of Particle-Stabilized Wet Foams. **Langmuir**, 2007. 1025-1032.
  136. CHUANUWATANAKUL, C. et al. Controlling the microstructure of ceramic particle stabilized foams: influence of contact angle and particle aggregation. **Soft Matter**, 2011. 11464–11474.
  137. WONG, J. C. H. et al. Controlling Phase Distributions in Macroporous Composite Materials through Particle-Stabilized Foams. **Langmuir**, 2011. 3254–3260.
  138. AKARTUNA, I. et al. Stabilization of Oil-in-Water Emulsions by Colloidal Particles Modified with Short Amphiphiles. **Langmuir**, 2008. 7161-7168.
  139. BINKS, B. P.; HOROZOV, T. S. Aqueous Foams Stabilized Solely by Silica Nanoparticles. **Angew. Chem.**, 117, 2005. 3788 –3791.
  140. KAPTAY, G. Interfacial criteria for stabilization of liquid foams by solid particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 2004. 67–80.
  141. NUSHTAEVA, A. V.; KRUGLYAKOV, P. M. Investigation of Model Emulsion Films Stabilized by Solid Particles: Thickness of Films, Their Stability and Interfacial Tension. **Colloid Journal**, 2004. 456–465.
  142. DENKOV, N. D.; IVANOV, I. B.; KRALCHEVSKY, P. A. A Possible Mechanism of Stabilization of Emulsions by Solid Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1992. 589-593.
  143. KRUGLYAKOV, P. M.; NUSHTAYEVA, A. V. Investigation of the influence of capillary pressure on stability of a thin layer emulsion stabilized by solid particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem.**

- Eng. Aspects** , 2005. 330–335.
144. BINDAL, S. K. et al. Foaming Mechanisms in Surfactant Free Particle Suspensions. **MATERIALS, INTERFACES, AND ELECTROCHEMICAL PHENOMENA**, 2002. 2307-2314.
  145. VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Foamability of Liquid Particle Suspensions: A Modeling Study. **Ind. Eng. Chem.** , 2009. 8180–8185.
  146. HOROZOV, T. S. Foams and foam films stabilised by solid particles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 2008. 134–140.
  147. HOROZOV, T. S.; BINKS, B. P. Particle-Stabilized Emulsions: A Bilayer or a Bridging Monolayer? **Angew. Chem.**, 2006. 787 –790.
  148. SETHUMADHAVAN, G. N.; NIKOLOV, A. D.; WASAN, D. T. Stability of Liquid Films Containing Monodisperse Colloidal Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2001. 105–112.
  149. SETHUMADHAVAN, G. et al. Stability of thin liquid films containing polydisperse particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** , 2002. 51–62.
  150. D'AGUANNO, B.; KLEIN, R. Structural Effects of Polydispersity in Charged Colloidal Dispersions. **J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.**, 1991. 379-390.
  151. CHU, X. L.; NIKOLOV, A. D.; WASAN, D. T. Effects of Particle Size and Polydispersity on the Depletion and Structural Forces in Colloidal Dispersions. **Langmuir**, 1996. 5004-5010.
  152. BINDAL, S. et al. Foaming in Simulated Radioactive Waste. **Environ. Sci. Technol.** , 2001. 3941-3947.
  153. GUSTAFSON, T. W. et al. Influence of microstructural scale on plastic flow behavior of metal matrix composites. **Acta Mater.**, 1997. 1633–1643.
  154. YOUNG, R. J.; BEAUMONT, P. W. R.. Effect of composition upon fracture of silica particle-filled epoxy–resin composites. **J Mater Sci**, 1977. 84–92.

155. FU, S. et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites: Part B** , 2008. 933–961.
156. LIUA, Z. H.; LIB, Y.; KOWK, K. W. Mean interparticle distances between hard particles in one to three dimensions. **Polymer** , 2001. 2701–2706.
157. LU, B.; TORQUATO, S. Nearest-surface distribution functions for polydispersed particle systems. **Physical Review A**, 1992. 5530-5544.
158. AYYAR, A.; CHAWLA, N. Microstructure-based modeling of crack growth in particle reinforced composites. **Composites Science and Technology** , 2006. 1980–1994.
159. GONZENBACH, U. T. et al. Stabilization of Foams with Inorganic Colloidal Particles. **Langmuir**, 2006. 10983-10988.
160. DEQING, W.; ZIYUAN, S. Effect of ceramic particles on cell size and wall thickness of aluminum foam. **Materials Science and Engineering** , 2003. 45–49.
161. KAPTAY, G. On the optimum contact angle of stability of foams by particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2011.
162. L.A.UTRACKI. **Polymer Alloys and Blends**. 1a Edição. ed. [S.I.]: Hanser Gardner Pubns, 1990.
163. JANSSEN, J. M. H.; MEIJER, H. E. H. Droplet breakup mechanisms: Stepwise equilibrium versus transient dispersion. **J. Rheol.**, 1993. 597-608.
164. Disponível em: <[http://omlc.ogi.edu/calc/mie\\_calc.html](http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html)>. Acesso em: Março 2011.
165. HANDBOOK of Optics. [S.I.]: McGraw-Hill, v. IV, 2000.
166. SALVINI, V. R.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Foam Sprayed Porous Insulating Refractories. **Refractories Worldforum**, 4, 2012. 1-5.
167. SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. **Desenvolvimento de cerâmicas porosas isolantes para altas temperaturas**. ALAFAR. Lima: [s.n.]. 2010.

