

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

**AVALIAÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS E CERÂMICOS PARA A
OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE REFRAATÓRIOS SEMI-ISOLANTES**

Thiago Wisley Barbosa de Farias

São Carlos – SP
2023

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

**AVALIAÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS E CERÂMICOS PARA A
OTIMIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE REFRAATÓRIOS SEMI-ISOLANTES**

Thiago Wisley Barbosa de Farias

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

Orientadora: Dra. Ana Paula da Luz

Agência Financiadora: CAPES Processo: 88887.648024/2021-00

São Carlos – SP
2023

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Jacqueline e Ronaldo

A minha irmã, Tássyla Tainne

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba (2021)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Thiago Wisley Barbosa de Farias, realizada em 21/07/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Profa. Dra. Lizabetha Fernanda Araújo Campos (UFPB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela minha vida, pela força diante das adversidades e por todas as vivências colocadas em meu caminho. À minha família, agradeço por seu amor incondicional, o apoio que sempre tive e por toda compreensão. Em especial aos meus pais, Jacqueline e Ronaldo, e a minha irmã Tássyla Tainne, que sempre acreditaram em mim e me incentivaram a perseguir meus sonhos.

Gostaria de expressar também meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho. Especialmente, agradeço à minha orientadora Ana Paula da Luz, pela orientação e suporte durante todo o processo de desenvolvimento da pesquisa. Sou grato também pela paciência, incentivo e atenção que me foram dados ao longo dessa jornada. Agradeço também a Breno Bezerra, que desde os meus primeiros dias no laboratório sempre se mostrou presente para me ajudar no que fosse preciso.

Aos meus queridos amigos, que foram minha família em São Carlos, expresso do fundo do meu coração toda minha gratidão pelo companheirismo, paciência, atenção e carinho comigo. Claro que não poderia deixar de citar alguns de seus nomes que são Eduardo Tavares, Bárbara Guimarães, Marcos Nicolino e Breno Bezerra. Vocês foram uma fonte constante de motivação e apoio. Nossas discussões, debates e trocas de ideias enriqueceram muito a minha experiência nessa fase da minha vida.

Expresso minha profunda gratidão a todos os mencionados e àqueles que, porventura, não foram citados neste breve agradecimento. Cada pessoa que cruzou meu caminho teve um impacto significativo na minha formação e crescimento.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.648024/2021-00.

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

RESUMO

Refratários isolantes macroporosos têm sido amplamente investigados devido à sua reduzida condutividade térmica, baixa densidade e não toxicidade quando comparado aos isolantes cerâmicos fibrosos. Entretanto, ainda existem desafios quanto ao ajuste dos parâmetros do processamento destes materiais para se obter microestruturas com características otimizadas. Neste sentido, o presente projeto teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso de microesferas poliméricas expandidas ou microesferas ocas cerâmicas em composições refratárias do tipo semi-isolante, visando identificar as condições mais adequadas para se obter materiais com densidade aparente de até $1,7 \text{ g/cm}^3$ e condutividade térmica menor do que 1 W/m.K na faixa de temperatura entre 30 e 800°C . Além disso, a fim de se otimizar a resistência mecânica dos semi-isolantes preparados, efetuou-se a preparação e comparação de composições contendo cimentos de aluminato de cálcio ou geopolímeros como ligantes. Formulações a base de sílica fundida foram processadas e caracterizadas quanto às suas propriedades reológicas, físicas, mecânicas e térmicas. Os resultados indicaram que as microesferas selecionadas atuaram adequadamente como agentes porogênicos, sendo que os aditivos poliméricos favoreceram a formação de poros fechados na microestrutura resultante. Em especial, a cerâmica que continha 0,6%-p de microesferas poliméricas e um cimento de aluminato de cálcio mais rico em alumina (Secar 71) apresentou o melhor desempenho dentre os sistemas estudados. Tal concreto obteve módulo de ruptura à flexão de $9,21 \text{ MPa}$ (após secagem a 110°C) e $4,29 \text{ MPa}$ (após queima a 815°C), densidade aparente de $1,62 \text{ g/cm}^3$ e condutividade térmica de $0,668 \text{ W/m.K}$ a 800°C . Os semi-isolantes preparados com geopolímeros também demonstraram propriedades promissoras, pois, mesmo na ausência dos agentes porogênicos, foi possível obter refratários com superior módulo de ruptura à flexão (superando as composições com cimento), densidade aparente de $1,68 \text{ g/cm}^3$ e condutividade térmica de $0,735 \text{ W/m.K}$ a 800°C .

Palavras-chave: refratários; semi-isolante; macroporosos; isolantes térmicos; microesferas; sílica.

ABSTRACT

EVALUATION OF POLYMERIC AND CERAMIC ADDITIVES FOR THE MICROSTRUCTURAL OPTIMIZATION OF SEMI-INSULATING REFRACTORIES

Macroporous insulating refractories have been extensively investigated due to their low thermal conductivity, low density, and non-toxicity compared to fibrous ceramic insulators. However, there are still challenges in adjusting the processing parameters of these materials to obtain microstructures with optimized characteristics. In this context, the present project aimed to evaluate the feasibility of using expanded polymeric microspheres or hollow ceramic microspheres in semi-insulating refractory compositions, with the goal of identifying the most suitable conditions for achieving materials with apparent density of up to 1.7 g/cm^3 and thermal conductivity lower than $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ in the temperature range between 30 and 800°C . Additionally, to optimize the mechanical strength of the prepared semi-insulating materials, compositions containing calcium aluminate cements or geopolymers as binders were prepared and compared. Formulations based on fused silica were processed and characterized for their rheological, physical, mechanical, and thermal properties. The results indicated that the selected microspheres acted effectively as pore-forming agents, with the polymeric additives promoting the formation of closed pores in the resulting microstructure. In particular, the ceramic containing $0.6 \text{ wt.}\%$ of polymeric microspheres and a calcium aluminate cement richer in alumina (Secar 71) exhibited the best performance among the studied systems. This castable achieved a flexural strength of 9.21 MPa (after drying at 110°C) and 4.29 MPa (after firing at 815°C), an apparent density of 1.62 g/cm^3 , and a thermal conductivity of $0.668 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ at 800°C . The semi-insulating materials prepared with geopolymers also demonstrated promising properties, as even in the absence of pore-forming agents, it was obtained refractories with superior flexural strength (surpassing the compositions with cement), an apparent density of 1.68 g/cm^3 , and a thermal conductivity of $0.735 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ at 800°C .

Keywords: refractories; semi-insulating; macroporous; thermal insulating; microspheres; silica

PUBLICAÇÕES

FARIAS, T. W. B., LUZ, A. P. **Aditivos alternativos para o design de refratários semi-isolantes.** In: Anais do 65-66 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2022. Águas de Lindóia, São Paulo. Associação Brasileira de Cerâmica, (2022) p. 190-200.

FARIAS, T. W. B., BEZERRA, B. P., LUZ, A. P. **Avaliação do uso de geopolímeros como ligante em concreto refratário semi-isolante.** In: Anais do 67 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2023. Florianópolis, Santa Catarina. Associação Brasileira de Cerâmica, (2023) p. 1-10.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	I
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES	IX
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XV
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Materiais refratários	5
2.2 Cerâmicas refratárias para isolamento térmico.....	7
2.2.1 Tijolos e concretos isolantes e semi-isolantes	8
2.2.2 Refratários a base de fibras cerâmicas.....	9
2.2.3 Cerâmicas macroporosas.....	11
2.3 Métodos de processamento de cerâmicas macroporosas	14
2.4 Aditivos porogênicos.....	17
2.4.1 Microesferas poliméricas expansíveis ou pré-expandidas	18
2.4.2 Microesferas ocas cerâmicas	21
2.5 Desafios para o uso de refratários macroporosos em aplicações industriais	22
2.5.1 Adequação microestrutural para a obtenção de melhores desempenhos.....	23
2.5.2 Novos projetos de revestimento cerâmicos com a exposição de refratários macroporosos ao contato com alumínio líquido.....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Materiais selecionados	35
3.2 Métodos.....	37
5.2.1 Formulações dos concretos refratários.....	37
5.2.2 Processamento e preparação das composições contendo ligantes comerciais.....	37
5.2.3 Processamento e preparação das formulações contendo geopolímeros como ligante.....	39
5.2.4 Ensaios experimentais de caracterização.....	40

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	Efeito dos diferentes aditivos porogênicos no processamento e propriedades dos refratários semi-isolantes.....	47
4.1.1	Comportamento termo-mecânico e térmico dos refratários semi-isolantes contendo EX40 e EX80	57
4.2	Efeito do uso de distintos ligantes comerciais nas propriedades de refratários contendo microesferas poliméricas.....	62
4.3	Avaliação da viabilidade de substituição do CAC por geopolímeros	69
4.4	Comparação das propriedades das composições estudadas com refratários semi-isolantes comercialmente disponíveis.....	75
5	CONCLUSÕES	79
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2. 1 – Comparação entre os refratários conformados (tijolos) e não-conformados (monolíticos). Adaptado de [20].	6
Tabela 3. 1 – Composição química das principais matérias-primas usadas nos refratários formulados.	35
Tabela 3. 2 – Composição química e propriedades das microesferas cerâmicas e poliméricas* utilizadas neste estudo.	36
Tabela 3. 3 – Composição química das principais matérias-primas usadas como precursores para obtenção dos geopolímeros.	37
Tabela 3. 4 – Composições dos refratários semi-isolantes estudados neste trabalho.	38
Tabela 4. 1 – Composições da matriz ($d < 120 \mu\text{m}$) dos refratários avaliados e submetidos aos ensaios de DRX.	52
Tabela 4. 2 – Variação linear dimensional (VLD) das amostras dos concretos contendo diferentes teores (0,2, 0,6 e 1,0 %-p) dos aditivos porogênicos avaliados.	57
Tabela 4. 3 – Variação linear dimensional (VLD) dos concretos refratários contendo diferentes CAC comerciais.	67
Tabela 4. 4 – Principais propriedades dos isolantes térmicos da linha INSURAL [128], NICHE [133] e REFMON [134] e dos materiais desenvolvidos no presente estudo.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Microestrutura típica de fibras cerâmicas refratárias [30].	10
Figura 2.2 – Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes refratários cerâmicos utilizados como isolantes térmicos [36].	12
Figura 2.3 – (a) Empacotamento de partículas monomodais e (b) diferentes tipos de poros formados após a sinterização: (1) poros abertos e não conectados; (2) poros fechados; e (3) poros abertos e interconectados (adaptado de [46]).	13
Figura 2.4 – Esquema ilustrativo da obtenção de cerâmicas porosas a partir das técnicas de processamento (a) réplica, (b) sacrifício de modelo, (c) espumação direta e (d) manufatura aditiva [5,13].	15
Figura 2.5 – Porosidade típica e tamanho médio de poro obtidos por meio dos métodos de processamento de réplica, modelo de sacrifício e espumação direta (adaptado de [47]).	17
Figura 2.6 – Imagens produzidas por MEV de microesferas poliméricas (Expancel) não expandidas (esquerda) e do expandidas (direita) [80].	19
Figura 2.7 – Imagens da superfície de fratura de cerâmicas de alumina porosa onde diferentes tamanhos de microesferas de diferentes tamanhos foram usadas para criar corpos macroporosos (em (a) 83,7%-v e em (b) 82,4%-v) [47].	20
Figura 2.8 – Micrografia de microesferas ocas de alumina [81].	21
Figura 2.9 – Esquema do fluxo de calor Q através de um material, onde $T_1 > T_2$.	24
Figura 2.10 – Contribuição de cada mecanismo de transporte de calor na condutividade térmica efetiva de um material cerâmico em função da temperatura. Adaptado de [86].	26
Figura 2.11 – Espectro de potência emissiva de um corpo negro em diferentes temperaturas. Adaptado de [85].	27
Figura 2.12 – Modelo estrutural de geopolímeros proposto por Davidovits [101].	30
Figura 2.13 – Esquemática da composição de um revestimento refratário para o processamento de metais fundidos [107].	32

Figura 3. 1 – Fluxograma do processo de preparação das amostras contendo as microesferas e os cimentos.....	39
Figura 3. 2 – Fluxograma do processo de preparação das amostras obtidas com geopolímeros.....	40
Figura 3. 3 – Esquemática do método calorimétrico adaptado da Norma ASTM C201 – 83 (Fonte: O autor).	44
Figura 3. 4 – Esquema de amostra para o método calorimétrico. (Fonte: O autor)	45
Figura 4. 1 – Fluidez e teor de água usado no processamento das composições refratárias contendo diferentes quantidades (0,2, 0,6 e 1,0%-peso) de microesferas poliméricas (a) EX40 ou (b) EX80 ou microesferas cerâmicas (c) EC.	48
Figura 4. 2 – Resultados de (a, b, c) porosidade aparente (PA) e (d, e, f) densidade aparente (ρ_a) das composições contendo os aditivos porogênicos em diferentes teores (0,2, 0,6 e 1,0 %-p após secagem (110°C por 24h) e queima (815°C por 5h). Avaliou-se a adição de microesferas poliméricas (EX40 ou EX80) e microesferas cerâmicas (EC). As linhas vermelhas destacadas em (d), (e) e (f) indicam os limites dos valores de ρ_a para que os concretos possam ser classificados como semi-isolantes, de acordo com a N-1728 [119].	51
Figura 4. 3 – Difractogramas das matrizes dos concretos (a) de referência (sem aditivo porogênico) e (b) contendo 1%-peso de EC após a etapa de secagem a 110°C/24h e queima a 815°C/5h, com a identificação das fases: bairita ou BaSO ₄ (JCPDS:01-080-0512), fluorita ou CaF ₂ (JCPDS:00-004-0864), C ₃ AH ₆ (JCPDS:01-077-0240), Al(OH) ₃ (JCPDS:00-012-0460), guelenita ou 2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ (JCPDS: 01-077-1113).....	53
Figura 4. 4 – Resultados do módulo de ruptura (MOR - flexão em 3 pontos) das composições contendo diferentes teores (0,2, 0,6 e 1,0%-p) de: (a) EX40, (b) EX80 e (c) EC. As amostras avaliadas foram obtidas após secagem (110°C /24h) ou queima (815°C/5h).	55
Figura 4. 5 – Módulo elástico absoluto (a, c) e sua variação (b, d) em função do número de ciclos de choque térmico realizados com ΔT de ~600°C, para as composições após queima a 815°C/5h.	58

Figura 4. 6 – Condutividade térmica (k) em função da temperatura para os concretos refratários produzidos com os aditivos (a) EX40 e (b) EX80.	59
Figura 4. 7 – Micrografias da superfície de fratura das amostras: (a) de referência (sem aditivo) e aditivadas com microesferas poliméricas (EX40), contendo: (b) 0,2%-p, (c) 0,6%-p e (d) 1,0%-p deste agente porogênico.	60
Figura 4. 8 – Imagem da microestrutura, destacando as características dos poros, do refratário semi-isolante produzido com as microesferas poliméricas EX40.	61
Figura 4. 9 – Fluidez e teor de água das composições refratárias de referência (Ref, contendo cimento EL-60N e sem aditivo porogênico) e aquelas preparadas com diferentes ligantes comerciais: EL-60N (SF-EL60N), Secar 51 (SF-S51) e Secar 71 (SF-S71) + 0,6%-peso das microesferas poliméricas (MP) do tipo EX40.	62
Figura 4. 10 – (a) Porosidade aparente (PA), (b) porosidade total e porosidade fechada, (c) densidade aparente (ρ_a) e (d) módulo de ruptura (resistência à flexão – 3 pontos) das composições refratárias de referência (Ref, contendo cimento EL-60N e sem aditivo porogênico) e aquelas preparadas com diferentes cimentos comerciais: EL-60N (SF-EL60N), Secar 51 (SF-S51) e Secar 71 (SF-S71), contendo 0,6%-peso das microesferas poliméricas (MP) do tipo EX40.	64
Figura 4. 11 – Difractogramas obtidos para a matriz dos concretos (a) com o Secar 51 (M-SF-S51) e (b) Secar 71 (M-SF-S71), após a secagem (110°C/24h) e queima (815°C/5h), com a identificação das fases: bairita ou $BaSO_4$ (JCPDS:01-080-0512), fluorita ou CaF_2 (JCPDS:00-004-0864), C_3AH_6 (JCPDS:01-077-0240), $Al(OH)_3$ (JCPDS:00-012-0460), guelenita ou $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ (JCPDS: 01-077-1113) e $CaO.2Al_2O_3$ ou CA_2 (JCPDS: 00-023-1037).....	66
Figura 4. 12 – (a) Módulo elástico absoluto (E) e (b) variação do módulo E (VME) (em função do número de ciclos térmico realizados com ΔT de $\sim 600^\circ C$) e a (c) condutividade térmica (k) das composições refratárias de referência (Ref, contendo cimento EL-60N e sem aditivo porogênico) e aquelas preparadas com diferentes cimentos comerciais: EL-60N (SF-EL60N), Secar 51 (SF-S51) e Secar 71 (SF-S71), contendo 0,6%-peso das microesferas poliméricas (MP) do tipo EX40.	68

Figura 4. 13 – (a) Porosidade aparente (PA), (b) densidade aparente (ρ_a) e módulo de ruptura (MOR) dos concretos refratários contendo geopolímeros preparados com 25%-p de MKHP + 9.5%-p de SA (C1A), MKHP + 9.5%-p de H ₂ O (C1B), MK800 + 9.5%-p de SA (C2A) e MK800 + 9.5%-p de H ₂ O (C2B). As amostras foram obtidas após secagem 110°C por 24h ou queima a 815°C por 5h.	70
Figura 4. 14 – (a) densidade aparente (ρ_a), (b) porosidade aparente (PA) e (c) módulo de ruptura à flexão em 3 pontos (MOR) das composições ligadas com geopolímeros contendo diferentes teores de solução ativadora (SA) em 8,5, 9,5 e 10,5%-peso.	73
Figura 4. 15 – (a) Módulo elástico absoluto (E) e variação do módulo E (VME) em função do número de ciclos térmicos (ΔT de ~600°C) e (b) condutividade térmica (k) em função da temperatura para o monolito semi-isolante produzido com geopolímero (C1-9,5A).	74
Figura 4. 16 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do concreto C1-9,5A (obtido com MKHP + 9,5%-p SA).	75

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM: American Standard for Testing of Materials

AlF₃: Fluoreto de alumínio

Al₂O₃: Alumina

BaSO₄: Sulfato de bário

CAC: Cimento de aluminato de cálcio

CaF₂: Fluoreto de cálcio

CO₂: Dióxido de carbono

d: Diâmetro

ρ_a: Densidade aparente (g/cm³)

DME: Decaimento do módulo elástico

DRX: Difração de raios-X

E: Módulo de elasticidade (GPa)

IEA: International energy agency

k: Condutividade térmica (W/mK)

k_{ef}: Condutividade térmica efetiva

k_{cond}: Condutividade térmica por condução

k_{conv}: Condutividade térmica por convecção

k_{rad}: Condutividade térmica por radiação

K₂O: Óxido de potássio

MO: Microscopia óptica

SiC: Carbetto de silício

Si₃N₄: Nitreto de silício

SiO₂: Sílica

PA: Porosidade aparente (%)

PIM: Porosimetria por intrusão de mercúrio

TRF: Tensão de ruptura à flexão (MPa)

VLD: Variação linear dimensional (%)

ZrO₂: Zircônia

1 INTRODUÇÃO

Desde a segunda metade do século XVIII, com a revolução industrial, as economias desenvolvidas e, principalmente, aquelas em estágio emergente têm necessitado cada vez mais de maiores quantidades de energia para o seu desenvolvimento [1]. Neste sentido, o consumo mundial de energia primária entre 1965 e 2020 aumentou gradativamente, devido principalmente ao crescimento da população, a urbanização, o crescente desenvolvimento tecnológico e ao aumento da globalização e industrialização [2].

A crise do petróleo na década de 1970 expôs a fragilidade das grandes potências econômicas por estas serem totalmente dependentes de recursos fósseis. Como consequência, iniciou-se a procura por fontes alternativas de energia, como a energia nuclear, solar, eólica e biomassa. Adicionalmente, a busca por formas mais eficientes da utilização desses recursos tem sido amplamente explorada, resultando na otimização do consumo de energia efetuado por variados equipamentos que vão desde os eletrodomésticos até os industriais de grande porte [3].

A atividade industrial no mundo responde por uma grande fração do consumo energético global, sendo responsável por cerca de 38% (169 EJ) do uso total de energia em 2021, de acordo com o último levantamento realizado pela *International energy agency* (IEA). Uma parte significativa destes recursos é comumente direcionada para setores industriais que possuem processos que operam em altas temperaturas. Estas indústrias, conhecidas como energointensivas (siderúrgicas, metalúrgicas, petroquímicas, de cimento, entre outras), consomem energia principalmente para o aquecimento, manutenção e ajuste da temperatura de equipamentos [4,5].

Dessa maneira, fica evidente que a gestão de energia é uma ferramenta indispensável para o aprimoramento de setores importantes para a economia. A adoção de boas práticas também possibilita o aumento da produtividade, competitividade e redução do custo energético, o que beneficia o consumidor em nível local e global, com redução nos preços dos produtos manufaturados e menos emissões de gases de efeito estufa.