168. SULLYM, A. H.; BRANDESB, E. A.; WATERHOUSBE, R. B. Some measurements of the total emissivity of metals and pure refractory oxides and the variation of emissivity with temperature. **J. Appl. Phys.**, 1952. 97-101.
169. **Dr. OTTO.** Disponível em: <<http://www.pd-refractories.com/en/corporate/our-plants/dr-c-otto>>. Acesso em: Fevereiro 2011.
170. **Site da RATH Co.** Disponível em: <[www.rath-usa.com/](http://www.rath-usa.com/)>. Acesso em: Janeiro 2011.
171. BREZNY, R.; GREEN, D. J. The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials. **Acta metall. mater.**, 1990. 2517-2526.
172. Disponível em: <<http://www.wolframalpha.com/>>. Acesso em: Setembro 2011.
173. WONG, J. C. H. et al. Designing macroporous polymers from particle-stabilized foams. **J. Mater. Chem.**, 20, 2010. 5628–5640.
174. VAN GARSEL, D. et al. New Insulating Raw Materials for High Temperature Applications. **Site da Almatis.** Disponível em: <<http://www.almatis.com/download/technical-papers/New%20Insulating%20Raw%20Material.pdf>>. Acesso em: Março 2011.
175. CHAPMAN, A. T. et al. Reduction of High Temperature Thermal Conductivity of Thin-Wall Ceramic Spheres. **ASTM International**, 1991. 464-475.
176. FRICKE, J. et al. Optimization of monolithic silica aerogel Insulants. **International Journal of Heat and Mass Transfe**, 35, 1992. 2305-2309.
177. FENG, J. et al. Study of IR absorption properties of fumed silica-opacifier composites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 356, 2010. 480–483.
178. KHUN, J. et al. Integration of mineral powders into SiO<sub>2</sub> aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 186, 1995. 291-295.

179. BÜCHEL, G. et al. Review of Tabular Alumina as High Performance Refractory Material. **Site da Almatís**. Disponível em: <<http://www.almatis.com/download/technical-papers/Review%20of%20Tabular%20Alumina%20as%20High%20Performance%20Refractory%20Material.pdf>>. Acesso em: Março 2011.
180. ZUO, R.; AULBACH, E.; RÖDEL, J. Experimental determination of sintering stresses and sintering viscosities. **Acta Materialia**, 51, 2003. 4563–4574.
181. SUMITA, S. Influence of Oxide Additives, Firing Temperature, and Dispersing Media on Sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **J. Ceram. Soc. Japan, Int. Ed.**, 99, 1991. 538-544.
182. POWERS, J. D.; GLAESER, A. M. Grain Boundary Migration in Ceramics. **INTERFACE SCIENCE**, 6, 1998. 23–39.
183. HSU, Y. et al. Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. **Ceramics International**, 2008. 1183–1187.
184. LIU, Z. H. et al. Influence of particle dispersion on the matrix ligament thickness of polymer blends 2. A generalized equation and particle spatial distributions for different morphologies. **Polymer**, 40, 1999. 2903–2915.
185. SUSSKIND, L. The World as a Hologram. **J.Math.Phys.**, 36, 1995. 6377-6396.
186. BOUSSO, R. The holographic principle. **REVIEWS OF MODERN PHYSICS**, 74, 2002. 825-875.
187. PARK, J.; HAN, Y.; KIM, H. Pore characteristics of Ca(OH)<sub>2</sub> foams: Impact of surfactant–mineral interaction. **Materials Chemistry and Physics**, 124, 2010. 510–515.
188. KIM, H. et al. Control of pore size in ceramic foams: Influence of surfactant concentration. **Materials Chemistry and Physics**, 113, 2009. 441–444.
189. JUILLERAT, F. K. et al. Microstructural Control of Self-Setting Particle-