Nos últimos anos, tem havido esforços para encontrar soluções que possam minimizar as perdas de energia térmica nos processos industriais. Para tanto, a procura por materiais isolantes mais eficientes tem se tornando cada vez mais frequente. Como resultado, o desenvolvimento de refratários isolantes e semi-isolantes têm sido essenciais para contribuir para o ótimo desempenho das indústrias que consomem este tipo de produto [6–8].

A fim de reduzir as perdas de calor em altas temperaturas, são utilizados diferentes tipos de materiais isolantes térmicos. Os mais comuns são aqueles feitos de fibras cerâmicas. Porém, apesar de serem bons isolantes, estes tendem a perder a eficiência do isolamento térmico ao longo do tempo, necessitando de maiores cuidados durante a inspeção e manutenção. A fabricação destes materiais está associada a possibilidade de toxicidade para a saúde e ao meio ambiente. Além disso, algumas fibras cerâmicas também podem ser frágeis e mais propensas ao desgaste, o que pode limitar o seu uso em determinadas aplicações [9–11].

Uma solução promissora para substituir as fibras cerâmicas são os refratários macroporosos. Estes consistem em uma matriz refratária com a presença de uma segunda fase contendo poros com diâmetro médio maior que 50 nm. Com base na escolha das matérias-primas e na rota de processamento utilizada, a microestrutura resultante destas cerâmicas pode ser capaz de dificultar tanto a transferência de calor por meio da condução através da rede cristalina, quanto pelo mecanismo de radiação em altas temperaturas [12–14].

Os refratários macroporosos podem ainda oferecer várias vantagens, como: adequada resistência mecânica a elevadas temperaturas, maior resistência à abrasão, resistência ao desgaste, maior durabilidade e rigidez quando comparados com aqueles constituídos por fibras cerâmicas. Eles, em geral, não apresentam toxicidade, podem ter sua microestrutura controlada e são mais leves do que outros tipos de materiais isolantes, o que os tornam mais fáceis de manipular e instalar [12–14].

No entanto, ainda existem desafios a serem superados para permitir que os refratários macroporosos sejam usados amplamente, substituindo os

isolantes térmicos baseados em outros tipos de materiais cerâmicos. Pode-se mencionar por exemplo:

- i) O controle microestrutural para a obtenção de adequadas propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas e químicas. Para isso, diversos tipos de materiais (aditivos) e técnicas experimentais de processamento podem ser utilizados e/ou combinados.
- ii) O design de novos projetos de revestimentos cerâmicos e a viabilidade da exposição de refratários porosos ao contato direto com metais líquidos.

Neste contexto, essa dissertação investigou a incorporação de microesferas poliméricas e cerâmicas como aditivos porogênicos no desenvolvimento de refratários macroporosos avançados do tipo semi-isolante. Buscou-se otimizar a microestrutura destas cerâmicas e, conseqüentemente, obter materiais com adequada condutividade térmica, densidade e resistência mecânica para atender às necessidades dos equipamentos empregados na produção e transporte de alumínio fundido. Adicionalmente, foi avaliado o uso de diferentes tipos de ligantes comerciais e alternativos nas composições desenvolvidas, a fim de ajustar o comportamento mecânicos dos semi-isolantes produzidos.

1.1 Objetivos

O objetivo dessa dissertação consistiu na investigação da viabilidade do uso de microesferas poliméricas e cerâmicas no desenvolvimento de composições refratárias macroporosas do tipo semi-isolante, visando obter materiais com densidade aparente entre 1,3 – 1,7 g/cm³, adequada resistência mecânica (Módulo de ruptura à flexão > 3 MPa após desmoldagem) e condutividade térmica menor que 1 W/m.K entre 30 – 800 °C.

Para se atingir este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Elaborar uma composição a base de sílica fundida e analisar os efeitos da incorporação de diferentes teores de microesferas poliméricas e cerâmicas nas propriedades reológicas, físico-mecânicas e térmicas destes materiais;
- Avaliação da influência de diferentes tipos de ligantes comerciais no comportamento mecânico e termomecânico de uma composição refratária semi-isolante contendo um teor otimizado do aditivo porogênico;
- Investigar a viabilidade da substituição total de cimento de aluminato de cálcio (CAC) por um geopolímero no refratário desenvolvido, a fim de se obter um refratário poroso e com resistência mecânica a verde otimizada;
- Comparação das propriedades e desempenho dos refratários desenvolvidos com produtos comercialmente disponíveis, com o objetivo de delinear os avanços tecnológicos obtidos neste estudo e prospectar possíveis aplicações que poderiam se beneficiar do uso destes materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais refratários

Materiais refratários são aqueles que apresentam adequada estabilidade térmica, química, física e mecânica a elevadas temperaturas e quando expostos a ambientes quimicamente hostis. Eles são amplamente utilizados em vários equipamentos industriais, como em fornos, fornalhas, caldeiras, entre outras. Dentre as cerâmicas com propriedades refratárias, destacam-se os óxidos de silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), zircônio (ZrO_2), magnésio (MgO), além do carbeto de silício (SiC), nitreto de silício (Si_3N_4), entre outros.

Em geral, estes materiais desempenham duas funções principais: (i) atuam como uma barreira protetora de estruturas e equipamentos, suportando solicitações mecânicas, erosão térmica e corrosão química causada por gases de combustão, metais líquidos e escórias fundidas; e (ii) promovem o isolamento térmico, minimizando as perdas de calor entre o meio isolado e o ambiente externo. Por esse motivo, os refratários são frequentemente utilizados no revestimento de equipamentos de diversos setores industriais, como a siderurgia, produção de vidros, cimento, petróleo e gás, metalurgia, entre outras [15,16].

A ASTM C72 define os materiais refratários com base em diversas classificações, sendo as duas principais: (i) natureza química/mineralógica; e (ii) forma física final [17]. No que se refere à primeira classificação, estas cerâmicas podem ser categorizadas de acordo com a composição química e mineralógica predominante na mistura dos componentes que os constituem. Frequentemente, eles são divididos em três grupos: ácidos (sílica, alumina), básicos (MgO , CaO , cromita) e neutros (SiC , zircônia) [18].

Quanto à forma física, podem ser divididos em refratários conformados e não conformados. Os conformados são produzidos em formas específicas e padronizadas, como tijolos, blocos, placas, tubos e outros formatos pré-formados. Em geral, eles são fabricados a partir de processos de moldagem, prensagem ou extrusão.

Já os refratários não conformados, também conhecidos como monolíticos, são produzidos a partir da mistura de diversos pós, podendo ser aplicados em superfícies diversas. Eles são obtidos por meio da mistura das matérias-primas particuladas com água, aditivos e ligantes, que resultam em misturas que podem ser instaladas de acordo com as necessidades do projeto em questão. Dessa forma, os monolíticos são utilizados em aplicações que exigem maior diversidade de forma e dimensão do revestimento, especialmente superfícies curvas ou irregulares [17,19].

A fim de elucidar as principais diferenças entre os refratários conformados e não conformados, a Tabela 2.1 apresenta um comparativo entre ambas as classes.

Tabela 2.1 – Comparação entre os refratários conformados (tijolos) e não-conformados (monolíticos). Adaptado de [20].

	Tijolos	Monolíticos
Definição	Refratários pré-moldados sinterizados antes da instalação	Refratários não queimados previamente, com diferentes tamanhos de partícula e aplicados diretamente no local de instalação
Instalação	Requer tempo e técnicos altamente qualificados	Etapa de cura e maiores cuidados no processamento são necessários, porém a instalação leva um menor tempo.
Tamanho de poro	~ 20 - 25 μm	~ 1 – 2 μm
Condutividade térmica (k)	Por serem mais densos apresentam k relativamente alto	Menor condutividade térmica devido à menor transferência de calor por radiação
Estabilidade dimensional	Mais estável por ser um material já sinterizado	Menos estável devido a variação dimensional durante a sinterização no local de instalação

Neste contexto, nos projetos do revestimento de equipamentos industriais (fornos, caldeiras, cadinhos etc.) são combinados vários tipos de refratários com distintas propriedades, visando otimizar o processo que ocorre sob elevadas temperaturas e, conseqüentemente, seus custos. Em geral, os refratários densos são instalados formando a superfície externa ou camada de trabalho da estrutura ou equipamento, havendo a exposição destas cerâmicas ao contato

direto com metais fundidos, escórias e gases em alta temperatura. Por outro lado, aqueles instalados na parte mais interna do revestimento (próximos a carcaça metálica) podem ser porosos, uma vez que a porosidade presente na microestrutura contribui para minimizar a transferência de calor [19].

2.2 Cerâmicas refratárias para isolamento térmico

Os isolantes térmicos comumente apresentam baixos valores de condutividade térmica e podem ser empregados em diferentes faixas de temperatura, desde criogênicas (abaixo de 0° C) a elevadas temperaturas ($T > 600$ °C) [20,21]. Dessa forma, eles são utilizados principalmente para: i) evitar perda acentuada de calor, e com isso reduzir o consumo de energia; ii) manter a temperatura do processo adequada; iii) garantir a proteção térmica do forno/equipamento da temperatura ambiente variável; iv) reduzir o desconforto térmico dos operadores em serviço; entre outros [21]. Portanto, são materiais de vital importância, os quais asseguram a continuidade de diversos processos de fabricação dos mais distintos produtos que encontramos no nosso dia a dia.

Os refratários isolantes ou semi-isolantes são cerâmicas especiais usadas para proteger equipamentos, calhas, caldeiras, chaminés, cadinhos de transporte e fornos contra altas temperaturas e condições adversas. Alguns critérios utilizados para a classificação destas cerâmicas são: condutividade térmica (k), refratariedade, densidade, teor de poros, estabilidade dimensional, entre outras. Essas classificações são cruciais para garantir que o material escolhido para a aplicação seja adequado para as condições de operação específicas e proporcione o máximo de proteção e desempenho [21].

Os tipos mais comuns compreendem os tijolos e concretos refratários (isolantes ou semi-isolantes), fibras cerâmicas (ou mantas cerâmicas) e refratários macroporosos. Apesar de existirem diferenças nos métodos de fabricação destes materiais, sua natureza químico-física e desempenho são semelhantes.

2.2.1 Tijolos e concretos isolantes e semi-isolantes

Os tijolos refratários isolantes ou semi-isolantes são largamente utilizados pela indústria por serem alternativas mais econômicas. Eles são produzidos com matérias-primas naturais, como argilas refratárias, perlita, diatomáceas, vermiculita ou quartzo, com métodos de conformação convencionais, sendo a prensagem e a extrusão as mais utilizadas. Sua microestrutura porosa é normalmente obtida pela atuação de aditivos porogênicos (os quais se decompõem durante a queima), como o pó de serragem, coque, espumas orgânicas, papel, amido ou esferas poliméricas. Eventualmente, são adicionados agregados porosos, como alumina globular, mulita ou chamotes leves às formulações destes produtos. Entretanto, o ajuste microestrutural para a redução da condutividade térmica deles é limitada, uma vez que se tem pouco controle sobre a distribuição do tamanho de poros. Suas aplicações abrangem vários segmentos industriais, como na manufatura de materiais cerâmicos e na metalurgia, devido ao baixo custo, fácil produção e instalação dos mesmos [22–24].

Os concretos refratários são obtidos pela mistura de matérias-primas grosseiras (agregados com diâmetro entre 6 mm - 100 μm) e finas ($d > 100 \mu\text{m}$), um agente ligante e aditivos químicos. Os agentes ligantes disponíveis são variados, sendo aqueles classificados como hidráulicos (i.e., cimentos de aluminato de cálcio e as aluminas hidratáveis [19]) os mais amplamente utilizados para promover a coesão do corpo conformado. Destaca-se, em geral, o uso de agregados de vermiculita, tijolos isolantes moídos, perlita e sílica como constituintes das composições e a introdução de aditivos espumantes e porogênicos durante seu processamento [21].

Tijolos e concretos isolantes e semi-isolantes, em geral, possuem porosidade variando de 30 a 90%, com distribuição de tamanho de poros bastante ampla. Embora, a condutividade térmica desses materiais seja frequentemente relacionada à sua densidade volumétrica, outros parâmetros como a porosidade, composição química e mineralógica, e formato e tamanho dos poros influenciam significativamente na habilidade do refratário em

transportar calor através de sua microestrutura [21,25,26]. Nota-se que durante a manufatura destes produtos obtém-se um limitado controle sobre a distribuição de tamanho dos poros e do tipo predominante de porosidade (aberta ou fechada) a ser gerada na microestrutura final. Nesse sentido, outras propostas de refratários isolantes, como as fibras cerâmicas, por exemplo, surgiram como alternativa aos tijolos.

2.2.2 Refratários a base de fibras cerâmicas

As fibras cerâmicas, também conhecidas como mantas isolantes, são compostas por longas fibras finas emaranhadas (vários micrômetros de diâmetro) formando uma extensa rede de poros, geralmente preenchidos por ar. Devido à sua natureza leve e altamente porosa, estes materiais apresentam baixa condutividade térmica e reduzida capacidade de transferência de calor [27]. Isto se deve às suas baixas densidades ($0,01-0,1 \text{ g/cm}^3$) e a elevada porosidade (85% a 98%-volume). Estas características permitem que estes materiais sejam utilizados em ambientes de alta temperatura, mantendo um desempenho térmico consistente, com valores de condutividade térmica na faixa de $0,08 - 0,4 \text{ W/mK}$ entre 500 e 1000°C [11,28,29].

Os poros agem efetivamente na redução da condutividade por condução térmica, porém, uma vez que não há controle sobre a porosidade formada - ou seja, sua distribuição de tamanho, tipo e formato dos poros - esta influenciará de maneira limitada a redução da condutividade térmica pelos mecanismos de convecção e radiação térmica [25]. A Figura 2.1 apresenta um exemplo típico da microestrutura destes isolantes térmicos.

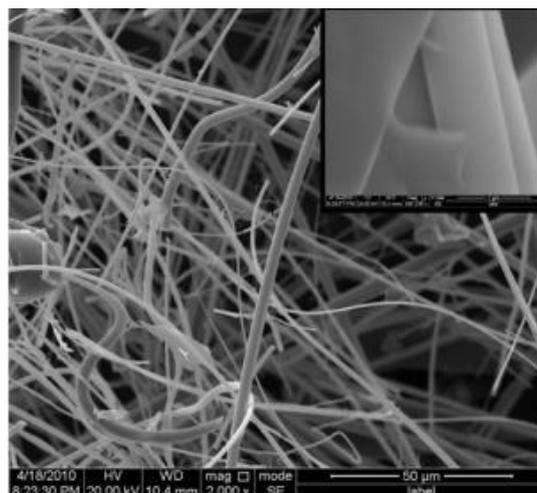


Figura 2.1 – Microestrutura típica de fibras cerâmicas refratárias [30].

Atualmente, existem três classes de fibras cerâmicas refratárias: fibras de silicatos de alcalinos terrosos, fibras de silicatos aluminosos e fibras policristalinas (óxidos metálicos, fibra de vidro, fibras cerâmicas, lá de rocha, entre outras). Com exceção das fibras policristalinas, formadas por cristais de mulita e alumina, as demais classes são geralmente formadas por fibras vítreas cujas temperaturas máximas de utilização não ultrapassam 1300 °C. Fibras policristalinas, por sua vez, podem ser utilizadas em temperaturas superiores, mas a faixa de temperatura de maior frequência de uso para estes materiais é inferior a 1700 °C [11,27,31].

As fibras cerâmicas podem ser conformadas e disponibilizadas em diferentes formas, incluindo mantas, lâminas e produtos conformados à vácuo (como tijolos e placas). Comparados aos tijolos e concretos isolantes, esses materiais têm menor densidade e condutividade térmica efetiva. Além disso, eles não precisam passar por processos de secagem e queima prévios [32,33]. Adicionalmente, devido à menor rigidez, os refratários a base de fibras apresentam maior resistência ao início da propagação de trincas geradas por tensões térmicas que surgem devido a gradientes bruscos de temperatura durante o uso.

Em contrapartida, certas desvantagens têm limitado a utilização destes materiais. Segundo Tonnensen e colaboradores [34], uma vez que estas cerâmicas são expostas a altas temperaturas por períodos extensos, as fibras

amorfas tendem a cristalizar, o que resulta na sua sinterização, densificação e retração volumétrica. Por outro lado, o crescimento de cristais, a formação de ligações primárias entre os filamentos e aumento da densidade podem ser observados nos materiais a base de fibras policristalinas. Estas modificações na microestrutura resultam em aumento na condutividade térmica e até mesmo na formação de regiões densificadas que pode se desprender com o tempo, reduzindo a espessura da camada semi-isolante, comprometendo assim a eficiência do isolamento térmico do sistema [11,25].

Outro problema vinculado ao uso de fibras cerâmicas refratárias é a toxicidade destes materiais para os seres humanos, pois, uma vez inaladas, elas adentram nas regiões internas, perfurando o tecido pulmonar, o que estimula a liberação celular de mediadores inflamatórios pelo organismo. Dessa forma, a exposição prolongada a esses mediadores inflamatórios pode resultar em ferimentos no tecido, que podem favorecer o surgimento de câncer no indivíduo. Além disso, estes materiais podem contribuir diretamente na indução de neoplasias por gerarem radicais-livres ao serem atacados pelos tecidos e fluidos pulmonares. Tais radicais livres, por sua vez, podem atacar o material genético humano, causando danos ao DNA [9,35].

Portanto, apesar dos refratários fibrosos apresentarem reduzidos valores de condutividade térmica, em comparação aos tijolos e concretos refratários, as desvantagens associadas a estes materiais podem dificultar sua utilização. Vários estudos [5,36–40] foram realizados nas últimas décadas com o foco no desenvolvimento de materiais para isolamento térmico em altas temperaturas. Nesse sentido, as cerâmicas macroporosas se apresentaram como uma opção de grande interesse para este propósito.

2.2.3 Cerâmicas macroporosas

O interesse nestas cerâmicas tem sido crescente nos últimos anos graças à sua versatilidade e propriedades que as diferem das cerâmicas convencionais, como elevada área superficial específica, alta permeabilidade e baixa condutividade. Essas propriedades permitem seu uso em diferentes aplicações,

sendo as mais comuns: filtros e membranas industriais, scaffolds e implantes na área médica, suporte para catalisadores químicos, isolantes térmicos e acústicos, entre outras [12,16,41–43].

Em comparação às fibras cerâmicas refratárias, é possível produzir cerâmicas macroporosas com diferentes composições mineralógicas, dependendo das matérias-primas disponíveis (naturais ou sintéticas). Tal possibilidade promove o desenvolvimento de refratários para isolamento térmico com capacidade de atuação em temperaturas superiores àquelas suportadas pelas fibras. Além disso, vantagens como maior resistência à erosão por gases em elevada velocidade e maior estabilidade dimensional durante o uso são apresentadas por estas cerâmicas [29,44].

A Figura 2.2 mostra a evolução da condutividade térmica mensurada para distintos materiais isolantes térmicos, onde destaca-se a obtenção dos maiores valores k para as amostras mais densas (como os tijolos e concretos refratários) e a reduzida transferência de calor de uma espuma cerâmica (macroporosa) e de um refratário a base de fibras [36].

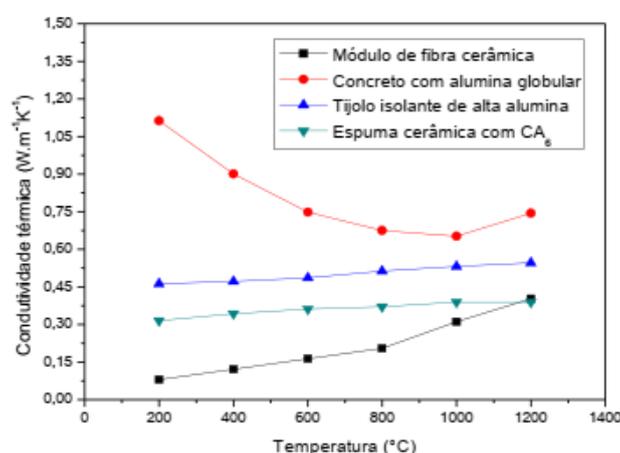


Figura 2.2 – Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes refratários cerâmicos utilizados como isolantes térmicos [36].

As cerâmicas macroporosas são materiais com elevada porosidade em sua microestrutura, apresentando tamanho de poros que pode variar de dezenas de nanômetros a centenas de micrômetros ($d > 50$ nm, IUPAC) [14]. Os poros podem assumir diferentes configurações. A Figura 2.3 ilustra a presença de: (1)

poros abertos e não conectados, o que limita a penetração de um fluido, mas sem permear totalmente o material; (2) poros fechados e, portanto, inacessíveis (podem já estar previamente no interior de uma partícula ou se desenvolver na própria sinterização); e (3) poros abertos e conectados, que permitem a passagem completa de um fluido através do material [12,45,46].

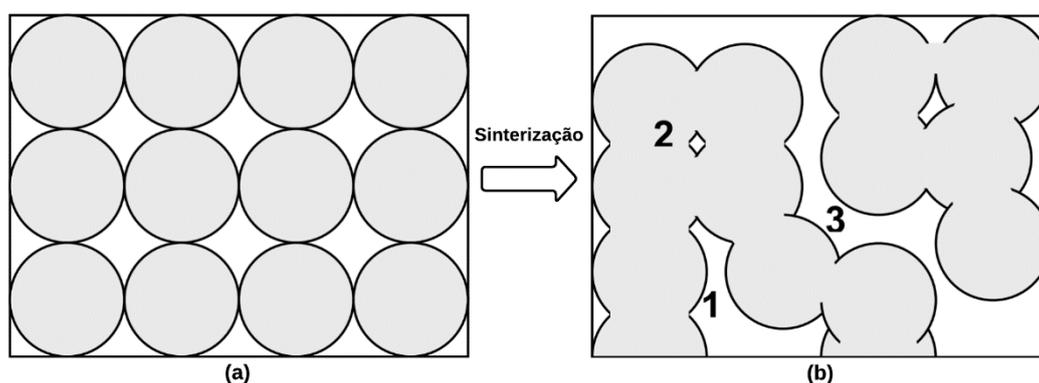


Figura 2.3 – (a) Empacotamento de partículas monomodais e (b) diferentes tipos de poros formados após a sinterização: (1) poros abertos e não conectados; (2) poros fechados; e (3) poros abertos e interconectados (adaptado de [46]).

A porosidade é uma das características mais fundamentais das cerâmicas, uma vez que tem impacto significativo em suas propriedades físicas e mecânicas. A distribuição, o tamanho e a morfologia dos poros são críticos para controlar as propriedades. Por exemplo, a interconectividade dos vazios pode influenciar a capacidade de filtração e separação de materiais porosos, como membranas e filtros (onde a permeabilidade e seletividade são importantes). Já a predominância de poros fechados influencia na capacidade do material isolar o calor [12,47].

Cada tipo de aplicação possui exigências específicas sobre as características das cerâmicas porosas, como o tipo de porosidade (aberta ou fechada), morfologia e a distribuição de tamanho dos poros. Essas propriedades são conseguidas a partir dos vários métodos disponíveis de fabricação, os quais possibilitam ajustar a porosidade formada no material. Permitindo assim, que cerâmicas macroporosas possam ter suas microestruturas engenheiradas [13,14].

2.3 Métodos de processamento de cerâmicas macroporosas

O processamento de cerâmicas porosas pode ser realizados a partir de várias técnicas, cada qual possui suas particularidades e parâmetros de processo, de modo que, variando-os torna-se possível o ajuste da distribuição de tamanho de poros, a morfologia e o tipo de porosidade predominante na microestrutura [13]. As técnicas comumente reportadas na literatura incluem: réplica de molde [48–50]; espumação direta [51–53], técnicas baseadas em manufatura aditiva [48,54] e incorporação de agentes de sacrifício (aditivos porogênicos) [13,14,42,54–59].

A obtenção de cerâmicas pelo método de réplica de modelo (Fig. 2.4a) se baseia na utilização de uma espuma macroporosa (pré-forma), geralmente polimérica, que posteriormente é impregnada ou infiltrada por uma suspensão cerâmica. Após a queima, com a decomposição da espuma, a peça cerâmica resultante consistirá em uma réplica negativa da mesma. As peças obtidas a partir desta técnica geralmente apresentam estrutura formada por poros abertos e interconectados, sendo elas adequadas para uso em aplicações como: catalisadores, filtros para recuperação de vapor, refino, purificação de químicos, entre outras [12,13].

Por outro lado, a técnica de modelos de sacrifício (Fig. 2.4b) – adição de aditivos porogênicos – tem sido frequentemente utilizada pelo seu baixo custo e facilidade de aplicação para obtenção de peças porosas. Ela consiste na incorporação e pirólise de materiais orgânicos e inorgânico de fácil decomposição, os quais são misturados com as matérias-primas na etapa de preparo da massa ou suspensão cerâmica. Assim, após o processo de queima, estes aditivos são removidos da microestrutura, gerando poros. Uma das principais vantagens da aplicação deste método é a possibilidade de ajuste deliberado da porosidade, morfologia e distribuição de tamanho dos poros no corpo cerâmico final através da escolha adequada das características químicas e físicas do aditivo porogênico [12–14,60].

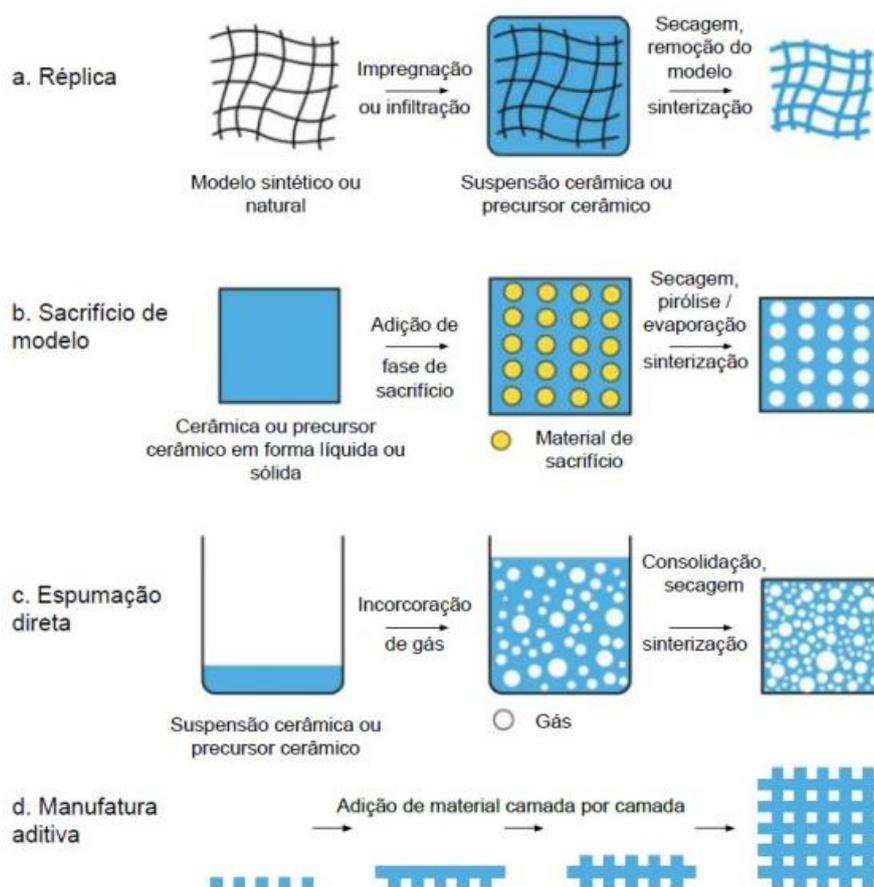


Figura 2.4 – Esquema ilustrativo da obtenção de cerâmicas porosas a partir das técnicas de processamento (a) réplica, (b) sacrifício de modelo, (c) espumação direta e (d) manufatura aditiva [5,13].

A etapa mais crucial nesta técnica é a remoção da fase de sacrifício por pirólise, evaporação ou sublimação. Esses processos podem envolver a liberação de uma quantidade excessiva de gases e devem ser realizados em taxas suficientemente baixas para evitar a fissuração da estrutura porosa [47].

A espumação direta (Fig. 2.4c) permite a produção de cerâmicas macroporosas a partir da incorporação de ar, via agitação mecânica, sopro químico ou *in situ* (geração de gases pelas reações químicas), em uma suspensão ou meio líquido contendo partículas cerâmicas e aditivos (ligantes, dispersantes, surfactantes etc.). Após a consolidação e queima desta espuma cerâmica, obtêm-se peças com poros que reproduzem o formato e distribuição das bolhas produzidas.

Portanto, o controle da porosidade é feito pela escolha dos parâmetros de processamento usados na incorporação de ar, além da estabilização das bolhas (obtida usualmente via surfactantes). Após a conclusão do processamento, em geral, a espuma cerâmica pode apresentar a predominância de poros fechados, o que contribui para a redução da condutividade térmica do material. Por outro lado, a necessidade de equipamentos específicos, dificuldade de ajustar os parâmetros de processamento e a reduzida estabilidade das bolhas que constituem a espuma trazem vários desafios para o seu emprego em larga escala [14,47].

Ao contrário das técnicas mencionadas anteriormente, aquelas baseadas em manufatura aditiva – comumente conhecida como impressão 3D – tornam-se vantajosas por possibilitar a impressão de estruturas porosas projetadas com maior precisão, como é o caso do método de deposição de filamentos (Fig. 2.4d). No entanto, desafios como ajustes da reologia das suspensões cerâmicas e o alto custo dos equipamentos requeridos limitam seu emprego apenas para a confecção de peças de dimensões menores, visando aplicações mais avançadas [48,54,61,62].

Com o desenvolvimento de novos equipamentos e aprimoramento das técnicas de manufatura aditiva de materiais cerâmicos é esperado que a fabricação de cerâmicas macroporosas possa ser beneficiada. Com isso, será possível obter um maior controle microestrutural, abrindo caminho para a produção de materiais porosos com propriedades melhores do que as encontradas atualmente [48,61,62].

Além dos métodos abordados na presente revisão, é possível ainda identificar outras formas de processamento de cerâmicas macroporosas que se encontram em desenvolvimento, como por exemplo: a fundição por congelamento (*freeze casting*) [63–65], a fabricação de cerâmicas celulares derivadas de polímeros [66] e a espumação de sólidos superplásticos em elevadas temperaturas [67].

No presente trabalho a incorporação de aditivos porogênicos (material de sacrifício) foi adotada como rota de processamento para a produção dos refratários macroporosos, devido sua simplicidade de aplicação e a possibilidade

de ajuste dos poros gerados na matriz cerâmica a partir das características físico-químicas dos aditivos selecionados. Como mostrado na Figura. 2.5, o método de modelo de sacrifício permite a obtenção de cerâmicas macroporosas com porosidade variando de 20% a 90% e em uma ampla faixa de tamanho de poros possíveis.

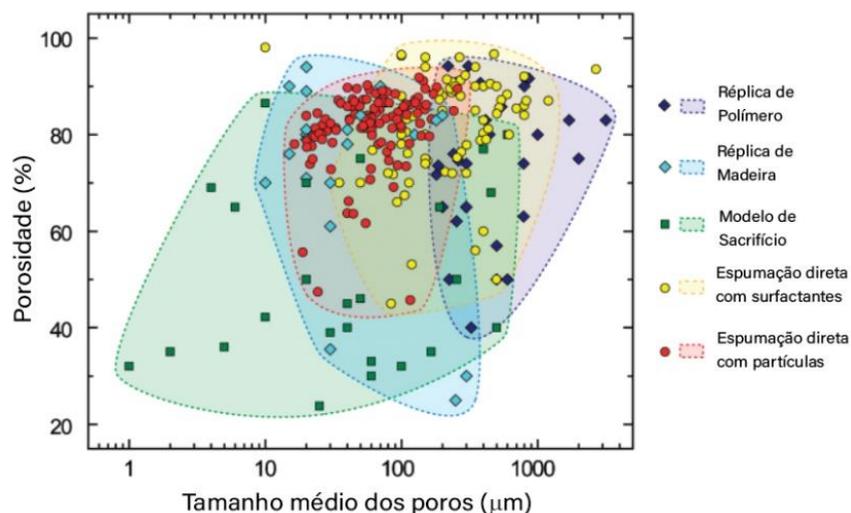


Figura 2.5 – Porosidade típica e tamanho médio de poro obtidos por meio dos métodos de processamento de réplica, modelo de sacrifício e espumação direta (adaptado de [47]).

2.4 Aditivos porogênicos

A incorporação de agentes porogênicos à composições cerâmicas promove, durante o processo de queima, a pirólise destes aditivos e sua eliminação do corpo cerâmico, deixando poros cujos tamanhos estão relacionados com a distribuição do tamanho das partículas iniciais destes aditivos [14]. Existem inúmeros estudos que apresentam o uso de diversos tipos de materiais para este fim, sejam eles naturais ou sintéticos, incluindo partículas ou fibras orgânicas de origem vegetal [68], polímeros [58,69], hidróxido de alumínio [70,71], além de resíduos industriais, como pó de vidro, cinzas volantes, casca de ovo, lodo de celulose, entre outros [57,72–76].

Contudo, o uso destes aditivos porogênicos não permite um ajuste mais fino sobre a morfologia da porosidade formada [68]. Neste contexto, as microesferas poliméricas e cerâmicas têm atraído o interesse de muitos pesquisadores devido aos seus tamanhos (geralmente menor que 1000 μm de diâmetro, podendo ser densas ou ocas), baixa densidade, alta área superficial, boa estabilidade mecânica e térmica e alta permeabilidade superficial.

Em geral, as microesferas possuem composições baseadas em vidro, cerâmica, grafite ou polímeros e podem ser potencialmente aplicadas como: aditivos redutores de peso; encapsulamento e imobilização de substâncias bioativas e cataliticamente ativas; carreadoras de aditivos/drogas; agentes porogênicos; entre outras [77,78].

Neste trabalho, microesferas poliméricas expandidas e microesferas ocas de cerâmica foram selecionadas como aditivos porogênicos, em virtude da possibilidade de se obter refratários com um melhor ajuste da porosidade resultante em suas microestruturas.

2.4.1 Microesferas poliméricas expansíveis ou pré-expandidas

Microesferas poliméricas são pequenas partículas esféricas (variam entre 20 e 120 μm) constituídas de um invólucro termoplástico encapsulando um agente de expansão (Figura 2.6). Estas são obtidas no estado não expandido, mas sua expansão pode ser facilmente induzida aquecendo-as a temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea do polímero que compõe o invólucro. Quando aquecidas, a pressão interna do gás aumenta e a casca termoplástica amolece, gerando um expressivo aumento de volume das microesferas [42,59,79].

A capacidade de expansão e a baixa densidade, combinadas com a forma esférica, podem proporcionar uma série de vantagens, incluindo a capacidade de formar poros em materiais cerâmicos de maneira controlada [80]. O uso destas microesferas como modelo de sacrifício promove uma queima rápida com temperaturas de expansão entre 80 e 230 $^{\circ}\text{C}$ (dependendo da composição da

casca), além da formação de um elevado volume de poros usando uma baixa quantidade de aditivo porogênico.

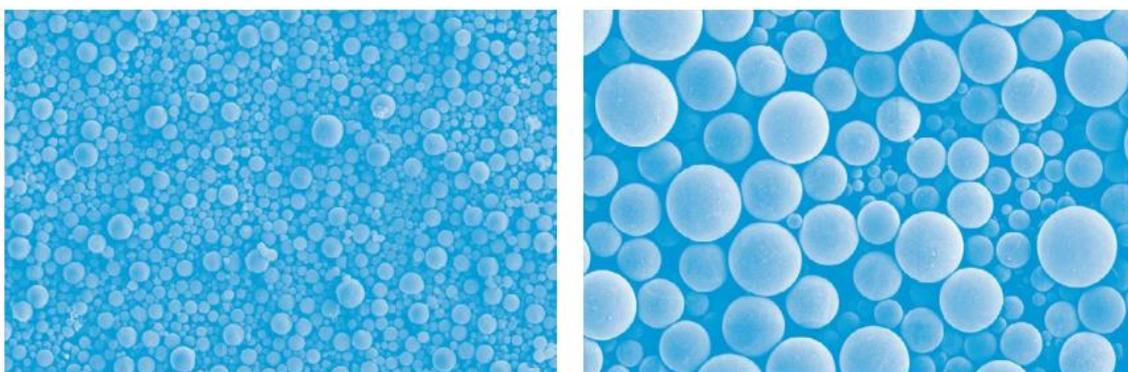


Figura 2.6 – Imagens produzidas por MEV de microesferas poliméricas (Expancel) não expandidas (esquerda) e do expandidas (direita) [80].

As microesferas poliméricas estão disponíveis em diferentes tipos como pré-expandidas, não-expandidas, úmidas e secas. A escolha do material mais adequado depende do processo em questão. Por exemplo, às pré-expandidas são recomendadas para processos com baixa geração de calor, enquanto as não-expandidas funcionam como agentes que promovem expansão. Além disso, existem opções úmidas para processos com meio aquoso e secas para processos sem a presença de líquidos [80].

É possível encontrar alguns poucos estudos empregando o uso de microesferas poliméricas como aditivos para formar poros em cerâmicas. Por exemplo, Andersson e colaboradores [59] utilizaram microesferas termoplásticas não expandidas para produzir alumina macroporosa através da técnica de *gel casting*. Com o método de processamento utilizado pelos autores, a gelificação térmica do ligante induziu o amolecimento da casca polimérica e resultou na expansão subsequente das microesferas. Dessa forma, foi possível obter uma microestrutura com poros ligeiramente esféricos, além de uma elevada fração de porosidade aberta. Os autores concluíram que é possível ajustar e adequar a porosidade em até 86% e a distribuição do tamanho de poros mensurada foi de 15 a 150 μm , em virtude do controle do teor e tamanho das microesferas. Além disso, teores da ordem de 1-2%-p são suficientes para gerar porosidade final

acima de 80%-vol. Porém, a expansão das microesferas poliméricas não pôde ser totalmente controlada.

A Figura 2.7 mostra algumas micrografias obtidas a partir da análise de dois corpos de prova de alumina macroporosa preparados com o uso de distintos tamanhos de microesferas. É possível observar a formação de porosidade com maior uniformidade e poros majoritariamente esféricos na composição que continha as microesferas de tamanho entre 10-16 μm (Fig. 2.7a), enquanto que aquela contendo microesferas de 33 μm apresentou uma distribuição de poros mais heterogênea (Fig. 2.7b) [59].

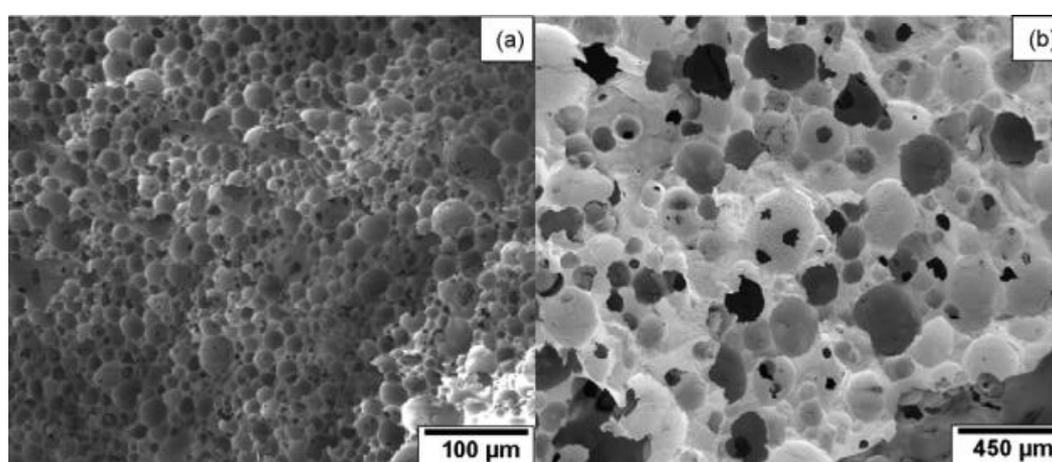


Figura 2.7 – Imagens da superfície de fratura de cerâmicas de alumina porosa onde diferentes tamanhos de microesferas de diferentes tamanhos foram usadas para criar corpos macroporosos (em (a) 83,7%-v e em (b) 82,4%-v) [47].

Por outro lado, Oset e colaboradores [42] propuseram avaliar a viabilidade do uso de microesferas poliméricas úmidas (pré-expandidas). Os autores dispersaram as microesferas em água para induzir sua expansão antes do processamento das espumas cerâmicas. Como resultado, o agente porogênico não expandiu durante o processamento, possibilitando um controle mais rígido sobre a distribuição do tamanho dos poros e a porosidade total das espumas. Além disso, foi reportado também que um reduzido teor de microesferas poliméricas foi o suficiente para promover a formação de uma alta fração volumétrica de poros. Dessa forma, os pesquisadores conseguiram produzir espumas de alumina com distribuição de poros uniforme (porosidade variando

de 65,7 a 80,2%) e mecanicamente estáveis (resistência à compressão entre 3,3 e 43,6 MPa).

2.4.2 Microesferas ocas cerâmicas

As microesferas ocas cerâmicas (MEOC) normalmente tem composição química a base de óxidos cerâmicos, como sílica, alumina, zircônia e titânio, bem como outros materiais que incluem carbonato de cálcio e magnésio. Sua principal característica é sua forma aproximadamente esférica, com uma cavidade oca no interior (como as indicadas na Fig. 2.8), que confere baixos valores de densidade aos produtos cerâmicos que as contém. Além disso, diferente de aditivos orgânicos, as esferas cerâmicas não são eliminadas durante o tratamento térmico [54,81,82].