- Stabilized Ceramic Foams. **J. Am. Ceram. Soc.**, 94 , 2011. 77–83.
190. NEIRINCK, B. et al. Morphological Analysis of Slip-Cast Emulsion-Templated Alumina Foams by Microfocus Computer Tomography. **J. Am. Ceram. Soc.**, 93, 2010. 3921–3928.
191. BARG, S. et al. Cellular Ceramics by Direct Foaming of Emulsified Ceramic Powder Suspensions. **J. Am. Ceram. Soc.**, 91, 2008. 2823–2829.
192. BARG, S. et al. New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES). **Journal of the European Ceramic Society**, 29, 2009. 2439–2446.
193. HÜPPMEIER, J. et al. Oxygen feed membranes in autothermal steam-reformers – A robust temperature control. **Fuel**, 89, 2010. 1257–1264.
194. BARG, S.; KOCH, D.; GRATHWOHL, G. Processing and Properties of Graded Ceramic Filters. **J. Am. Ceram. Soc.**, 92, 2009. 2854–2860.
195. WILKENS-HEINECKE, J. et al. Fabrication and characterisation of cellular alumina articles produced via radiation curable dispersions. **Journal of the European Ceramic Society**, 32, 2012. 2173–2185.
196. STUDART, A. R. et al. Metallic foams from nanoparticle-stabilized wet foams and emulsions. **J. Mater. Chem.**, 22, 2012. 820 - 823.
197. IKEM, V. O.; MENNER, A.; BISMARCK, A. High-Porosity Macroporous Polymers Synthesized from Titania-Particle-Stabilized Medium and High Internal Phase Emulsions. **Langmuir**, 26, 2010. 8836–8841.
198. HAJDÚCHOVÁ, Z.; PACH, L.; KOZÁNKOVÁ, J. Polyhedral alumina foam. **J. Porous Mater.**, 2012.
199. ORTEGA, F. S. et al. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via "gelcasting". **Cerâmica** , 49, 2003. 1-5.
200. FEYNMAN, R. P. **QED: The Strange Theory of Light and Matter**. [S.I.]: Princeton University Press, 2006. 36-76 p.
201. GAUCKLER, L. J. et al. **Ultrastable particle-stabilized foams and emulsions**. WO 2007/068127 A1, 21 June 2007.

202. I., B. et al. Silica nanoparticle sols 1. Surface chemical characterization and evaluation of the foam generation (foamability). **Journal of Colloid and Interface Science**, 313, 2007. 645–655.
203. MEGIAS-ALGUACIL, D. et al. Contact angle and adsorption behavior of carboxylic acids on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, 353, 2011. 512–518.
204. STEVENSON, P. **Foam Engineering**. 1st. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. 121-138 p.
205. STUART, A. R. et al. Unifying Model for the Electrokinetic and Phase Behavior of Aqueous Suspensions Containing Short and Long Amphiphiles. **Langmuir**, 27, 2011. 11835–11844.
206. BRUSH, L. N.; DAVIS, S. H. A new law of thinning in foam dynamics. **Journal of Fluid Mechanics**, 534, 2005. 227-236.
207. GOSH, P. Coalescence of bubbles in liquid. **Bubble Science, Engineering and Technology**, 1, 2009. 75-87.
208. LIMPET, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. Log-normal distribution across the sciences: Keys and Clues. **Bioscience**, 2001. 341-352.
209. Disponível em: <<http://www.almatis.com/download/technical-papers/Experiences%20With%20Microporous%20Calcium%20Hexa.pdf>>. Acesso em: Março 2011.
210. DIAMOND, S. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, 2000. 1517 - 1525.
211. RUSS, J. C.; DEHOFF, R. T. **Practical Stereology**. 2a Edição. ed. New York: Plenum Press, 1999.
212. M. NISHIMURA; H. SASAKI; M. NAMBA. **Development of new castable for ladle work lining to control heat loss**. UNITECR. Kyoto: [s.n.]. 2011. p. 1-A-8.
213. SMITH, D. M.; MASKARA, A.; BOES, U. Aerogel-based thermal insulation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 1998. 254–259.

214. **Almatis**. Disponível em: <[http://www.almatis.com/download/technical-papers/2007\\_Tabular%20Alumina%20for%20High%20Corundum%20brick.pdf](http://www.almatis.com/download/technical-papers/2007_Tabular%20Alumina%20for%20High%20Corundum%20brick.pdf)>. Acesso em: Outubro 2011.
215. POWERS, J. D.; GLAESER, A. M. Grain Boundary Migration in Ceramics. **INTERFACE SCIENCE** , 1998. 23–39.
216. CAHOON, H. P.; CHRISTENSEN, C. J. Sintering and Grain Growth of Alpha-Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, 1956. 337–344.
217. ERKALFA, H.; MISIRLI, Z.; BAYKARA, T. The effect of TiO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub> on densification and microstructural development of alumina. **Ceramics International**, 1998. 81–90.
218. ENGUEHARD, F. Multi-scale modeling of radiation heat transfer through nanoporous superinsulating materials. **International Journal of Thermophysics**, 2007. 1693-1717.
219. HSU, Y. Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders. **Materials Science and Engineering A**, 2005. 232–237.
220. ZHU, T. X.; COLEY, K. S.; IRONS, G. A. Progress in Slag Foaming in Metallurgical Processes. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 43B, 2012. 751-757.
221. DENKOV, N. D.; IVANOVV, I. B.; KRALCHEVSKY, P. A. A Possible Mechanism of Stabilization of Emulsions by Solid Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1992. 589-593.
222. INCROPERA, F. P.; DE WITT, D. P. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 3<sup>o</sup> Edition. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1990. 14 p.



## APÊNDICE A

Os coeficientes de Rosseland e de Planck, como apresentados anteriormente, são formas de calcular um coeficiente de extinção médio ( $\beta^*$ ). Pode-se compreendê-los como uma forma de atribuir um peso à extinção causada em cada comprimento de onda, relativo ao espectro de emissão de corpo negro de Planck. Dessa forma é possível entender se a extinção é realmente efetiva ou não. Por exemplo, se um material possui alto  $\beta_{ext}$  no comprimento de onda de  $10\mu\text{m}$ , isso pouco influenciará  $\beta^*$  caso a temperatura em questão seja elevada, pois se sabe que o pico de emissão não se encontra nessa faixa. Para que  $\beta^*$  seja alto, o coeficiente de extinção espectral ( $\beta_{ext}$ ) deve ser elevado nos comprimentos de onda de interesse, dependendo da temperatura de serviço.

A equação A1 é utilizada para o cálculo do coeficiente de Rosseland [16,17,18]:

$$\beta_R^{-1} = \frac{\int \beta_{ext}^{-1} \frac{dB(T)d\lambda}{dT}}{\int \frac{dB(T)d\lambda}{dT}} \quad (A1)$$

Como pode ser observado, o coeficiente de Rosseland é calculado utilizando a primeira derivada da equação de emissão de Planck e integrada no espectro de comprimentos de onda. A primeira derivada da equação de Planck pode ser observada na equação A2 [18]:

$$\frac{dB}{dT}(T) = \frac{2h^2c^2}{K_B T^2 \lambda^4} \cdot \frac{\frac{hc}{e^{kT\lambda}}}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1} \quad (A2)$$

O coeficiente de extinção de Planck pode ser calculado por meio da equação A3. Como pode ser observado, este coeficiente utiliza a equação de Planck diretamente em seus cálculos [16,18]:

$$P_M = \frac{\int \beta_{\text{ext}} B(T) d\lambda}{\int B(T) d\lambda} \quad (\text{A3})$$

Um ponto que deve ser destacado é que, como pode ser notada nas equações A1 e A3, a unidade dos coeficientes de Rosseland e de Planck será a mesma do coeficiente de extinção espectral  $\beta_{\text{ext}}$ .

**APÊNDICE B**

O número de Rayleigh pode ser calculado por meio da seguinte equação B1[8]:

$$Ra = \frac{g \cdot \alpha_{\text{exp}} \cdot L_o \cdot \eta_1^2 \cdot C_p \cdot \Delta T}{\mu \cdot K_0} \quad (\text{B1})$$

sendo:

$g$ : aceleração da gravidade ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$\alpha_{\text{exp}}$ : coeficiente de expansão térmica do gás ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$L_o$ : espessura do material poroso (m)

$\eta_1$ : permeabilidade Darciana ( $\text{m}^2$ )

$C_p$ : calor específico do gás ( $\text{J}/\text{Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$\Delta T$ : diferença de temperatura entre as faces do material ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\mu$ : viscosidade dinâmica do gás ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

$K_0$ : condutividade do gás na ausência de convecção ( $\text{W}/\text{mK}$ )



## APÊNDICE C

A equação 4.58 foi derivada com base nas equações previstas por Chen et al [75], o qual propôs uma relação para a taxa de variação da área transversal (A) de um poro, a qual pode ser descrita por meio da equação C1:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{12 \delta_c D_c \gamma_s \Omega}{K_B T} \left( \frac{1}{r\lambda} \right) \quad (C1)$$

Chen et al também descreveram a relação entre a área transversal (A) de um poro circundado de partículas esféricas de raio r em função do ângulo diedral do material. Esta relação pode ser descrita por meio da equação C2:

$$A = (\theta_D - \sin \theta_D) r^2 \quad (C2)$$

Para que possamos encontrar a taxa de variação do raio de um poro, basta efetuarmos uma relação entre o diferencial de área (dA) e o diferencial de raio (dr). Isto pode ser obtido derivando a equação C2 em relação à r, como pode ser observado na equação C3:

$$dA = 2(\theta_D - \sin \theta_D) r dr \quad (C3)$$

Substituindo C3 em C1, isolando r e realizando a integração, encontra-se a equação 4.58.