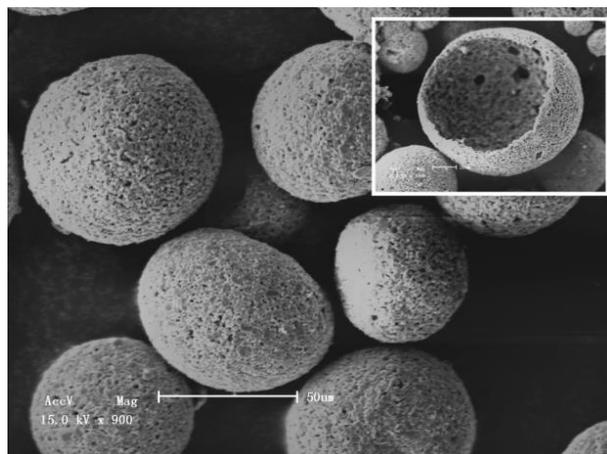


Figura 2.8 – Micrografia de microesferas ocas de alumina [81].

A combinação desses óxidos cerâmicos com a estrutura oca das microesferas promove seu uso em uma gama de aplicações, como em produtos farmacêuticos e cosméticos, atuando como agentes de enchimento que auxiliam na melhora da textura e viscosidade dos produtos. Outra aplicação comum é como agentes redutores de peso em diversos produtos, além de serem empregadas em materiais para isolamento térmico, visto que a formação de poros fechados favorece a redução da condutividade térmica.

Apesar do reduzido número de trabalhos reportando o uso de microesferas ocas de cerâmicas para a produção de cerâmicas isolantes, alguns autores [82] obtiveram com sucesso refratários macroporosos de sílica, contendo fosfato como ligante e MEOC de alumina. Além disso, neste estudo foi avaliado também o uso de B_2O_3 como aditivo fundente e fibras de mulita picada. Os resultados indicaram que a adição destes materiais à composição testada pôde efetivamente aumentar a resistência à compressão da cerâmica porosa sem alterar significativamente a sua densidade aparente. Dessa forma, foram obtidas amostras com poros majoritariamente fechados, com porosidade aparente de 62,5% e resistência à compressão de 11,97 MPa, quando foram utilizados 5 %-p de B_2O_3 e 6 %-p de fibras de mulita picada na mistura contendo as MEOC, ligante de fosfato e pó de sílica na proporção de 10:5:4 em peso, respectivamente.

2.5 Desafios para o uso de refratários macroporosos em aplicações industriais

Diante das vantagens expostas quanto a utilização de cerâmicas macroporosas em comparação aos materiais convencionais (tijolos, fibras e concretos isolantes), ainda há alguns desafios a serem explorados e superados para o uso destes materiais em escala industrial. Dentre estes desafios, pode-se destacar:

- (i) a otimização da microestrutura para a obtenção de melhores propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas e químicas;
- (ii) design de novos projetos de revestimentos cerâmicos considerando a exposição de refratários porosos ao contato com metais fundidos.

2.5.1 Adequação microestrutural para a obtenção de melhores desempenhos

2.5.1.1 Redução da transferência de calor

A força motriz de qualquer forma de transferência de calor é o gradiente de temperatura, e quanto maior for esse gradiente, maior a taxa de transferência de calor [83]. Ou seja, teoricamente a difusão térmica apenas deixará de ocorrer caso o sistema não apresente qualquer diferença de temperatura, condição esta improvável de ser atingida na prática em processos industriais. Inibir completamente o fluxo de calor através do material refratário isolante é impossível, no entanto, é possível dificultá-lo [5].

No estado estacionário, o gradiente de temperatura de um revestimento é constante, devido a cada elemento diferencial do corpo ter sua capacidade térmica satisfeita de acordo com a temperatura em que se encontra. O fluxo de calor por unidade de tempo Q através de uma área A é função do gradiente de temperatura dT/dx , que é deduzido inserindo-se a constante de proporcionalidade k_{ef} . Dessa forma, tem-se a equação de Fourier (Equação 2.1).

$$Q = -k_{ef}A \frac{dT}{dx} \quad (2.1)$$

sendo k_{ef} a condutividade térmica efetiva (W/mK) do material, A a área transversal em relação à passagem do fluxo de calor (m^2), dT o gradiente de temperatura ($^{\circ}C$) e dx a espessura (m) da placa na direção de propagação do calor. A Figura 2.9 mostra a representação esquemática do fluxo de Q através de um material.

É possível inferir a partir da Equação 2.1 que, para reduzir a quantidade de energia térmica que atravessa o material, sem modificar o gradiente térmico do sistema, é necessário aumentar a sua espessura (dx) e/ou reduzir a sua k_{ef} . Entretanto, aumentar a espessura do revestimento isolante não é algo viável, já que pode resultar na diminuição do volume útil do equipamento. Dessa forma, a engenharia de materiais busca formas de desenvolver refratários com

microestrutura otimizada para reduzir a condutividade térmica e obter materiais isolantes de alto desempenho.

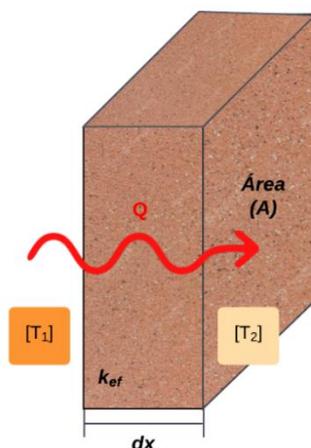


Figura 2.9 – Esquema do fluxo de calor Q através de um material, onde $T_1 > T_2$.

A condutividade térmica efetiva (k_{ef}) dos materiais é influenciada pela somatória da contribuição de três mecanismos diferentes, tais como a condução, convecção e radiação térmica.

A condução térmica é o principal mecanismo atuante em baixas temperaturas e ela ocorre quando *quantas* de energia térmica são conduzidas por meio das vibrações de vários átomos (fônons) em relação à sua posição de equilíbrio, proporcionando a transferência de calor a partir da propagação destas vibrações. O processo de condução térmica pode ser limitado, em elevadas temperaturas, através da introdução de poros/defeitos na microestrutura, os quais além de conter ar ou gases de baixa condutividade térmica, representam descontinuidades da fração sólida do material e afetam a propagação dos fônons na rede cristalina. Além disso, interações entre fônons são mais prováveis de ocorrer com o aumento da temperatura, resultando na diminuição contínua de k_{cond} , pois o livre caminho médio dos fônons será sempre reduzido [25].

A convecção térmica é um processo de transferência de calor que ocorre através do movimento de fluidos, líquidos ou gases, que transportam energia térmica. Nos materiais cerâmicos, esse mecanismo pode ocorrer devido a presença de poros abertos e interligados, onde o ar ou outros gases podem se movimentar livremente. Quando uma região do material é aquecida, o ar ou gás

naquela região se expande e se torna menos denso, causando uma elevação na pressão local, que promove a circulação natural do fluido para regiões de menor pressão, transferindo calor.

O processo de convecção térmica é, em geral, menos eficiente do que a condução térmica em materiais cerâmicos densos, devido à baixa difusividade dos fluidos. Por outro lado, em materiais porosos, onde os fluidos têm mais liberdade de movimento, a convecção pode ser um mecanismo de transferência de calor significativo [45,84]. É importante diferenciar os dois tipos de contribuição que este mecanismo pode promover: i) a convecção dentro de um único poro fechado, uma vez que o gás passa a circular dentro do poro e transfere calor desse modo; ii) a convecção entre os poros interconectados [74,75].

Nos sólidos cristalinos, a radiação térmica ocorre devido às oscilações dos átomos e moléculas que compõem o material. Essas oscilações geram ondas eletromagnéticas que são emitidas como radiação térmica (preferencialmente em comprimentos de onda do infravermelho que variam entre 100 e 1 μm). A quantidade de radiação térmica emitida pelo material depende, além da temperatura, das suas propriedades ópticas, como transmitância, refletância e absorvidade [85].

No processo de transporte de calor através do material, a parcela a ser considerada é a fração da radiação transmitida, já que a energia térmica refletida e absorvida não contribui para o fluxo de calor. Como observado na Figura. 2.10, à medida que a temperatura aumenta, a influência da radiação na condutividade térmica (k_{rad}) dos materiais tende a aumentar, pois a intensidade de radiação emitida cresce exponencialmente (Eq. 2.2) [25].

$$k_{rad} = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\beta^*} \quad (2.2)$$

sendo, σ a constante de Stefan Boltzman ($\text{W/m}^2\text{k}^4$), “n” o índice de refração do material, T a temperatura (K) e β^* o coeficiente de extinção médio, o qual é função da capacidade de absorção e de espalhamento da radiação pela microestrutura.

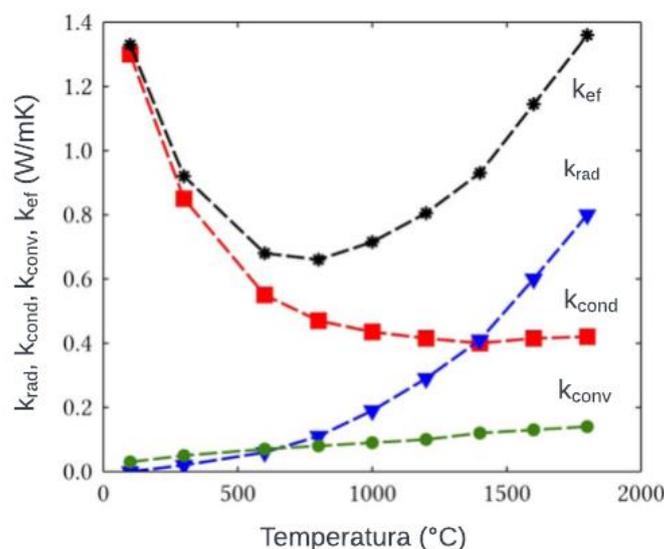


Figura 2.10 – Contribuição de cada mecanismo de transporte de calor na condutividade térmica efetiva de um material cerâmico em função da temperatura. Adaptado de [86].

Vale destacar que na faixa de temperatura em que as cerâmicas isolantes porosas são comumente empregadas (de 500 °C até ~ 1800 °C), o intervalo de comprimento de onda da radiação térmica de interesse encontra-se entre aproximadamente 1,4 e 3,7 μm , o qual se refere ao pico da potência emissiva dos materiais nessas temperaturas (Figura 2.11) [85].

Consequentemente, apesar de não haver uma definição exata do tamanho de poro ideal desejado para estar presente na microestrutura dos refratários, alguns trabalhos apresentam direcionamentos para o design da microestrutura mais adequada para minimizar a transferência de calor devido ao fenômeno de espalhamento da radiação térmica [25].

Tendo isso em mente, Pelissari e colaboradores [86] avaliaram por meio de simulações computacionais a influência do tamanho dos poros na condutividade térmica efetiva de isolantes térmicos à base de alumina, sílica fundida e mulita. Foi observado nos resultados que as cerâmicas refratárias apresentaram menores valores de condutividade térmica em elevadas temperaturas (>1000°C) quando a porosidade se encontra na faixa de tamanho de 0,5 a 3,0 μm . Em outras palavras, a obtenção de tamanhos de poros nessa faixa é favorável para tornar o material mais isolante termicamente.

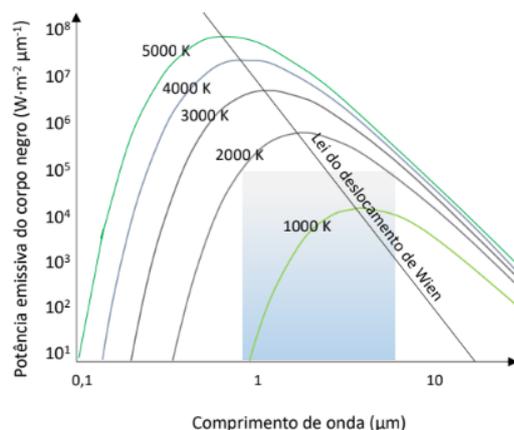


Figura 2.11 – Espectro de potência emissiva de um corpo negro em diferentes temperaturas. Adaptado de [85].

Vivaldini e colaboradores [25] concluíram que a porosidade total e o tamanho de poros são variáveis fundamentais, sendo que quanto maior a fração volumétrica de poros menor a condutividade térmica. Além disso, foi mostrado também que poros com tamanho entre 0,5 e 4,0 μm são os mais eficazes para a redução da transmissão de calor, devido à menor permeabilidade e a alta capacidade de espalhamento de radiação térmica conferida à microestrutura.

2.5.1.2 Porosidade versus resistência mecânica

De maneira geral, o aumento da porosidade tem um efeito negativo na capacidade do material em suportar solicitações mecânicas. Isso ocorre porque os poros atuam como concentradores de tensão e reduzem a seção transversal efetiva do material, facilitando a propagação de trincas e, eventualmente, à fratura do material [87].

Refratários densos (baixa porosidade) possuem maior resistência mecânica, à corrosão, a erosão e penetração por líquido e gases. Por outro lado, os refratários semi-isolantes, apesar da reduzida densidade e condutividade térmica, são limitados quanto as solicitações mecânicas suportadas [45,88].

Para minimizar o prejuízo da porosidade nas propriedades mecânicas destes materiais leves, pode-se tentar ajustar as características dos poros presentes, como a distribuição de tamanho e formatos destes vazios. Por

exemplo, Eom & Kim [89] investigaram a influência do tamanho de aditivos porogênicos (microesferas poliméricas com ~ 8, 20 e 50 μm) na microestrutura e resistência mecânica de cerâmicas porosas de carbetos de silício (SiC). Os autores observaram que a resistência à flexão e à compressão das amostras preparadas aumentaram à medida que o tamanho médio de poros diminuiu. Este efeito foi atribuído ao aumento da resistência dos apoios formados entre poros fechados e a diminuição do tamanho das falhas críticas de modo geral.

Biggemann e colaboradores [90] avaliaram uma abordagem de distribuição multimodal de poros. Os autores relataram que a resistência mecânica de cerâmicas porosas é influenciada principalmente pela arquitetura dos poros. Eles afirmaram que a presença de uma ampla gama de tamanhos de poros, pode aumentar a resistência mecânica do material. Por outro lado, poros excessivamente grandes resultaram na diminuição drástica dos valores de resistência obtidos. A presença dos poros não apenas melhorou o isolamento térmico, mas também reduziu os níveis de estresse e retardou a propagação de microtrincas [91].

Richerson [92] relacionou a tensão suportada por uma cerâmica a características da porosidade, como o tamanho e formato dos poros, a presença de defeitos ou contornos de grão adjacentes a um poro, a distância entre poros ou a distância entre estes e a superfície do material. A porosidade formada, predominantemente por poros esféricos é menos prejudicial do que aquela baseada em formas irregulares, as quais atuam como concentradores de tensão de modo mais significativo. Adicionalmente, poros abertos são mais prejudiciais à resistência mecânica, uma vez que diversas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais [92].

Dessa forma, a utilização de aditivos porogênicos com formato esférico ou aproximadamente esférico, poderá contribuir para a diminuição do prejuízo às propriedades mecânicas de refratários macroporosos. Além disso, outros meios podem ser explorados com esse objetivo, como o uso de grandes quantidades de ligantes que promovam a otimizada coesão entre os constituintes sólidos da microestrutura.

Os cimentos de aluminato de cálcio (CAC) são amplamente empregados como ligantes em concretos refratários, devido à sua grande versatilidade. Durante o processo de cura, os CAC promovem um aumento nas propriedades mecânicas do material refratário a verde, graças à sua capacidade de hidratação. Uma vez que, os cristais de hidrato gerados formam uma rede tridimensional interconectada que ligam as partículas do sistema, promovendo também a adesão entre agregado e matriz [19].

No entanto, quando expostos a temperaturas na faixa de 120°C e 370°C, os hidratos presentes na microestrutura sofrem decomposição, que resulta em uma redução significativa da resistência do material. Existe alguns fatores que exercem influência significativa na resistência do concreto a verde ligado com CAC, sendo os mais relevantes: temperatura, tempo e as condições do ambiente de cura do concreto refratário [19].

Por sua vez, os geopolímeros vêm se destacando como possíveis substitutos do CAC devido a sua efetiva ação ligante e outros benefícios, como enrijecimento relativamente rápido, elevada resistência química, mecânica e térmica, durabilidade e possibilidade de serem produzidos a partir de matérias-primas de baixo custo [93]. Esse conjunto de características possibilitam o emprego de geopolímeros em uma série de aplicações, que incluem: concretos e argamassas [94], refratários [95], imobilização de metais pesados [96,97], isolantes térmicos [95,98], etc.

Estes materiais sintéticos, denominados polímeros inorgânicos, são resultantes de reações químicas que se iniciam pela dissolução de precursores de aluminossilicatos em meio altamente alcalino (pH ~10-14) a partir de uma solução ativadora, seguido de condições específicas de cura [99]. A ativação geralmente é obtida com compostos alcalinos à base de NaOH [100]. Após vários processos sequenciados que ocorrem durante as reações, como dissolução, gelificação, condensação e precipitação, os produtos da reação levam a formação de uma rede tridimensional (Figura 2.12, [101]) com estrutura monolítica essencialmente similar aos polímeros orgânicos [102].

Os precursores utilizados na síntese destes ligantes frequentemente são compostos naturais, como caulinita, metacaulim e argilas, ou subprodutos, como

escória, cinzas volantes, cinza de casca de arroz e sílica ativa. Muitas vantagens têm sido reportadas no uso de metacaulim na síntese de geopolímeros, sendo identificado o aumento da resistência à compressão e da durabilidade das composições produzidas [93,102].

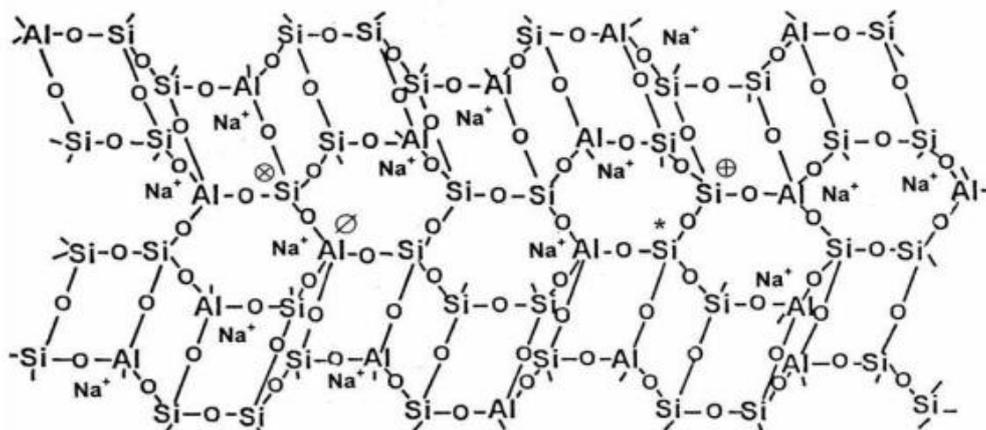


Figura 2.12 – Modelo estrutural de geopolímeros proposto por Davidovits [101].

Com base em diversos estudos sobre propriedades térmicas de geopolímeros expostos a altas temperaturas, He e colaboradores [98] constataram que os geopolímeros, especialmente àqueles produzidos com metacaulim e cinzas volantes, apresentam ótima estabilidade e condutividade térmica reduzida, com capacidade de resistir a temperaturas $> 1000^{\circ}\text{C}$ sem sofrer maiores deformações ou danos na microestrutura. Adicionalmente, a condutividade térmica de geopolímeros avaliados e a base de sódio (Na) foi maior do que àqueles preparados com potássio (K).

Aguiar e pesquisadores [103], por sua vez, produziram concretos leves usando geopolímeros à base de metacaulim ativado com cinza volante e escoria de alto-forno como ligante. Os autores conseguiram obter composições com densidade variando de $1,430 \sim 1,890 \text{ g/cm}^3$ e condutividade térmica de $0,550 \sim 0,650 \text{ W/mK}$ (T_{ambiente}).

2.5.2 Novos projetos de revestimento cerâmicos com a exposição de refratários macroporosos ao contato com alumínio líquido

O uso de refratários macroporosos em substituição aos convencionais densos podem trazer benefícios para o setor metalúrgico, especialmente para a indústria produtora de alumínio, que consome grandes quantidades de energia em seu processo de fabricação [40]

Para a produção desse material, são utilizados fornos, distribuidores, calhas e cadinhos de transporte que operam em altas temperaturas e que exigem refratários para suportar o contato com o alumínio líquido. No entanto, a exposição prolongada a esse metal pode causar danos ao revestimento destes equipamentos, o que pode resultar em falhas de produção e, conseqüentemente, prejuízos financeiros [104,105].

Neste contexto, novos projetos de revestimentos cerâmicos têm sido desenvolvidos para, além da proteção de refratários macroporosos contra a corrosão do alumínio no estado líquido, reduzir os custos relacionados a energia (uso de materiais com ótimas propriedades isolantes) proporcionando maior durabilidade e eficiência na produção desse metal. Um caminho a ser seguido nesse sentido é a otimização do revestimento cerâmico.

Tradicionalmente, os projetos de revestimento refratário para fornos e distribuidores consistem em camadas de dois a três tipos de materiais cerâmicos com propriedades distintas. A cerâmica refratária é aplicada sobre a superfície interna do forno, formando uma barreira protetora que ajuda a manter a temperatura desejada no interior do forno, ao mesmo tempo em que protege a estrutura contra a presença de substâncias corrosivas, como os gases e os materiais fundidos, além da alta temperatura.

A camada semi-isolante é instalada junto à superfície metálica (face fria) com o intuito de minimizar a perda de calor. Sobre ela é aplicada a camada permanente, que protege a carcaça contra possíveis vazamentos. Por sua vez, a camada de trabalho (face quente) é instalada sobre a permanente, que entrará em contato com o material em alta temperatura, como mostra a Figura 2.13 [40,106].

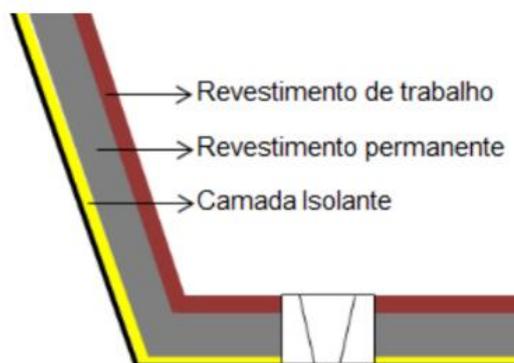


Figura 2.13 – Esquematização da composição de um revestimento refratário para o processamento de metais fundidos [107].

O projeto de um revestimento refratário é fundamental para garantir desempenho satisfatório do equipamento. A espessura da camada semi-isolante é um fator importante, pois pode influenciar positivamente reduzindo perdas térmicas. No entanto, essa camada não é adequada para o contato direto com o alumínio em alta temperatura, uma vez que sua porosidade pode comprometer a resistência mecânica e favorecer a infiltração e erosão do revestimento [40].

Em contrapartida, aumentar a espessura da camada de trabalho (denso) pode até aumentar a resistência mecânica do revestimento, mas prejudica aumentando o fluxo térmico, ou seja, o consumo de energia para manter a temperatura em níveis adequados [46].

Considerando o revestimento de cadinhos de transporte de alumínio líquido, Peterson e Blagg [108] alertaram que mudanças no projeto podem: (i) ocasionar prejuízos em termos de aumento de peso do revestimento, quando a escolha é utilizar um refratário de maior espessura, ou (ii) induzir a redução da resistência mecânica, ao se optar pelo uso de materiais semi-isolantes. Logo, a necessidade de buscar por um ponto de equilíbrio que atenda aos requisitos de baixa condutividade térmica alinhado ao máximo peso de revestimento permissível, considerando a quantidade máxima de metal a ser transportada, é de vital importância para um melhor desempenho do uso deste equipamento.

No trabalho de Marthinusen [109] é justificado a utilização de refratários semi-isolantes para alguns tipos específicos de calhas para transferência do

alumínio fundido, as quais requisitam materiais com melhores propriedades de isolamento térmico para evitar perda de calor durante este processo.

Dessa forma, existe uma necessidade de desenvolver novos designs de revestimento térmico que otimizem o desempenho destes equipamentos e os tornem mais versáteis. A busca por soluções nesse sentido, incluem maior controle da porosidade e adição de aditivos que aumentem a resistência química do refratário.

Por exemplo, Miyaji [46] utilizou concreto refratário semi-isolante como principais componentes em um revestimento de cadinho de transporte de alumínio. Os concretos tratados a 800 °C por 5 horas e posteriormente a 1050 °C por 3 horas apresentaram valores de condutividade térmica abaixo de 1 W/m.K. Tais resultados indicam um bom isolamento térmico, permitindo economia em tempo de pré-aquecimento e energia. Por outro lado, algumas restrições também foram identificadas, uma vez que determinadas solicitações podem comprometer o desempenho destes refratários, como o desgaste por erosão (gerado no processo de limpeza industrial), penetração e corrosão pelo contato e interação com o alumínio líquido.

Em resposta a tais restrições, estudos foram realizados em busca de alternativas em prol de minimizar a interação entre o alumínio líquido e refratários. Um destes estudos foi realizado por Siljan e colaboradores [110], que evidenciaram o potencial ataque do alumínio líquido em um refratário macroporoso, sendo necessário controlar a distribuição do tamanho dos poros e o emprego de aditivos anti-molhantes para reduzir a infiltração. Outro estudo conduzido por Bráulio [111] e pesquisadores destacam também a importância da escolha de composições contendo agentes anti-molhantes, os quais podem contribuir para o aumento da vida útil do revestimento.

Estes aditivos atuam aumentando a energia interfacial entre os componentes do refratário e a liga de alumínio líquido por meio da formação de nova(s) fase(s). A energia interfacial entre uma fase líquida e sólida é uma medida da afinidade entre essas fases. Quanto maior a energia interfacial entre a fase líquida e sólida, maior a tendência do metal líquido de molhar a superfície do revestimento, uma vez que isso leva à redução da energia livre do sistema.

Este efeito reduz a taxa de deterioração da face quente do refratário, ou seja, minimiza a formação de novas fases [112,113].

A utilização de aditivos anti-molhantes ainda é um tema controverso. Porém, os efeitos observados são benéficos na maioria dos casos, resultando na redução do ataque de ligas de alumínio aos refratários de aluminossilicatos. Alguns materiais, como o BaSO_4 (sulfato de bário), CaF_2 (fluoreto de cálcio), AlF_3 (trifluoreto de alumínio), têm sido empregados como aditivos anti-molhantes para melhorar a resistência a corrosão de refratários [110,112–118].

Sendo assim, é importante que sejam realizados estudos específicos para avaliar a efetividade e as consequências do uso desses aditivos, visando a otimização do desempenho e da vida útil do revestimento refratário utilizado na fabricação de alumínio.

Considerando que os refratários semi-isolantes devem apresentar valores de densidade aparente na faixa de 1,3 – 1,7 g/cm³ após a secagem a 110°C (Comissão de normas técnicas da PETROBRAS – N 1728, 2015 [119]), três tipos de agentes porogênicos (microesferas poliméricas expandidas com diferentes tamanhos e microesferas ocas cerâmicas, Tabela 3.2) foram incorporados à formulação de referência em diferentes quantidades (0,2, 0,6 ou 1,0% em peso) para ajustar os níveis de porosidade e densidade, visando atender aos requisitos técnicos desta classe de materiais.

Os teores selecionados foram escolhidos após testes preliminares e considerando o fato de que, a adição de maiores quantidades das microesferas poderia afetar em maior intensidade o comportamento reológico das misturas frescas.

Tabela 3.2 – Composição química e propriedades das microesferas cerâmicas e poliméricas* utilizadas neste estudo.

Óxidos (%-p)	Expancel 461 DET 40 d25	Expancel 461 DET 80 d30	MEO-COM 100 µm
SiO ₂	-	-	60,0 – 74,0
Al ₂ O ₃	-	-	26,0 – 35,0
Fe ₂ O ₃	-	-	1,5 – 4,0
Propriedades			
Densidade aparente (g/cm ³)	0,025 ± 0,003	0,030 ± 0,003	0,3 a 0,5
Ponto de amolecimento (°C)	> 200	> 200	1200 - 1400
Diâmetro das microesferas (µm)	35 – 55	55 – 85	100

*Dados fornecidos pelos fabricantes

Adicionalmente, visando otimizar a resistência mecânica das cerâmicas semi-isolantes preparadas, a adição de geopolímeros ao concreto de referência e em substituição aos cimentos de aluminato de cálcio foi investigada. Para isso, os geopolímeros foram sintetizados a partir da mistura de metacaulim (comercial ou obtido a partir da calcinação de uma fonte de caulim a 800°C por 2 h, Tabela 3.3) com uma solução alcalina ativadora.

Tabela 3.3 – Composição química das principais matérias-primas usadas como precursores para obtenção dos geopolímeros.

Precursores	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Demais óxidos	PF*	d ₅₀ (µm)	Fabricantes
MK800	44,82	53,29	1,13	1,13	1,12	6,87	Minasolo (Brasil)
MKHP	61,25	38,07	0,53	0,15	12,02	17,5	Metacaulim do Brasil (Brasil)

* PF = perda ao fogo (%) medida por TGA até a temperatura de 1000°C a 10°C/min.

A solução ativadora foi preparada com o uso de um agitador mecânico, efetuando-se a mistura de solução aquosa NaOH 12 M e dois tipos de sílica coloidal: (1) CS-120 (SiO₂ = 40% e H₂O = 60%, pH 11, Levasil CS40-120) e (2) RD442 (SiO₂ = 15% e H₂O = 85%, Levasil RD442), ambas fornecidas pela empresa Nouryon (Brasil). As fontes de sílica foram adicionadas até se obter razões molares fixas de SiO₂/Na₂O ~ 1,4 e H₂O/Na₂O ~ 15.

3.2 Métodos

5.2.1 Formulações dos concretos refratários

Foram avaliados concretos refratários semi-isolantes auto-escoantes, os quais tiveram suas formulações baseadas no modelo de empacotamento de Andreasen (com coeficiente de distribuição $q = 0,21$). A Tabela 3.4 apresenta os teores das matérias-primas e aditivos que foram utilizados na preparação destas composições cerâmicas.

5.2.2 Processamento e preparação das composições contendo ligantes comerciais

Após a pesagem das matérias-primas selecionadas, as composições formuladas foram submetidas a uma etapa de homogeneização a seco em um reômetro. A etapa de mistura a seco foi conduzida com uma velocidade de

rotação de 15 rpm ao longo de 2 minutos, posteriormente cerca de 9,5 a 22%-peso de água destilada foi adicionada aos pós secos gradativamente, sendo também aumentado a rotação para 45 rpm. A mistura a úmido foi conduzida por mais 5 minutos com a rotação mencionada e, num último estágio de homogeneização, empregando-se a rotação de 55 rpm por um período de 1 minuto. Tais parâmetros foram estabelecidos após testes preliminares.

Tabela 3.4 – Composições dos refratários semi-isolantes estudados neste trabalho.

	Matérias-primas (%-p)	Referência (Ref.)	SF-EX	SF-EC
Refratário	Sílica Fundida (d < 0,85 mm)	61	61	61
	Microsilica 971U	2	2	2
	Ligante (cimentos EL-60N, Secar 71, Secar 51 ou geopolímeros)	25	25	25
	Barita	6	6	6
	Fluorita	6	6	6
Aditivos	Expancel 461 DET 40 d25	-	0 – 1	-
	Expancel 461 DET 80 d30	-	0 – 1	-
	MEO-COM 100 µm	-	-	0 – 1
	Dispersante (FS 60)	0,2	0,2	0,2

Posteriormente, os concretos foram moldados sob leve vibração para a confecção de amostras no formato de barras (160 x 40 x 40 mm³ e 150 x 25 x 25 mm³), cilindros (50 mm diâmetro x 50 mm de altura) e tijolos (230 x 114 x 64 mm³) para os ensaios experimentais de caracterização. A cura dos concretos refratários foi conduzida em estufa a 30 °C por 15 horas, seguida de secagem a 110 °C por um período de 24 horas e queima a 815 °C por 5 horas. A Figura 3.1 mostra de forma esquemática o processo de preparação dos materiais avaliados neste trabalho.

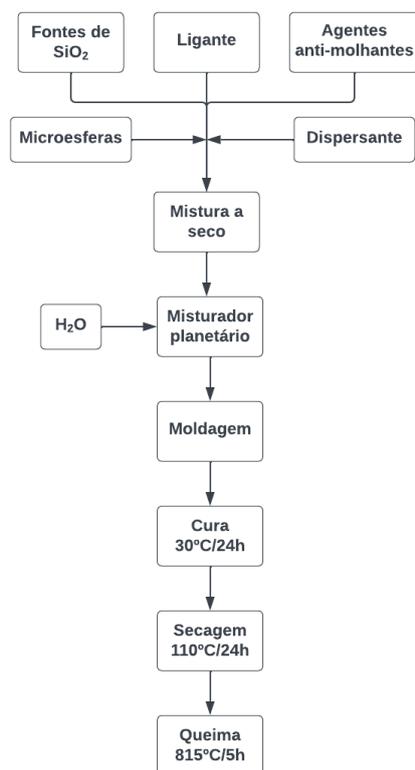


Figura 3. 1 – Fluxograma do processo de preparação das amostras contendo as microesferas e os cimentos.

5.2.3 Processamento e preparação das formulações contendo geopolímeros como ligante

Os precursores usados (metacaulim comercial ou caulim calcinado) foram misturados previamente com os demais componentes da formulação, sendo adicionado quantidade suficiente para que o teor total de geopolímero gerado fosse o mesmo equivalente ao do CAC (25%-p). Posteriormente, a composição do refratário + precursor + solução ativadora foram processados em misturador planetário durante 5 minutos, sendo obtida uma massa de elevada viscosidade, que foi moldada sob vibração com o auxílio de moldes metálicos. As amostras produzidas (barras 150 mm x 25 mm x 25 mm) foram curadas em estufa a 40°C/24h (sem umidade) antes de serem submetidas a etapa de secagem (110°C/24h) e/ou queima (815°C/5h). A Figura 3.2 mostra de forma esquemática o processo de preparação das amostras avaliadas com o uso de geopolímeros.

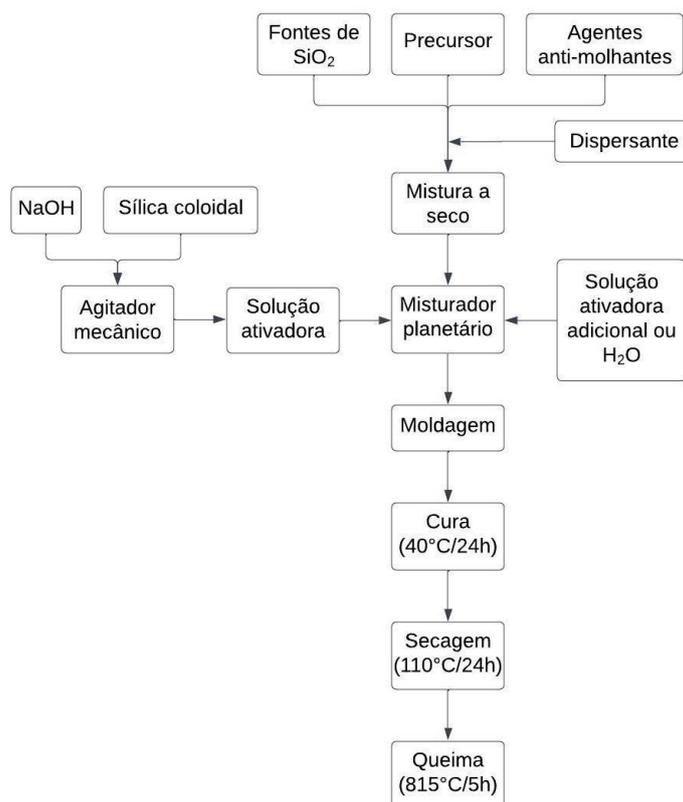


Figura 3.2 – Fluxograma do processo de preparação das amostras obtidas com geopolímeros.

5.2.4 Ensaios experimentais de caracterização

5.2.4.1 Fluidez livre e determinação do teor de água de processamento

Por meio deste ensaio foi avaliado o comportamento reológico dos refratários macroporosos utilizando-se a medida de seu índice de fluidez (medida de fluidez, Norma ASTM C-1445-13 [120]). A fluidez representa o valor de aumento percentual do espalhamento da mistura em relação ao seu diâmetro inicial. Esta propriedade é calculada com o auxílio da Eq. 3.1, onde D_f e D_i são, respectivamente, o diâmetro final e inicial da amostra.

$$\text{Fluidez (\%)} = \frac{D_f - D_i}{D_i} \times 100 \quad (3.1)$$

A partir destes testes e fixando um valor desejado de fluidez (165%), foi determinado o teor de água necessário para processar as composições estudadas.

5.2.4.2 Porosidade e densidade aparente

A determinação da porosidade aparente (PA) e densidade aparente (ρ_a) foi realizada utilizando-se o princípio de Arquimedes e em conformidade com a norma ASTM C830-00 [121] (utilizando água como líquido de imersão). Para isso, foram coletadas a massa seca (M_s), massa imersa (M_i) e massa úmida (M_u) das amostras, conforme indicado nas Eq. 3.2 e 3.3.

$$PA (\%) = \left(\frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

$$\rho_a \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \times \rho_{líquido} \quad (3.3)$$

Para determinar a porosidade total, é essencial conhecer a densidade real (ρ_r), em que se utilizou a técnica de picnometria de hélio (Micromeritics, modelo AccuPyc 1330) para calculá-la. Conhecendo-se a massa utilizada na medida, pode-se determinar a massa específica real do material, isto é, a razão entre a massa de sólido e o volume ocupado pelo sólido. A porosidade total pode ser calculada através da Equação 3.4.

$$PT(\%) = 100 \times \left(\frac{\rho_r - \rho_a}{\rho_r} \right) \quad (3.4)$$

Para o cálculo da porosidade fechada (P_ϕ) foi considerada a Equação 3.5.

$$P_\phi(\%) = PT - PA \quad (3.5)$$

5.2.4.3 Variação linear dimensional

Este ensaio mede a variação linear dimensional (VLD) permanente, normalmente associada à retração, entre o corpo de prova queimado a 815°C e

seco a 110°C, medido em temperatura ambiente, conforme indicado na norma NBR 8385-13 [122]. A VLD foi calculada conforme a Equação 3.6.

$$VLD (\%) = \left(\frac{L_f - L_i}{L_i} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

onde, L_f é o comprimento (mm) médio do corpo de prova queimado e L_i é o comprimento médio do corpo de prova seco.

5.2.4.4 Módulo de ruptura à flexão (3 pontos)

Por meio deste ensaio quantificou-se o módulo de ruptura do material (MOR). Para cada composição estudada foram moldadas amostras de dimensões de 150 x 25 x 25 mm³, as quais foram submetidas a cura a 40°C por 24h, seguida de secagem a 110°C por 24 horas e queima na temperatura de 815 °C por 5 horas. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em uma máquina de ensaios universal MTS 810 (MTS, EUA), de acordo com a norma ASTM C133-97 [123]. O módulo de ruptura foi calculado segundo a Equação 3.7.

$$MOR (MPa) = \frac{3}{2} \left(\frac{P_{max} \cdot L}{bh^2} \right) \quad (3.7)$$

onde, P_{max} é a carga de ruptura (N), L é a distância entre os apoios (127 mm), b e h são a largura e a espessura do corpo de prova, respectivamente, em milímetros.

5.2.4.5 Resistência ao choque térmico

Foram realizados ensaios com o intuito de avaliar comparativamente os efeitos da variação de temperatura sobre as propriedades das amostras semi-isolante. O choque térmico foi efetuado de forma cíclica (ASTM C1171-91 [124]) entre as temperaturas ambiente e de 625 °C em atmosfera oxidante, por meio de ciclos múltiplos de aquecimento e resfriamento (12 ciclos – 30 min ciclo total)

em corpos de prova (150 x 25 x 25 mm³) previamente queimados a 815 °C durante 5 horas em atmosfera oxidante. A cada 3 ciclos térmicos foram mensurados o módulo de elástico (E) das amostras por meio de medidas de ultrassom (equipamento Sonelastic, empresa ATCP).

5.2.4.6 Condutividade Térmica

Método do fio quente

A condutividade térmica das diferentes formulações foi avaliada em função da temperatura, por meio da técnica do fio quente paralelo de acordo com a norma ASTM C1113 [125]. Neste ensaio é medido o incremento de temperatura gerado em uma região conhecida do material, devido à emissão de calor controlado por uma fonte linear a uma distância fixa da região medida. A partir desta técnica é possível obter medida absoluta da condutividade térmica e medidas pontuais, visto que é possível gerar gradientes térmicos na amostra. Dessa forma, os ensaios foram realizados entre 200 e 800 °C e com o aumento da temperatura a cada 200°C.

As amostras foram ensaiadas no equipamento TCT 426 (Netzsch, Alemanha), cuja temperatura máxima de operação é de 1200 °C. Para tanto, tijolos com 230 x 114 x 60 mm³ de cada composição foram entalhados de modo a conterem três fios de platina. Um destes fios atua como resistência elétrica (fio quente) e os outros dois, posicionados paralelamente um em cada face do material, atuam como termopares. Durante o ensaio, foi passada uma corrente elétrica constante através do primeiro fio, registrando o aumento de temperatura no material em cada um dos dois outros fios posicionados em faces opostas do tijolo.

Método calorimétrico

O método calorimétrico (Norma ASTM C201 – 93 [126]) também foi utilizado para determinar a condutividade térmica dos materiais refratários

estudados. No presente trabalho foi utilizado um calorímetro adaptado a norma, uma vez que não há a presença da amostra (tijolo) de guarda para simular com mais exatidão as condições reais de uso.