## APÊNDICE D

Lange et al [94] propuseram a equação 4.56. Entretanto, os autores tinham como objetivo o estudo da densificação da microestrutura como um todo, portanto não foi necessário derivar uma expressão que mostrava o tempo de sinterização ( $t_s$ ) de poros de determinado tamanho. Entretanto, os autores do presente trabalho consideraram  $t_s$  um importante fator para definir um critério de estabilidade cinética dos poros, mas para isso foi necessário encontrar uma equação para o tempo de sinterização ( $t_s$ ) em função do raio do poro inicial ( $r_0$ ). Os passos para esta derivação estão descritos a seguir.

Primeiro, o volume de um poro perfeitamente esférico de raio  $r$  pode ser expresso por meio da equação B1:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (D1)$$

Ao derivar-se B1 em relação à  $r$ , obtém-se a equação D2:

$$dV = 4 \pi r^2 dr \quad (D2)$$

Rearranjando a equação D2, temos a equação D3:

$$\frac{r^2 dV}{A_c} = \frac{D_c \gamma_s \Omega}{K_B T} \cdot \left\{ \frac{1}{\left[1 - (P)^{\frac{1}{3}}\right]} \right\} dt \quad (D3)$$

Substituindo D2 em D3 e a adicionando a expressão de  $A_c$  (ver eq. 4.54) obtemos a equação D4:

$$\frac{r^2 (4 \pi r^2 dr)}{0,91 \pi \left\{ \frac{[1 - (1 - 2S_1)]^{\frac{1}{2}}}{S_1} \right\} r \delta_c} = \frac{D_c \gamma_s \Omega}{K_B T} \cdot \left\{ \frac{1}{\left[1 - (P)^{\frac{1}{3}}\right]} \right\} dt \quad (D4)$$

Rearranjando os termos de D4, obtemos a equação D5:

$$\frac{r^3 dr}{\left\{ \frac{[1 - (1 - 2S_1)]^{\frac{1}{2}}}{S_1} \right\}} = \frac{0,91\delta_c D_c \gamma_s \Omega}{4K_B T} \cdot \left\{ \frac{1}{[1 - (P)^{\frac{1}{3}}]} \right\} dt \quad (D5)$$

Nesse ponto, podemos adicionar a expressão de  $S_1$  (eq. 4.55) e basta que integremos corretamente os dois lados da equação D5, como apresentado na equação D6:

$$\int_{r_0}^0 \frac{r^3 dr}{\left\{ \frac{\left[ 1 - \left( 1 - \left( 1 - \frac{\sqrt{1 + 2\frac{G}{2r}}}{1 + \frac{G}{2r}} \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{0,5 \left( 1 - \frac{\sqrt{1 + 2\frac{G}{2r}}}{1 + \frac{G}{2r}} \right)} \right\}} = \int_0^{t_s} \frac{0,91\delta_c D_c \gamma_s \Omega}{4K_B T} \cdot \left\{ \frac{1}{[1 - (P)^{\frac{1}{3}}]} \right\} dt \quad (D6)$$

Se considerarmos  $P$  a porosidade da matriz ao redor dos poros, isto é, da célula composta de inúmeros grãos que envolvem o poro, e pensarmos que esta já atingiu densificação total e que, portanto, é independente do tempo, então o lado direito da equação D6 está resolvido e apresentado na equação D7:

$$\int_{r_0}^0 \frac{r^3 dr}{\left[ \frac{1 - \left( 1 - \left( 1 - \frac{\sqrt{1 + 2\frac{G}{2r}}}{1 + \frac{G}{2r}} \right) \right)}{0,5 \left( 1 - \frac{\sqrt{1 + 2\frac{G}{2r}}}{1 + \frac{G}{2r}} \right)} \right]^{\frac{1}{2}}} = \frac{0,91\delta_c D_c \gamma_s \Omega}{4K_B T} \cdot \left\{ \frac{1}{\left[ 1 - (P)^{\frac{1}{3}} \right]} \right\} t_s \quad (B7)$$

O lado esquerdo da equação D7 não possui solução analítica. Devido a isto utilizou-se métodos numéricos para efetuar os cálculos, como descrito na seção tal de materiais e métodos. Dessa forma obtemos a equação 4.57, como apresentada na seção 4.6.



## APÊNDICE E

A distribuição log-normal utilizada para os cálculos apresentados na seção 4.7 pode ser descrita por meio da equação E1 [158,207]:

$$f(R_B) = \frac{1}{R_B \sqrt{2\pi(\ln Sd)^2}} \exp \left\{ -\frac{\left[ \ln \left( \frac{R_B}{\langle R_B \rangle} \right) \right]^2}{2(\ln Sd_g)^2} \right\} \quad (E1)$$

sendo,  $\langle R_B \rangle$  a média geométrica do raio da bolha presente na espuma e  $f(R_B)$  é a frequência de bolhas de raio  $R_B$  na distribuição total de bolhas. Neste caso,  $Sd_g$  é o desvio padrão geométrico.