Observando o esquema da Figura 3.3, encontra-se uma placa de SiC entre o aquecedor elétrico e a amostra com a função de dar maior homogeneidade para o calor (temperatura) que atinge o corpo de prova. No termopar (1) é obtido a temperatura da face quente (T.F.Q.) e no termopar (2) a temperatura da face fria (T.F.F.). Com esses dados obtemos a variação de temperatura sofrida ao longo da espessura da amostra (Equação 3.8).

$$\Delta T_{amostra} = T_{F_{quente}} - T_{F_{fria}} + T_{amb} \quad (3.8)$$

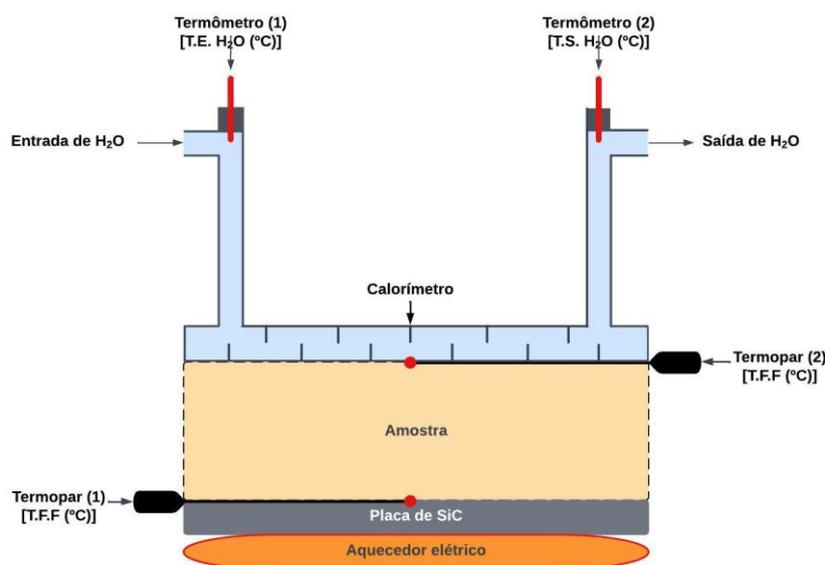


Figura 3.3 – Esquematização do método calorimétrico adaptado da Norma ASTM C201 – 83 (Fonte: O autor).

Com o calorímetro sobre a amostra, pode ser obtido a variação de calor no mesmo (ΔQ) através do controle da vazão mássica de água e a diferença de temperatura sofrida pela mesma entre a entrada e a saída do sistema (Equação 3.9), medidos pelos termômetros (1) e (2).

$$\Delta Q = mc\Delta T \text{ (cal/s)} \quad (3.9)$$

Tal que: m = vazão mássica de água [Kg/s]; c = calor específico da água [cal/kg.K]; ΔT = Diferença da temperatura de entrada e saída da água no sistema [K].

Os termopares (1) e (2) são colocados em um chanfro desbastado em uma das faces da amostra (Figura 3.4). Isto é feito para permitir uma leitura mais precisa da temperatura no mesmo. Devido a este chanfro na amostra, temos que a espessura real da condução de calor é igual a (Equação 3.10):

$$E_r = E_{c/ch} + \frac{(E_{s/ch} - E_{c/ch})}{2} \quad (3.10)$$

onde: E_r = Espessura real; $E_{c/ch}$ = Espessura com chanfro; $E_{s/ch}$ = Espessura sem chanfro.

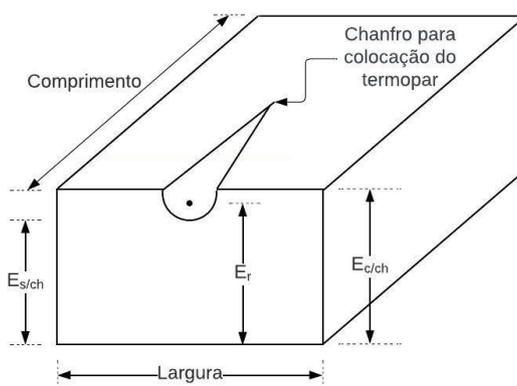


Figura 3.4 – Esquema de amostra para o método calorimétrico. (Fonte: O autor)

A partir da obtenção de todos esses dados, calcula-se então a condutividade térmica (K) do material (Equação 3.11).

$$K = \frac{E_r \cdot \Delta Q}{A \cdot \Delta T_{amostra}} \quad (\text{W/m.K}) \quad (3.11)$$

5.2.4.7 Difração de raios X

A identificação das fases presentes nos refratários semi-isolantes foi determinada a partir da técnica de difração de raios X (DRX). As amostras obtidas após secagem a 110°C e queima a 815°C foram cominuídas e peneiradas em malha # 325 mesh, sendo o pó obtido será submetido aos ensaios. As medidas foram realizadas em equipamento Bruker D8 Focus, utilizando radiação de Cu K α e operando com 30 mA e 40kV, 2 θ entre 5 e 80°.

5.2.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

As características dos poros contidos nas amostras queimadas foram avaliadas utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise por MEV (INSPECT S50, LCE-UFSCar) foi realizada com o objetivo de se observar a morfologia e distribuição dos poros e das fases presentes nas amostras. Para tanto, foram obtidas micrografias da superfície de fratura das amostras produzidas com os aditivos porogênicos poliméricos (EX40) em seus diferentes teores (0,2, 0,6 e 1,0 %-p), além da composição de referência (Ref) e da composição obtida com geopolímero como ligante (C1-9,5A).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito dos diferentes aditivos porogênicos no processamento e propriedades dos refratários semi-isolantes

Inicialmente avaliou-se a fluidez livre das composições, sendo definido que as misturas deveriam atingir espalhamento médio mínimo de 165% para garantir a adequada comparação entre os materiais preparados e a moldagem das amostras. Conseqüentemente, o teor de líquido adicionado no processamento dos refratários avaliados variou dependendo do tipo e quantidade do aditivo porogênico adicionado.

A Figura 4.1 mostra os resultados de fluidez livre e teor de água usados na preparação da composição de referência (Ref) e daquelas contendo 0,2, 0,6 e 1,0%-peso de microesferas poliméricas (EX40 e EX80 = Expancel pré-expandido) ou cerâmicas (EC = microesferas cerâmicas ocas). A composição Ref foi preparada com 9,5%-peso de líquido, sendo obtido a fluidez livre de 165%. Porém, em geral, um maior teor de líquido foi necessário para o processamento dos concretos refratários com EX40 ou EX80, onde o incremento na quantidade destes aditivos resultou em uma maior demanda de água (variando de 12 a 21%-peso, Fig. 4.1a e 4.1b). A elevada área superficial das microesferas adicionadas e a necessidade de molhá-las para incorporá-las corretamente à mistura influenciaram esse comportamento.

Por outro lado, as composições contendo as microesferas cerâmicas ocas (EC, Fig. 4.1c) apresentaram comportamento distinto, uma vez que foi necessário apenas um pequeno aumento no teor de líquido (variando de 9,5 para 10,5%-peso) para atingir o espalhamento desejado ou até mesmo valores superiores a 165%. No entanto, uma queda na fluidez foi identificada quando a quantidade deste aditivo aumentou para 1,0%-peso (composição SF-1,0EC). Este comportamento pode estar relacionado com a possível porosidade presente nas microesferas cerâmicas ocas, que acabam capturando a água do meio, reduzindo assim a quantidade disponível de líquido para auxiliar na

movimentação das partículas. Além disso, a presença das EC pode ter interferido no movimento das demais partículas contidas nas misturas.

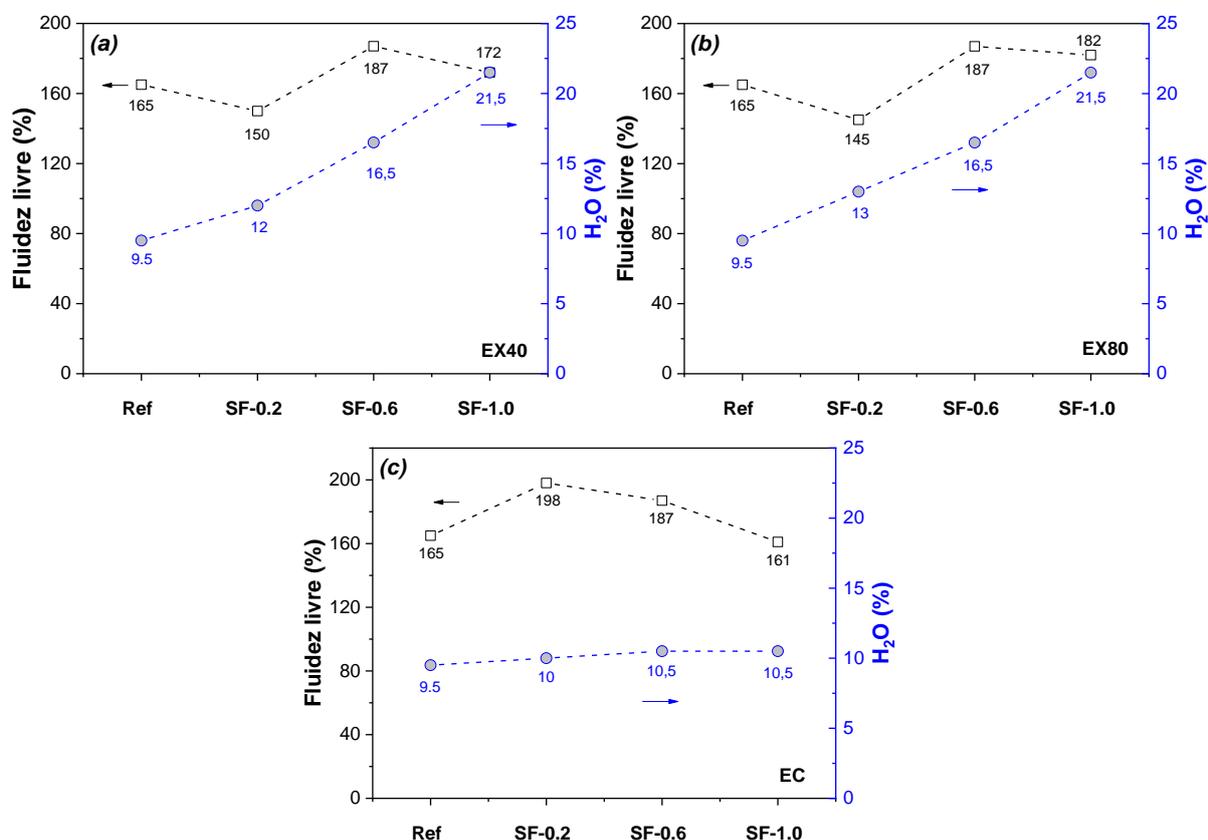


Figura 4.1 – Fluidez e teor de água usado no processamento das composições refratárias contendo diferentes quantidades (0,2, 0,6 e 1,0%-peso) de microesferas poliméricas (a) EX40 ou (b) EX80 ou microesferas cerâmicas (c) EC.

As composições contendo 0,2 %-peso de microesferas poliméricas apresentaram um espalhamento menor do que o desejado e abaixo de 165% (Fig. 4.1a e 4.1b). Foram realizados ensaios com a adição de um maior teor de água para estes materiais para se aumentar estes níveis de fluidez livre, porém, observou-se que pequenas quantidades de líquido já resultavam em grandes incrementos do espalhamento da mistura. Nestes casos, até mesmo o início da segregação dos componentes maiores (agregados) e dos finos pode ser observado com a adição de mais água. Por esta razão, optou-se por não

aumentar demasiadamente a quantidade de líquido no processamento destas formulações. Nota-se que um incremento de 0,5 %-peso de água adicionada a composição contendo 0,2 %-peso de microesferas cerâmicas (Fig. 4.1c), quando comparado com o material de referência, resultou em um espalhamento de 198% (cerca de 20% de aumento da fluidez). O que demonstra o quão sensível é esta propriedade e o quanto o ajuste do processamento é importante para garantir a qualidade das amostras produzidas.

Após a definição do teor de água adequado para a obtenção dos concretos, corpos de prova foram moldados e suas propriedades determinadas após a etapa de secagem a 110 °C e queima a 815 °C. A porosidade aparente (PA) e densidade aparente (ρ_a) foram determinadas para as amostras preparadas, pois estes são importantes indicadores da efetividade da adição dos aditivos porogênicos nas composições cerâmicas.

Observou-se um aumento gradativo da porosidade com o incremento dos teores de EX40 e EX80 (Fig. 4.2a e 4.2b), sendo os maiores valores obtidos para as amostras contendo EX80, o que pode ser devido ao maior diâmetro médio destas microesferas. Além disso, de modo geral, foi verificado que o uso de uma reduzida quantidade destes aditivos (0,2 a 1,0 %-peso) foi suficiente para resultar em uma alta porosidade. Vale destacar que, o maior teor de água adicionado na etapa de processamento dos concretos com os aditivos poliméricos também contribuiu para aumentar o nível de poros/vazios contidos na microestrutura consolidada.

Por outro lado, as composições contendo o aditivo EC não seguiram o mesmo comportamento identificado para os aditivos poliméricos (Fig. 4.2c). A incorporação das microesferas cerâmicas resultou em valores de 6,25 a 13,58% e 20,23 a 21,15% para a PA das amostras contendo EC após as etapas de secagem e queima, respectivamente. Estes resultados indicam que este aditivo não atuou efetivamente como um agente formador de poros, sendo possível que este comportamento esteja relacionado a ruptura das microesferas durante a etapa de mistura das matérias-primas e processamento dos refratários, por estas serem ocas e frágeis. Além disso, a interação das esferas com as demais matérias-primas do refratário pode ter resultado em transformações de fases

adicionais quando estes foram expostos a 815°C. Tais aspectos serão discutidos mais adiante no texto.

A densidade aparente (ρ_a) é um parâmetro que pode ser considerado na classificação dos concretos refratários semi-isolantes. Atualmente, apenas a CONTEC (Comissão de Normalização Técnica vinculada à Petrobras) possui uma norma técnica (N-1728 [119]) que abrange este tipo de classificação, a qual estabelece que concretos semi-isolante devem apresentar valores de ρ_a variando entre 1,3 e 1,7 g/cm³ após a secagem a 110°C. Vale ressaltar que a N-1728 é utilizada principalmente como critério de seleção de materiais isolantes ou semi-isolante para aplicação nos equipamentos das refinarias da Petrobras. Porém, em virtude da ausência de normas mais específicas para outras áreas de aplicação, esta foi adotada no presente trabalho para fins comparativos.

Uma tendência oposta àquela verificada para os resultados de PA das composições contendo o EX40 e EX80 foi observada quando analisado a densidade das amostras (Fig. 4.2d, e, f). Assim, houve a queda da densidade dos refratários com o aumento do teor dos aditivos incorporados e da temperatura de processamento (Fig. 4.2d e 4.2e). Com base neste parâmetro, apenas as composições SF-1,0EX40, SF-0,6EX80 e SF-1,0EX80 puderam ser classificadas como refratários semi-isolantes considerando os dados após secagem a 110°C. No entanto, o refratário SF-0,6EX40 também se mostra como uma composição interessante, visto que ele atingiu a densidade requerida (1,51 g/cm³) após queima a 815°C.

Por outro lado, os refratários contendo EC não apresentaram resultados satisfatórios (ρ_a variou de 2,06 a 2,14 g/cm³, Fig. 5.2f). Quando maiores quantidades deste aditivo foram adicionadas, poucas alterações nos valores de PA e ρ_a das amostras foram detectados.

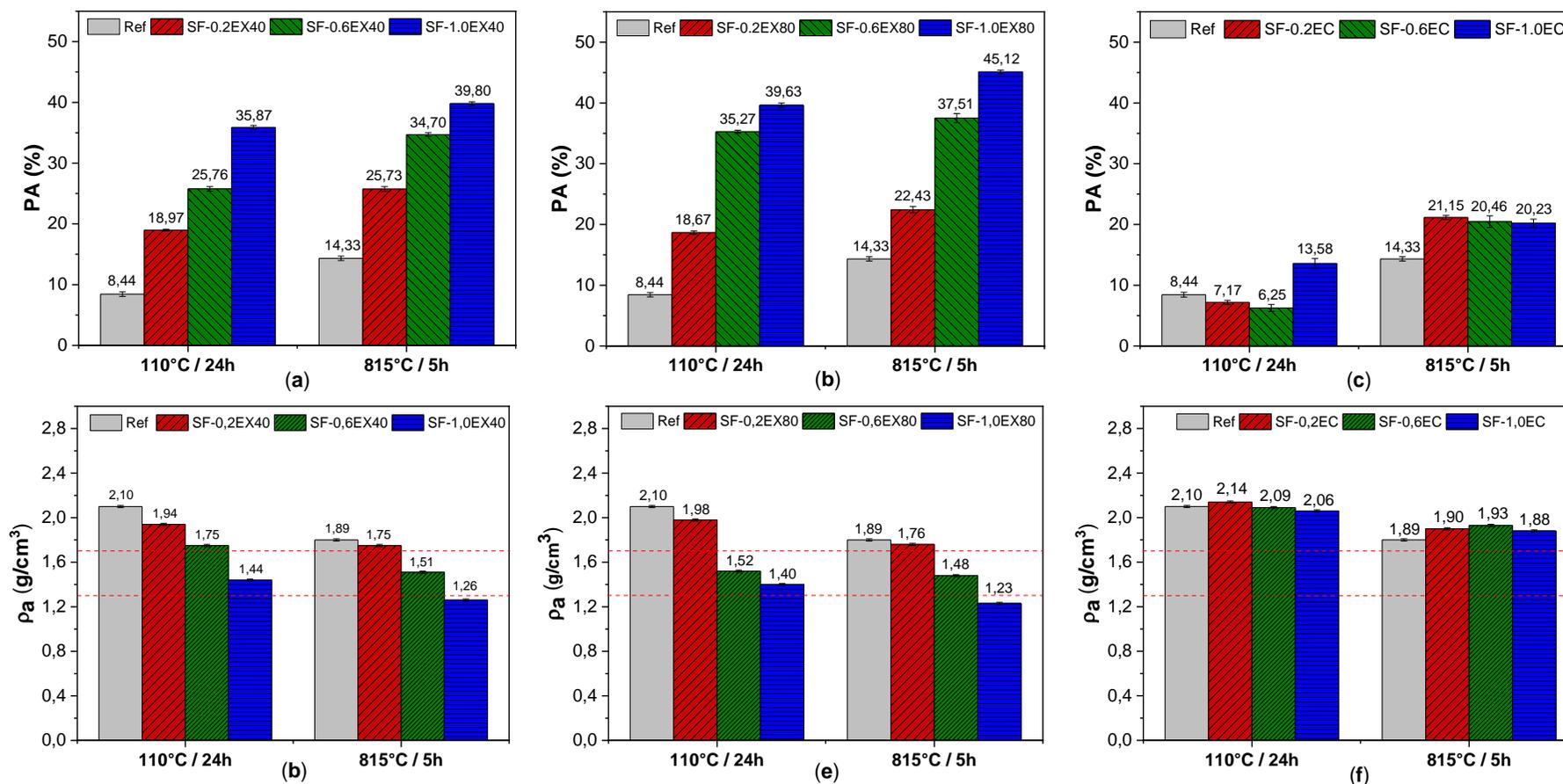


Figura 4. 2 – Resultados de (a, b, c) porosidade aparente (PA) e (d, e, f) densidade aparente (ρ_a) das composições contendo os aditivos porogênicos em diferentes teores (0,2, 0,6 e 1,0 %-p após secagem (110°C por 24h) e queima (815°C por 5h). Avaliou-se a adição de microesferas poliméricas (EX40 ou EX80) e microesferas cerâmicas (EC). As linhas vermelhas destacadas em (d), (e) e (f) indicam os limites dos valores de ρ_a para que os concretos possam ser classificados como semi-isolantes, de acordo com a N-1728 [119].

A fim de se verificar as possíveis interações químicas entre as microesferas cerâmicas ocas e os demais componentes cerâmicos da formulação, foram realizados testes de difração de raios X (em amostras secas a 110°C e queimadas a 815°C) da composição da matriz do refratário de referência (sem aditivo) e daquele contendo 1%-peso de EC. A Tabela 4.1 apresenta os teores normalizados das matérias-primas contidas na matriz das composições.

Tabela 4.1 – Composições da matriz ($d < 120 \mu\text{m}$) dos refratários avaliados e submetidos aos ensaios de DRX.

Matérias-primas (%-p)	M-Ref.	M-EC
Sílica Fundida ($d < 120 \mu\text{m}$)	41,7	41,2
Microssílica 971U	3,0	2,9
Cimento EL-60N	37,3	36,7
Barita	9,0	8,8
Fluorita	9,0	8,8
MEO-COM $100 \mu\text{m}$	-	1,6
Dispersante (FS 60)	0,1	0,1

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 4.3, foram identificados picos intensos das fases BaSO_4 e CaF_2 (que são os agentes anti-molhantes) em todas as amostras avaliadas. Tais materiais permaneceram inalterados nos refratários, reforçando sua limitada reatividade nas condições avaliadas. Além disso, detectou-se também a presença das fases cristalinas: SiO_2 (sílica), $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (guelenita), $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (alfa-gibsite) e $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6 - katoita).

Partículas finas de sílica fundida e microssílica são os principais constituintes da fração da matriz do refratário monolítico formulado (Tabela 3.1), o que explica a presença dos picos de SiO_2 nas composições analisadas. Sabendo-se ainda que o cimento selecionado era constituído principalmente de Al_2O_3 , CaO , SiO_2 e Fe_2O_3 (EL-60N - Tabela 3.1), a fase guelenita possivelmente é proveniente deste ligante e os demais compostos hidratados (gibsite e katoita) são resultantes da interação deste CAC com a água durante as etapas de cura e secagem. Com o aumento da temperatura até 815°C ocorreu apenas a

decomposição das fases hidratadas na composição M-Ref, sendo mantidas a presença das fases cristalinas BaSO_4 , CaF_2 , SiO_2 e $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Fig. 4.3a).

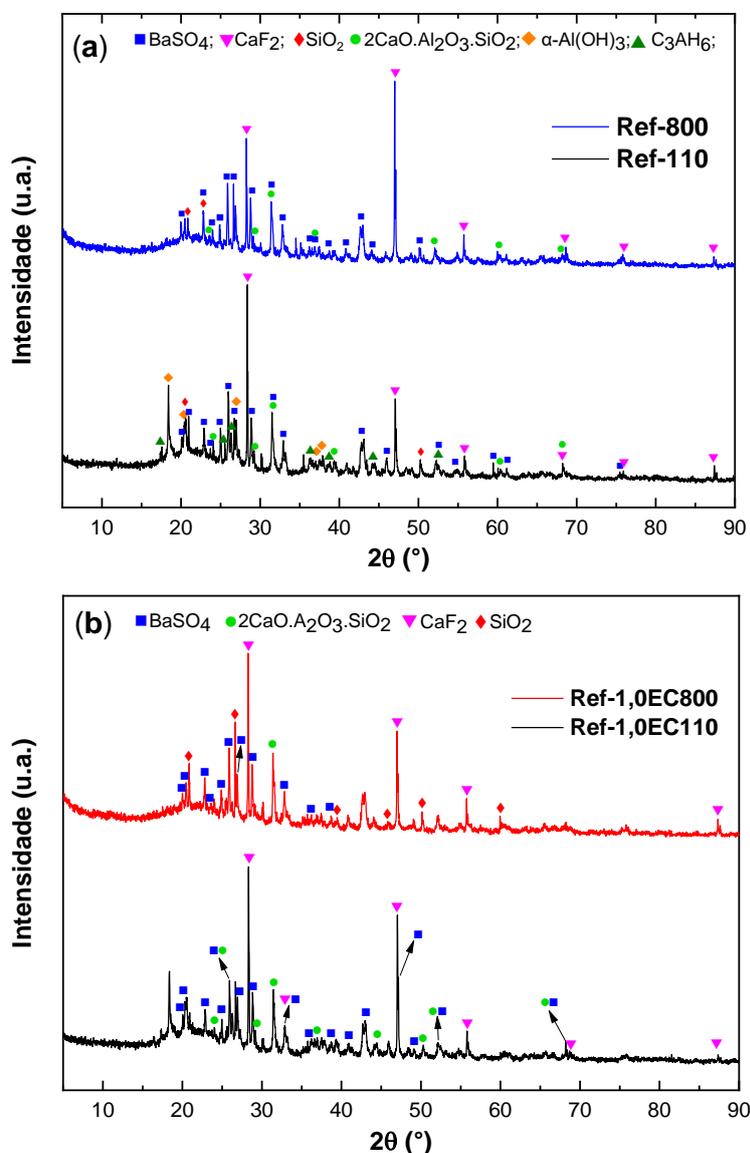


Figura 4. 3 – Difratoogramas das matrizes dos concretos (a) de referência (sem aditivo porogênico) e (b) contendo 1%-peso de EC após a etapa de secagem a $110^\circ\text{C}/24\text{h}$ e queima a $815^\circ\text{C}/5\text{h}$, com a identificação das fases: bairrita ou BaSO_4 (JCPDS:01-080-0512), fluorita ou CaF_2 (JCPDS:00-004-0864), C_3AH_6 (JCPDS:01-077-0240), Al(OH)_3 (JCPDS:00-012-0460), guelenita ou $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (JCPDS: 01-077-1113).

A composição contendo as microesferas cerâmicas (M-EC) apresentou as mesmas fases mencionadas acima (Fig. 4.3b). Esse resultado indica que a interação da EC com os componentes da formulação refratária não levou a formação de novos compostos cristalinos. Como este aditivo porogênico é composto por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (mesmos óxidos encontrados no cimento), há uma dificuldade em se identificar sua contribuição nas transformações microestruturais dos refratários de maneira isolada. Porém, destaca-se a hipótese de que o aumento da densidade aparente dos concretos contendo EC (Fig. 4.2f) pode ter ocorrido devido a fratura destas microesferas durante a etapa de mistura das composições, onde os fragmentos gerados podem ter preenchido os vazios, contribuindo para a obtenção de amostras com menor porosidade (Fig. 4.2c) quando comparado com os refratários contendo os aditivos poliméricos.

A Figura 4.4 mostra os resultados dos testes mecânicos dos refratários avaliados. Observa-se, especialmente para as composições produzidas com EX40 e EX80, uma queda de forma gradativa do módulo de ruptura (MOR) com o incremento do teor das microesferas poliméricas (Fig. 4.4a, b). Além disso, a decomposição das fases hidratadas e das próprias microesferas ao longo do aquecimento das amostras contribui para a redução da resistência mecânica e incremento da porosidade dos concretos queimados a 815°C .

Verifica-se que, dentre as composições mais promissoras (SF-0,6EX40, SF-1,0EX40, SF-0,6EX80 e SF-1,0EX80 – que apresentaram $\rho_a < 1,7 \text{ g/cm}^3$), o refratário contendo 0,6%-peso de EX40 foi aquele com maior módulo de ruptura (6,79 MPa, Fig. 4.4a) após secagem. Em contrapartida, comparando as composições com 1,0% dos aditivos porogênicos poliméricos, verifica-se que o uso do EX80 promoveu menor prejuízo para a resistência mecânica do refratário SF-1,0EX80 (3,51 contra 2,88 MPa).

Tais resultados demonstram um efeito significativo da inclusão das microesferas poliméricas no comportamento mecânico dos refratários. Como mencionado na revisão bibliográfica, uma das principais características dos refratários semi-isolantes é sua reduzida resistência as solicitações mecânicas. Logo, otimizar o uso destes aditivos em função do desempenho mecânico e

térmico das cerâmicas é de grande importância para a ampliar a aplicação destes materiais.

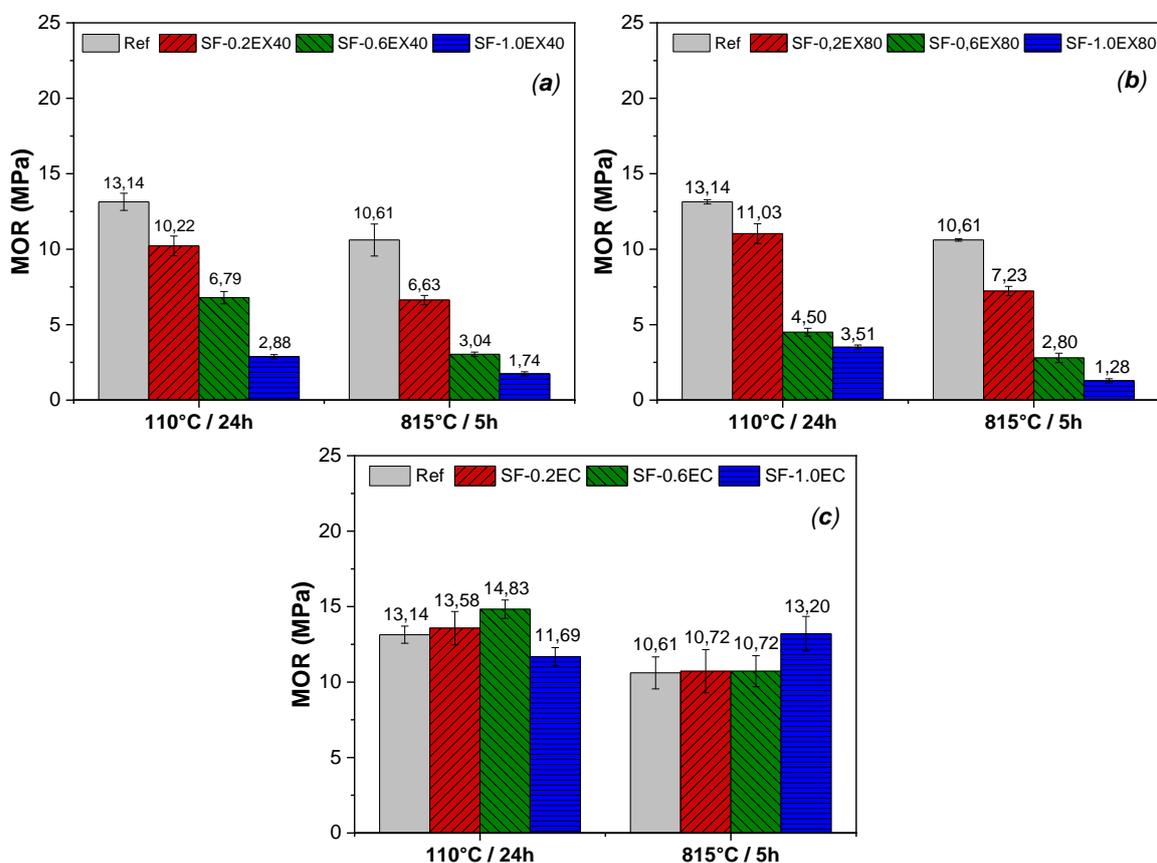


Figura 4.4 – Resultados do módulo de ruptura (MOR - flexão em 3 pontos) das composições contendo diferentes teores (0,2, 0,6 e 1,0%-p) de: (a) EX40, (b) EX80 e (c) EC. As amostras avaliadas foram obtidas após secagem (110°C /24h) ou queima (815°C/5h).

Na contramão do efeito observado para os aditivos EX40 e EX80, a incorporação das microesferas ocas cerâmicas (EC) nos refratários induziram um comportamento diferenciado, havendo o aumento do módulo de ruptura quando comparado com o material de referência (Fig. 4.4c). A única exceção foi observada para as amostras SF-1,0EC que apresentaram uma pequena redução da resistência mecânica após a secagem, o que pode ser justificado pela maior porosidade desse material quando comparado com as composições contendo 0,2 e 0,6%-peso deste aditivo (Fig. 4.2c).

Após o tratamento térmico a 815°C, praticamente foram obtidos os mesmos resultados de resistência mecânica para os concretos sem aditivo e contendo 0,2 ou 0,6%-peso de EC (10,61 a 10,72 MPa), o que está em sintonia com as pequenas variações nos dados de porosidade e densidade aparente (Fig. 4.2) destes refratários. Este fato reforça que estas microesferas não foram efetivas no seu papel de agente porogênico. Apesar do concreto SF-1,0EC apresentar maior resistência mecânica (13,20 MPa, Fig. 4.4c) do que os demais sistemas estudados, vale destacar que os resultados da ρ_a observados para estas composições eram maiores de que 1,7 g/cm³, tornando inviável sua classificação como refratário semi-isolante.

A estabilidade dimensional dos concretos refratários é um fator importante a ser considerado em sua utilização. A expansão ou retração dimensional pode ocorrer devido a alterações na temperatura e da microestrutura ao longo do tempo, o que pode prejudicar a integridade do isolamento e eficiência dos revestimentos cerâmicos. Variações dimensionais significativas podem ainda levar à formação de fissuras e trincas na microestrutura dos refratários, deslocamento de juntas (para o caso de refratários conformados) e tensionamento nos pontos de ancoragem (no caso dos monolíticos) [127]. Neste sentido, a variação linear dimensional (VLD) das composições estudadas foi avaliada e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.2.

Nota-se que as amostras contendo 0,6%-peso de EX40 e EX80 foram as que mais retraíram após queima (-0,29% e -0,28%, respectivamente) dentre as formulações contendo aditivos. Porém, estes valores ainda são menores do que o observado para o refratário sem aditivo (-0,44%). A N-1728 [119] recomenda que a VLD dos refratários semi-isolantes deve variar entre 0% e -0,50% e todas as composições contendo as microesferas poliméricas aqui avaliadas se mantiveram dentro desse limite.

A única exceção foram as formulações contendo as microesferas cerâmicas (EC), visto que suas amostras apresentaram retração entre -0,09 a -0,98%, dependendo do teor adicionado deste aditivo (Tabela 4.2). Em geral, os refratários produzidos com as microesferas poliméricas apresentam uma VLD limitada na condição avaliada.

Tabela 4.2 – Variação linear dimensional (VLD) das amostras dos concretos contendo diferentes teores (0,2, 0,6 e 1,0 %-p) dos aditivos porogênicos avaliados.

Composições	Variação linear dimensional após queima a 815°C por 5h (%)
Ref	-0,44 ± 0,05
SF-0.2EX40	-0,17 ± 0,03
SF-0.6 EX40	-0,29 ± 0,24
SF-1.0 EX40	-0,23 ± 0,04
SF-0.2 EX80	-0,18 ± 0,06
SF-0.6 EX80	-0,28 ± 0,08
SF-1.0 EX80	-0,21 ± 0,09
SF-0.2EC	-0,98 ± 0,49
SF-0.6EC	-0,76 ± 0,09
SF-1.0EC	-0,09 ± 0,04

Os resultados apresentados até aqui indicaram que os aditivos poliméricos apresentaram maior potencial como agentes porogênicos. Portanto, optou-se por desconsiderar a continuidade da avaliação do uso das microesferas ocas cerâmicas na otimização de refratários semi-isolantes.

4.1.1 Comportamento termo-mecânico e térmico dos refratários semi-isolantes contendo EX40 e EX80

A avaliação das propriedades termo-mecânicas dos refratários permite verificar se as composições desenvolvidas têm as características necessárias para sua aplicação em equipamentos para o transporte de alumínio e que operam em temperatura intermediárias (até 900°C). Neste sentido, optou-se por analisar a resistência ao choque térmico dos concretos preparados quando submetidos a 12 ciclos térmicos (ΔT de ~600°C). O módulo elástico (E) das amostras contendo os aditivos EX40 e EX80, as quais foram previamente queimadas a 815°C, foi monitorado ao longo deste ensaio.

A Figura 4.5 apresenta as variações da rigidez das amostras (valor absoluto ou queda percentual) em função dos ciclos térmicos avaliados. De modo geral, observou-se a queda gradativa do valor absoluto de E (Fig. 4.5a, c) em função do aumento do teor dos aditivos, o que está associado a maior

porosidade contida na microestrutura destes materiais. Um decaimento percentual mais acentuado da rigidez das amostras contendo EX40 e EX80 também foi verificado quando comparado com a composição de referência (Fig. 4.5b, d). Além disso, os concretos contendo EX80 apresentaram queda de E de até -32,7% no último ciclo avaliado (Fig. 4.5d), indicando que houve propagação de trincas e danos a estrutura destes materiais de uma maneira mais pronunciada do que para os equivalentes contendo EX40 (Fig. 4.5b).

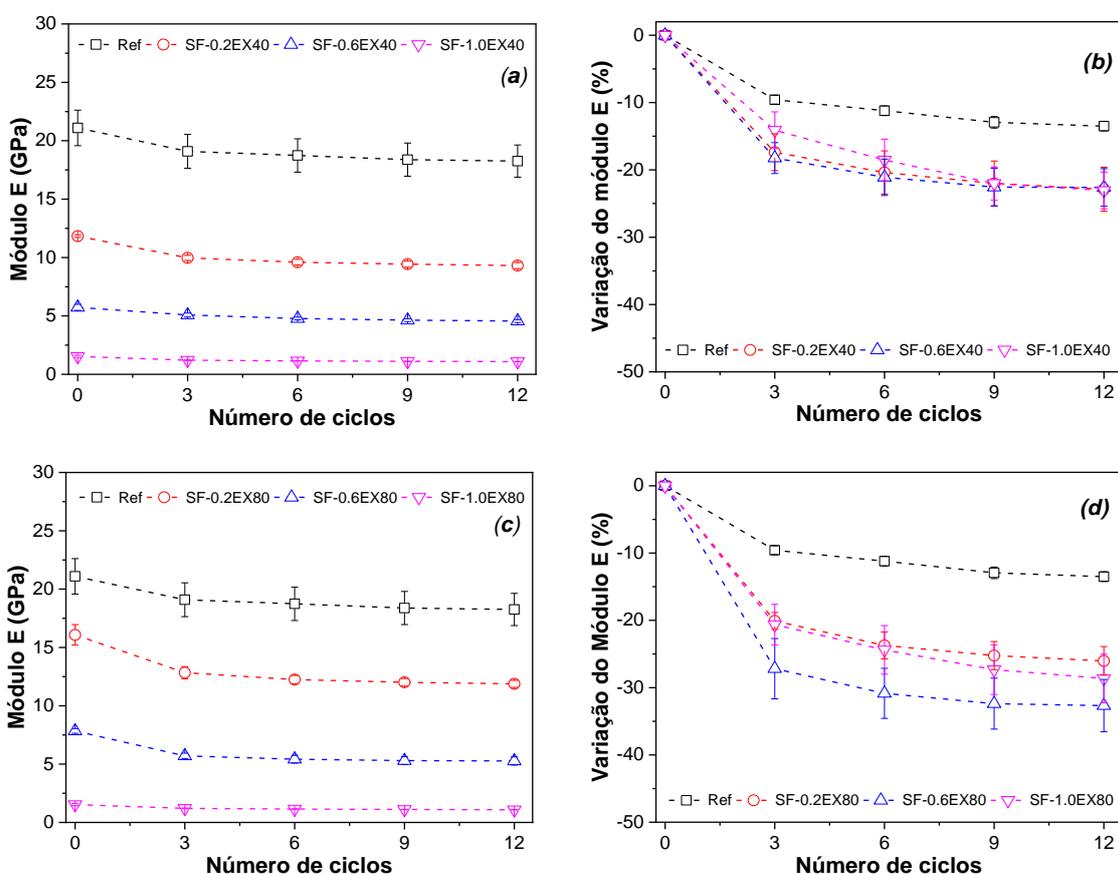


Figura 4.5 – Módulo elástico absoluto (a, c) e sua variação (b, d) em função do número de ciclos de choque térmico realizados com ΔT de $\sim 600^\circ\text{C}$, para as composições após queima a $815^\circ\text{C}/5\text{h}$.

Os refratários semi-isolantes devem possuir a capacidade de minimizar o fluxo de calor de um meio para o outro. Logo, a principal propriedade a ser considerada na seleção de materiais para isolamento térmico é a condutividade térmica (k). A N-1728 estabelece o limite máximo de 0,45 – 0,50 W/mK entre 200

e 600 °C, para concretos semi-isolantes destinados aos equipamentos do processo petroquímico. Por sua vez, refratários isolantes e semi-isolantes destinados ao transporte de metais e comercialmente disponíveis no mercado (como os da linha INSURAL da empresa Vesuvius [128]), comumente apresentam k variando de 0,47 a 0,94 W/mK a 745°C. Para avaliar a condutividade térmica dos refratários produzidos com os aditivos poliméricos (EX40 e EX80), o método do fio quente foi utilizado e os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.6.

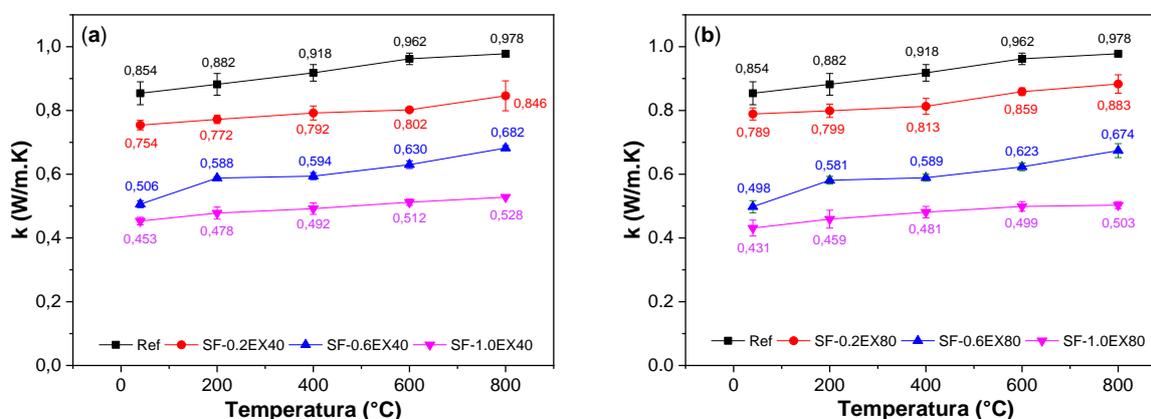


Figura 4.6 – Condutividade térmica (k) em função da temperatura para os concretos refratários produzidos com os aditivos (a) EX40 e (b) EX80.

O aumento do teor dos aditivos porogênicos (e conseqüentemente, do nível de porosidade da microestrutura) contribuiu para reduzir gradativamente os valores de k das amostras. A adição de até 1%-peso das microesferas poliméricas resultou em uma queda de ~ 50% da condutividade térmica, quando comparado com a referência (Ref), que variou de ~ 0,85 - 0,98 W/mK na faixa de temperatura avaliada (25 – 800°C).