Para que a distribuição de bolhas, gerada pela equação E1, pudesse ser compreendida, calculou-se a frequência de distribuição  $[f(R_B)]$  em função do tamanho médio  $\langle 2R_B \rangle$  da bolha mantendo-se o desvio padrão constante ( $Sd_g=2$ ). Os resultados estão apresentados na Figura 57:

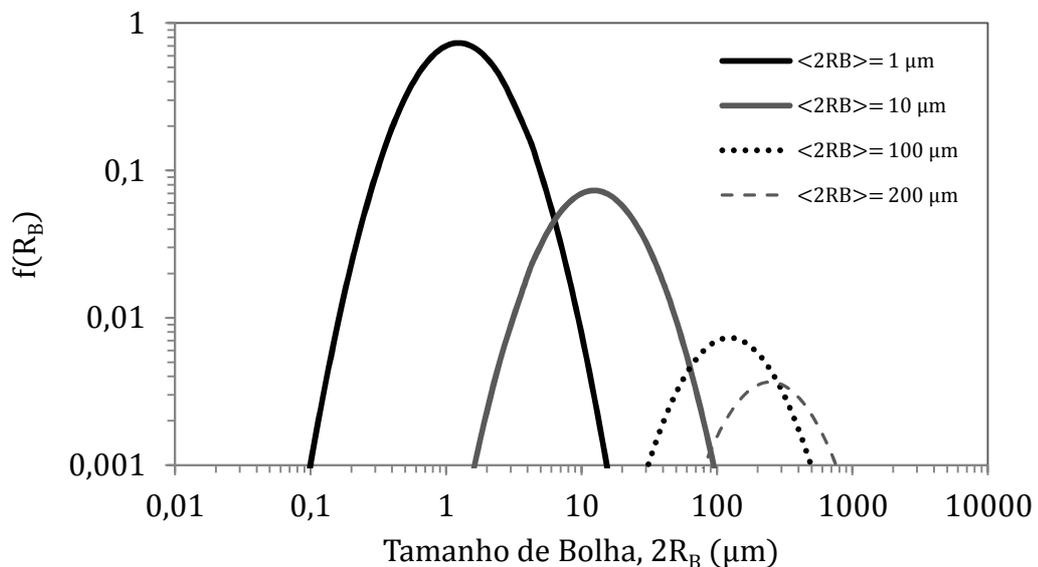


Figura 57: Distribuição de frequências ( $f(R_B)$ ) em função do tamanho médio da bolha ( $\langle 2R_B \rangle$ ) para distribuições cujo desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) foi mantido igual a dois.

Como pode ser observado na Figura 57, ao aumentar o tamanho médio das bolhas ( $\langle 2R_B \rangle$ ), a curva de distribuição de tamanho de bolhas se desloca para maiores valores de  $R_B$  e os valores de  $f(R_B)$  são reduzidos, inclusive para o pico da curva. Isto significa que o tamanho médio ( $\langle 2R_B \rangle$ ) tem influência sobre a variabilidade da distribuição log-normal.

Para visualizar a influência do desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) na distribuição de bolhas, calculou-se  $f(R_B)$  em função do desvio padrão para distribuições cujo tamanho médio ( $\langle 2R_B \rangle$ ) foi mantido fixo em  $200\mu\text{m}$ . Os resultados estão apresentados na Figura 58:

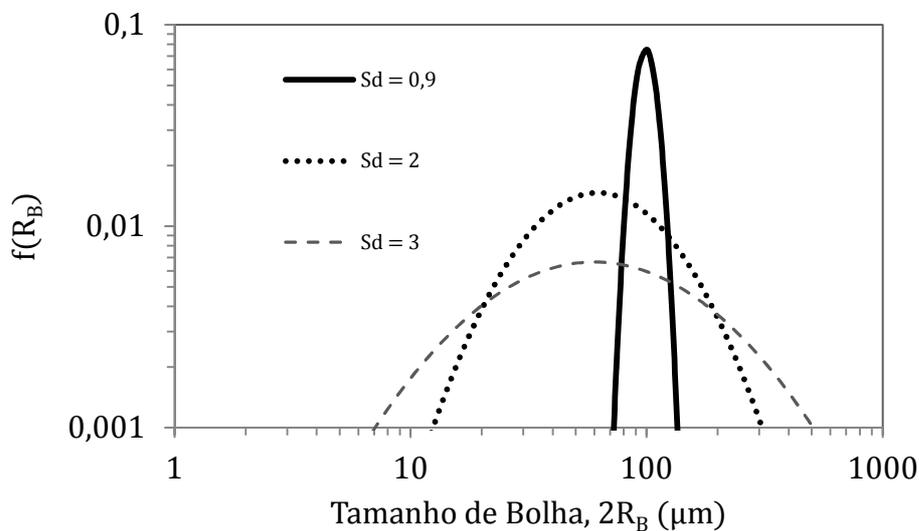
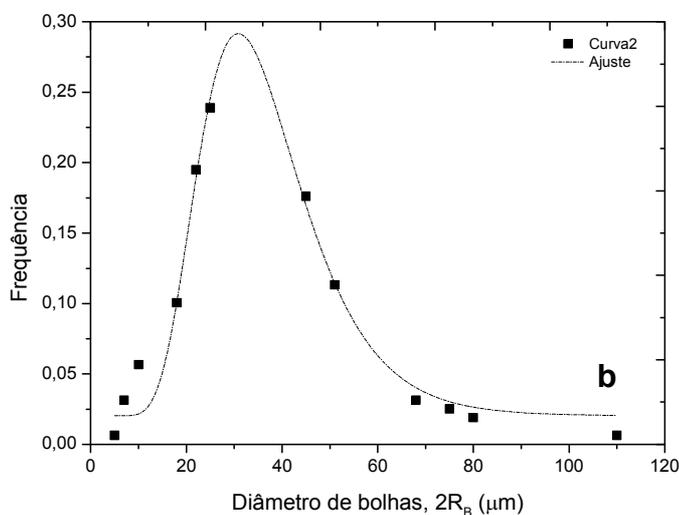
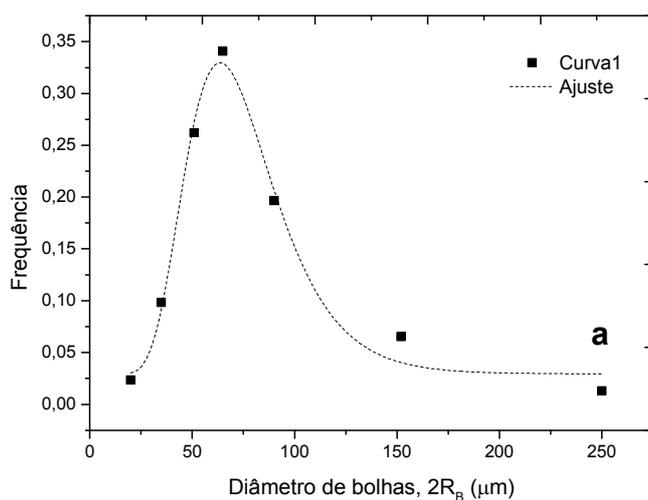
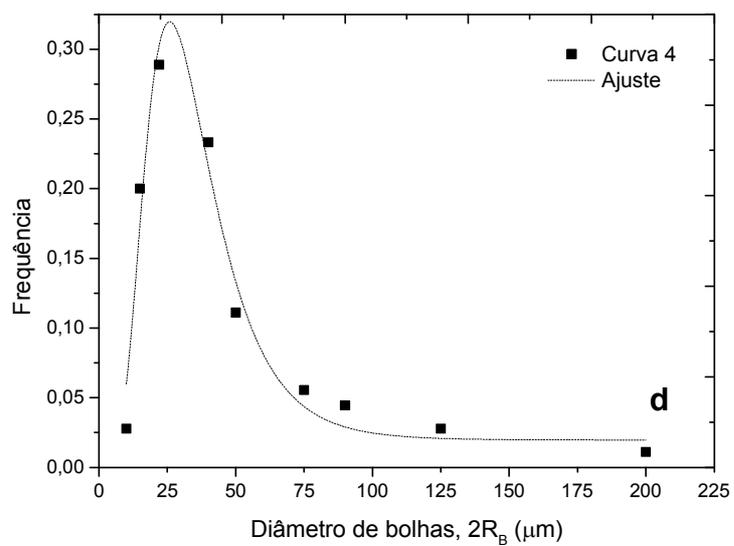
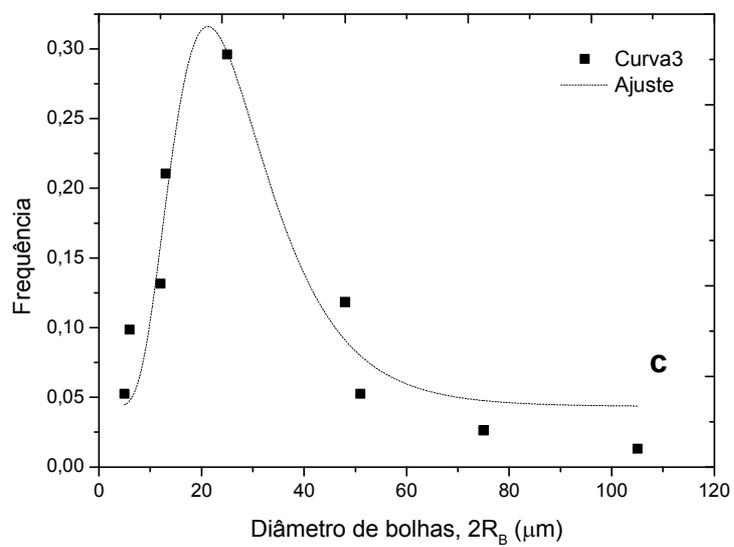


Figura 58: Distribuição de frequências ( $f(R_B)$ ) em função do desvio padrão geométrico ( $Sd_g$ ) para distribuições cujo tamanho médio de bolha ( $\langle 2R_B \rangle$ ) foi mantido igual a  $200\mu\text{m}$ .

Por meio da Figura 58 pode-se observar que o valor de  $Sd_g$  alarga a distribuição de tamanho de bolhas, aumentando valores de  $f(R_B)$  em tamanhos de bolha distantes do valor médio,  $\langle 2R_B \rangle$ , e reduzindo este valor para tamanhos de bolha próximos do valor médio. Além disso, pode-se observar que  $Sd_g$  também possui influência sobre o valor do pico da distribuição de frequências, uma vez que ao aumentar  $Sd_g$  o pico é deslocado para menores tamanhos de bolha.

Como mencionado anteriormente no texto, buscou-se avaliar qual seria o valor de  $Sd_g$  para uma distribuição de bolhas em espumas que contém partículas. Para isto, coletou-se dados do trabalho de Gonzenbach et al [135], os quais mediram a distribuição de tamanho de bolhas em espumas contendo partículas de alumina, e realizou-se um ajuste matemático utilizando o software Origin (versão 8.5) para a equação E1 em cada uma das curvas de distribuição de bolhas. Dessa forma, o software encontrou os parâmetros necessários para ajustar os pontos da curva de distribuição de tamanho de bolhas aos parâmetros da equação E1. Os pontos coletados e o ajuste criado pelo software para 5 curvas de distribuição de tamanho de bolhas são apresentados nas Figuras 59a até 59e, relativos às cruvas de 1 à 5 de Gonzenbach et al.





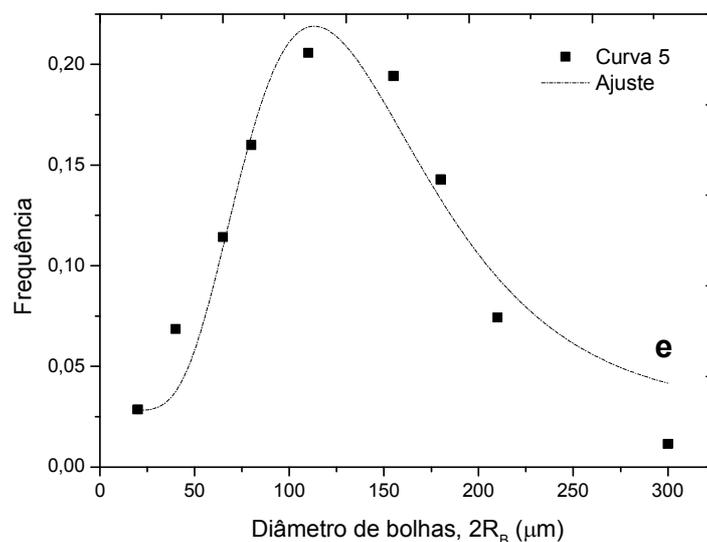


Figura 59: Ajuste matemático das curvas de distribuição de bolhas de espumas estabilizadas com partículas de alumina. As curvas de 1 à 5 foram extraídas de Gonzenbach et al [135].

Os valores de  $Sd_g$  gerados pelo ajuste matemático do software são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de  $Sd_g$  calculados por meio do ajuste matemático das curvas de distribuição de bolhas de espumas contendo partículas de alumina produzidas por Gonzenbach et al [135].

Curva	Valor calculado de $Sd_g$	Erro do ajuste
Curva 1 (Fig. 59a)	1,40	0,08
Curva 2 (Fig. 59b)	1,41	0,07
Curva 3 (Fig. 59c)	1,55	0,09
Curva 4 (Fig. 59d)	1,53	0,11
Curva 5 (Fig. 59e)	1,61	0,05
Média	1,50	0,08

Portanto, devido a estes resultados, utilizou-se na seção 6.5 o valor de  $Sd_g$  igual a 1,5 para os cálculos de  $e_f$  os quais foram necessários para os cálculos de  $2R_B$  crit.

## APÊNDICE F

Os parâmetros a e b, presentes na equação 4.77, podem ser calculados por meio das equações F1 e F2, respectivamente:

$$a = \frac{P \exp \left[ -2(\ln Sd_g)^2 \right] \left\{ 1 - P + P \exp \left[ -2(\ln Sd_g)^2 \right] \right\}}{\langle R_B \rangle^2 (1 - P)^2} \quad (F1)$$

$$b = \frac{2\langle R_B \rangle (1 - P)}{1 - P + P \exp \left[ -2(\ln Sd_g)^2 \right]} \quad (F2)$$

sendo,  $\langle R_B \rangle$  o raio médio geométrico da distribuição de tamanho de bolhas.