As composições mais promissoras analisadas neste estudo (aquelas que continham 0,6 ou 1,0%-p de EX 40 ou EX80, as quais podem ser classificadas como concretos semi-isolantes) apresentaram condutividade térmica próximo do limite estipulado pela N-1728, exceto as que continham 0,6%-peso do aditivo, cujos valores medidos superaram 0,5 W/m.K entre 200 - 600°C. Apesar disso, todas as amostras analisadas apresentaram valores de k consideravelmente

inferiores à meta estabelecida no projeto, que era a produção de refratários semi-insolantes com $k < 1$ W/mk.

Os resultados obtidos indicaram que o aditivo EX40 promoveu maiores vantagens para as composições estudadas. Portanto, decidiu-se realizar uma análise mais aprofundada da microestrutura resultante das amostras contendo essas microesferas.

A Figura 4.7 apresenta imagens da superfície de fratura dos refratários de referência e aqueles contendo diferentes teores (0,2, 0,6 e 1,0%-peso) de EX40 após a queima a 815°C. Foi possível verificar a atuação das microesferas poliméricas na formação de poros com diâmetro aproximado de 35 – 55 μm , constatando-se a manutenção do formato esférico dos mesmos (Figura 4.8).

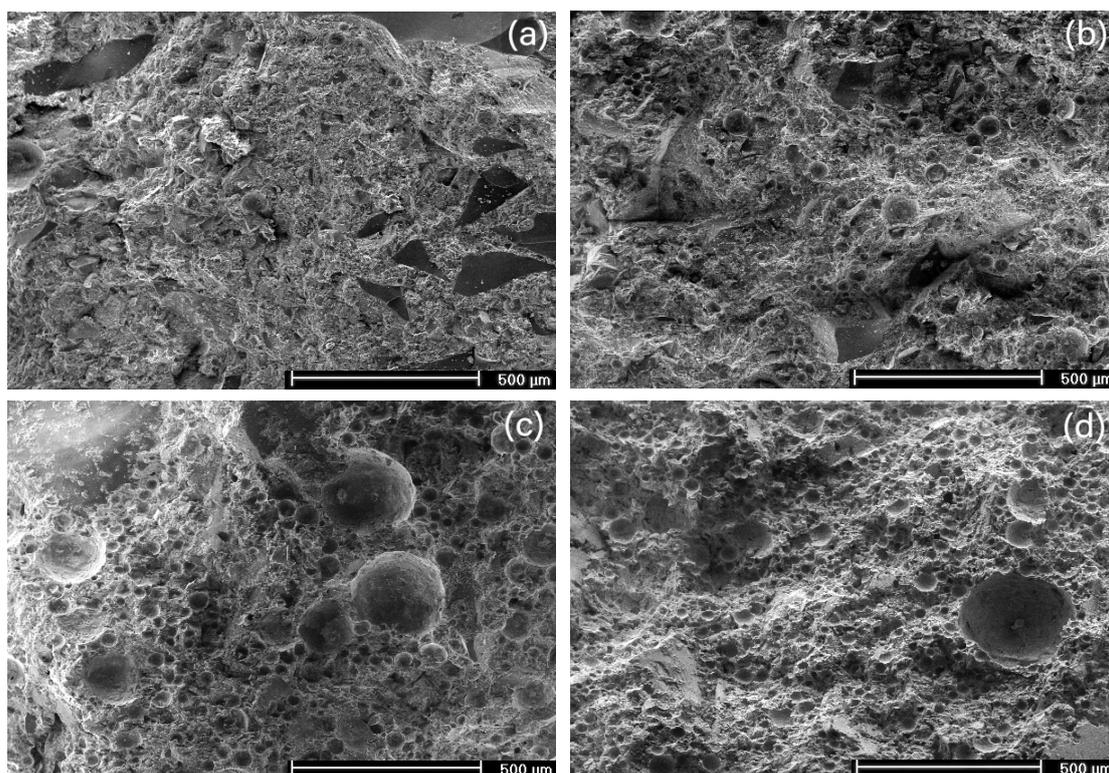


Figura 4.7 – Micrografias da superfície de fratura das amostras: (a) de referência (sem aditivo) e aditivadas com microesferas poliméricas (EX40), contendo: (b) 0,2%-p, (c) 0,6%-p e (d) 1,0%-p deste agente porogênico.

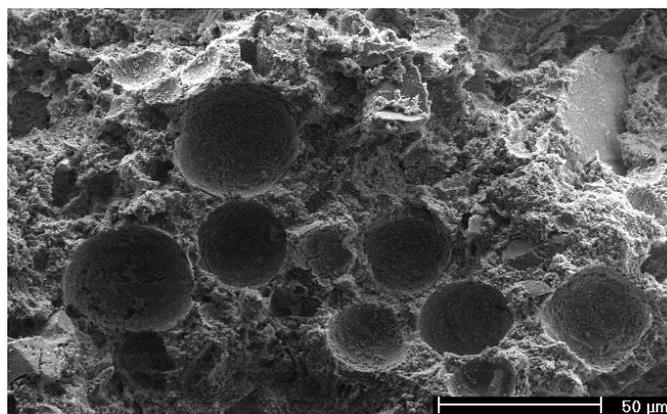


Figura 4.8 – Imagem da microestrutura, destacando as características dos poros, do refratário semi-isolante produzido com as microesferas poliméricas EX40.

A presença de poros distribuídos uniformemente na microestrutura confirma a adequada incorporação do aditivo em questão as formulações desenvolvidas. Além disso, constata-se que uma pequena quantidade das microesferas foi suficiente para gerar uma grande quantidade de poros, devido a sua reduzida densidade ($0,025 \text{ g/cm}^3$). Consequentemente, a quantidade total de material orgânico eliminado durante o processamento é reduzida.

Portanto, esta etapa confirmou a eficiência das microesferas poliméricas como aditivos porogênicos. O agente EX40 induziu a obtenção de concretos com melhor equilíbrio entre condutividade térmica, porosidade e resistência mecânica, principalmente quando se adicionou o teor de 0,6%-peso deste material ao sistema estudado.

No entanto, a baixa resistência mecânica das amostras obtidas após a secagem e queima ainda é um fator preocupante. Portanto, optou-se por avaliar a utilização de diferentes cimentos comerciais na composição mais promissora observada até esta etapa (SF-0,6EX40), a fim de identificar se a formação de diferentes produtos de hidratação poderia promover mudanças no nível de porosidade resultante na microestrutura e na resistência mecânica dos refratários produzidos.

4.2 Efeito do uso de distintos ligantes comerciais nas propriedades de refratários contendo microesferas poliméricas

Existem vários fabricantes de cimentos de aluminato de cálcio (CAC), incluindo Elfusa, Almatís, Imerys Aluminates, entre outros. Esses produtores oferecem uma ampla gama de opções de produtos com características específicas, que os tornam adequados para diversas aplicações.

Os cimentos EL-60N da Elfusa, Secar 51 e Secar 71 da Imerys Aluminates são alguns dos mais comumente usados em composições de refratários monolíticos. Por esta razão, eles foram selecionados para serem analisados neste estudo de forma comparativa.

A Figura 4.9 apresenta os resultados do ensaio de fluidez livre e a quantidade de água requerida para o processamento da formulação de referência (Ref, contendo 25%-peso de EL-60N e sem aditivo porogênico) e daquelas contendo 25%-p de EL-60N (SF-EL60N), Secar 51 (SF-S51) ou Secar 71 (SF-S71) + 0,6%-peso do agente EX40 (a partir deste ponto, chamado de MP).

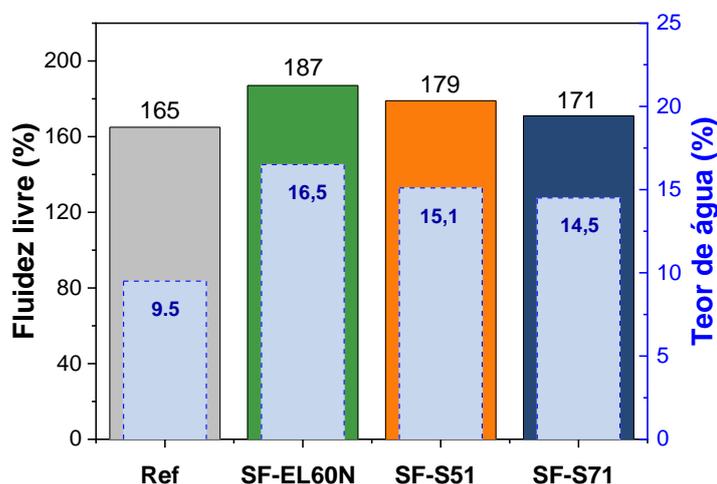


Figura 4.9 – Fluidez e teor de água das composições refratárias de referência (Ref, contendo cimento EL-60N e sem aditivo porogênico) e aquelas preparadas com diferentes ligantes comerciais: EL-60N (SF-EL60N), Secar 51 (SF-S51) e Secar 71 (SF-S71) + 0,6%-peso das microesferas poliméricas (MP) do tipo EX40.

Todos os materiais avaliados contendo MP precisaram ser processados com maiores teores de água para se atingir fluidez livre próxima ou um pouco maior do que 165%. O refratário contendo o ligante Secar 71 (SF-S71) exigiu menor quantidade de água para se atingir um nível de espalhamento similar ao material de referência (Ref). Tal fato pode ser justificado não somente pelas diferenças nas composições químicas dos cimentos avaliados, como também pela distribuição de tamanho de partículas e reatividade destes materiais [19].

Como mostrado na Figura 4.10a, o maior teor de líquido usado no processamento do refratário SF-EL60N resultou em amostras com maior porosidade aparente, atingindo valor de até 25,76% e 34,70%, após secagem e queima, respectivamente. Além disso, esta composição apresentou maior porosidade total (39,84%) e reduzido teor de poros fechados após tratamento térmico, quando comparado com os demais materiais avaliados (Figura 4.10b).

No caso dos refratários contendo os cimentos da linha Secar, verificou-se diferenças nas propriedades das amostras obtidas. A composição contendo Secar 71 (SF-S71) apresentou porosidade aparente de apenas 18,63% após secagem, sendo verificado o aumento desta propriedade até 27,38% após queima. Este valor supera o volume de poros aparentes contidos nas amostras SF-S51 (24,52%, Figura 4.10a) após tratamento térmico. Ao se analisar a Figura 4.10b, observa-se que a porosidade total obtida para as composições SF-S51 e SF-S71 segue a tendência esperada, ou seja, quanto maior a quantidade de água usada no processamento, maior será a porosidade encontrada na microestrutura. Apesar do refratário SF-S51 (contendo Secar 51) ter sido processado com mais água do que o SF-S71 (Fig. 4.9), este primeiro apresentou um maior teor de poros fechados (12,09%, Fig. 4.10b). Conseqüentemente, devido a esta característica, a porosidade aparente medida para estas amostras foi menor do que a encontrada para a composição SF-S71 (que continha menor quantidade de poros fechados e menor porosidade total).

Diferenças nas composições químicas dos cimentos Secar 71 e Secar 51 (Tabela 3.1) possivelmente influenciaram os tipos e quantidades das fases hidratadas formadas. O posterior aquecimento das amostras até 815°C contribuiu para induzir a decomposição destes hidratos e liberar a água presente

na microestrutura, resultando no aumento na porosidade do material [129]. Além disso, a decomposição das microesferas poliméricas também proporcionou a formação de poros nestes refratários. O efeito do aditivo porogênico EX40 pôde ser visualizado ao comparar a amostra de referência (Ref) com a composição SF-EL60N (ambas produzidas com o ligante EL-60N), que resultou no aumento significativo da porosidade total. Devido à baixa densidade do EX40 ($0,025 \text{ g/cm}^3$) enormes quantidades de microesferas foram incorporadas à mistura, o que pode induzir a formação de poros abertos pelo contato do aditivo com os poros e defeitos já presentes no corpo cerâmico.

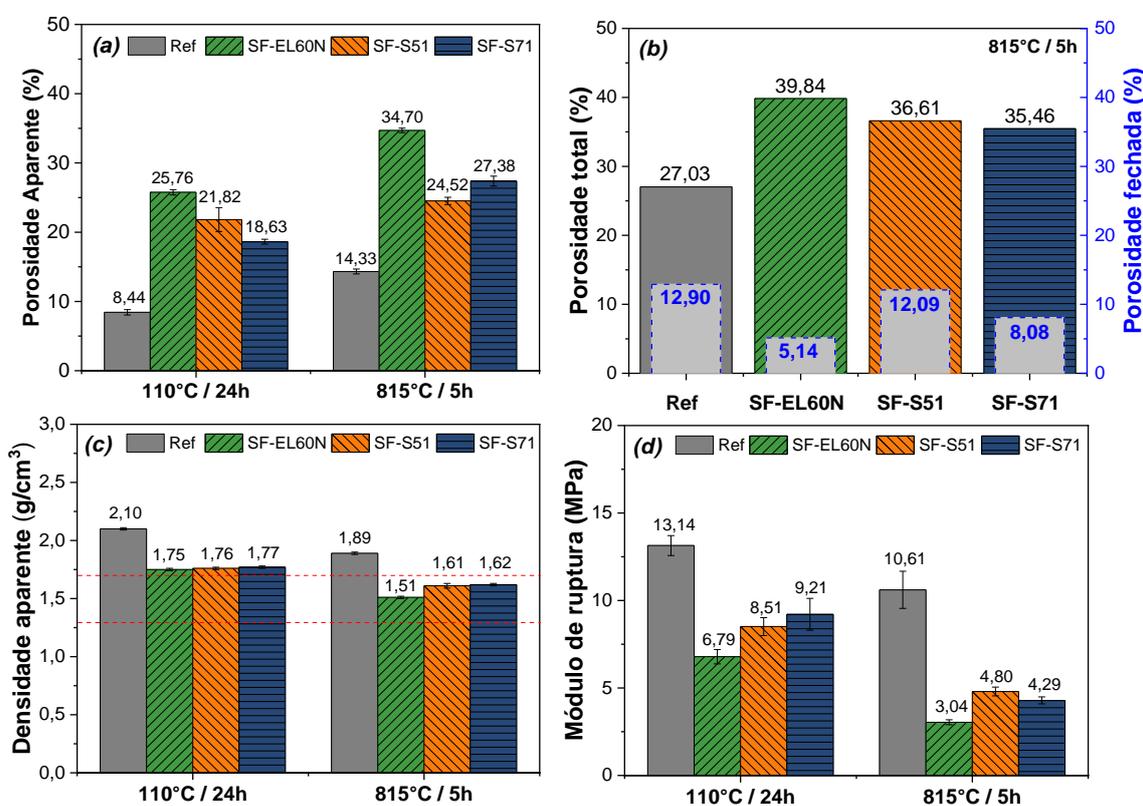


Figura 4.10 – (a) Porosidade aparente (PA), (b) porosidade total e porosidade fechada, (c) densidade aparente (ρ_a) e (d) módulo de ruptura (resistência à flexão – 3 pontos) das composições refratárias de referência (Ref, contendo cimento EL-60N e sem aditivo porogênico) e aquelas preparadas com diferentes cimentos comerciais: EL-60N (SF-EL60N), Secar 51 (SF-S51) e Secar 71 (SF-S71), contendo 0,6%-peso das microesferas poliméricas (MP) do tipo EX40.

A Figura 4.10c mostra que a mudança do cimento não afetou a densidade dos refratários contendo MP de modo considerável ($1,75 - 1,77 \text{ g/cm}^3$). Estas composições apresentaram ρ_a superior ao limite estipulado ($1,3 - 1,7 \text{ g/cm}^3$) após a secagem, mas esses valores são compatíveis com semi-isolantes disponíveis comercialmente [128]. Por outro lado, após o tratamento térmico, as composições contendo MP apresentaram ρ_a adequada ($1,51 - 1,62 \text{ g/cm}^3$). Adicionalmente, a incorporação das microesferas poliméricas foi essencial para garantir a obtenção de composições leves, como verificado quando consideramos a densidade das amostras de referência (sem aditivo).

Miyaji e colaboradores [46] por meio de estudos conciliando prática experimental e simulação computacional, avaliaram um cadinho de transporte de alumínio líquido durante sua operação. Os autores analisaram concretos refratários semi-isolantes comerciais elaborados com matérias-primas ricas em sílica e alumina e ligadas com CAC, além de aditivos anti-molhantes (BaSO_4 e CaF_2). Neste estudo, os materiais avaliados apresentaram porosidade aparente variando de 15,4 a 39% e de 37,1 a 42,7% após a secagem (110°C) e queima (800°C), respectivamente. Por outro lado, os resultados de densidade estavam dentro das faixas de $1,36$ a $1,69 \text{ g/cm}^3$ após secagem e $1,34$ a $1,48 \text{ g/cm}^3$ após queima. Tais resultados sugerem que os refratários macroporosos aqui desenvolvidos e cujos resultados foram apresentados na Fig. 4.10a e 4.10b possuem comportamento similar ao de outros materiais apresentados na literatura [46].

O comportamento mecânico das composições contendo os distintos ligantes foi avaliado a partir de ensaios de resistência à flexão (3 pontos), para obtenção do módulo de ruptura destes materiais (Figura 4.10d). Dentre as amostras aditivadas com MP, aquelas produzidas com o ligante Secar 71 (SF-S71) exibiram maior resistência mecânica ($9,21 \text{ MPa}$) após a secagem a $110^\circ\text{C}/24\text{h}$. A maior resistência mecânica a verde verificada para as amostras contendo Secar 71 pode estar associada ao poder ligante deste cimento e as fases hidratadas geradas. De maneira geral, a resistência mecânica dos refratários semi-isolantes caiu praticamente pela metade após o tratamento térmico a 815°C , devido a decomposição das fases hidratadas e eliminação de

água presentes na microestrutura. Por outro lado, observou-se um menor prejuízo na resistência mecânica após o tratamento térmico nas composições produzidas com Secar 51 (SF-S51), indicando que há diferenças significativas de desempenho dentre os ligantes selecionados.

Com o objetivo de se identificar as fases geradas na microestrutura dos refratários devido a hidratação dos ligantes, ensaios de DRX foram efetuados para as composições das matrizes contendo Secar 51 e Secar 71 (M-SF-S51 e M-SF-S71, respectivamente). A Figura 4.11 indica a presença de picos intensos das fases BaSO_4 e CaF_2 (agentes anti-molhantes) e dos hidratos $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6 - katoita) e $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (alfa-gibbsite) nas amostras coletadas após secagem (M-SF-S51:110 e M-SF-S71:110). As fases hidratadas foram as mesmas encontradas nas matrizes dos refratários contendo o cimento EL-60N (Figura 4.3). Sabe-se que algumas fases podem ser precipitadas durante a hidratação do CAC, porém, a formação da fase C_3AH_6 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ é favorecida quando a temperatura de cura é superior a 35°C ou na presença de teores reduzidos de água [19].

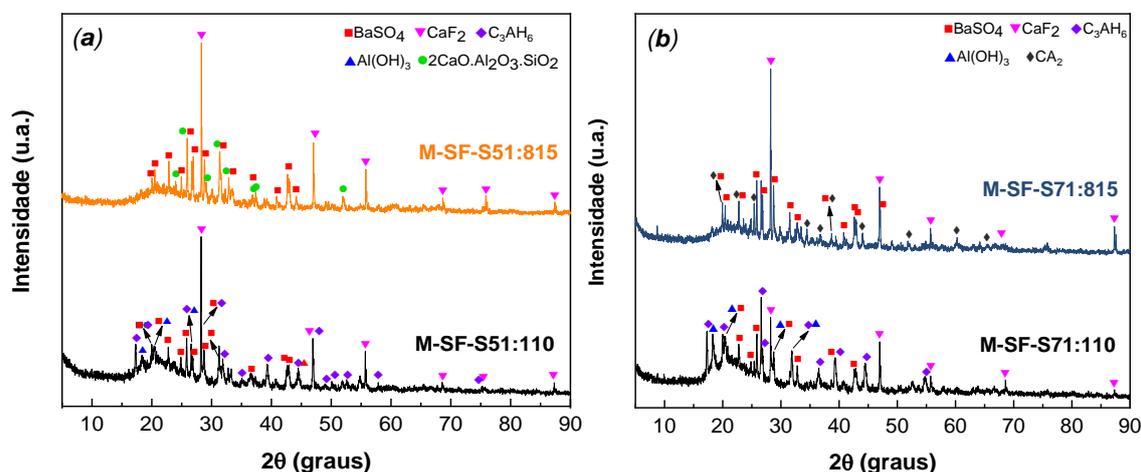


Figura 4.11 – Difratomogramas obtidos para a matriz dos concretos (a) com o Secar 51 (M-SF-S51) e (b) Secar 71 (M-SF-S71), após a secagem ($110^\circ\text{C}/24\text{h}$) e queima ($815^\circ\text{C}/5\text{h}$), com a identificação das fases: bairita ou BaSO_4 (JCPDS:01-080-0512), fluorita ou CaF_2 (JCPDS:00-004-0864), C_3AH_6 (JCPDS:01-077-0240), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (JCPDS:00-012-0460), guelenita ou $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (JCPDS: 01-077-1113) e $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ou CA_2 (JCPDS: 00-023-1037).

Com o aumento da temperatura até 815°C, ocorre a decomposição das fases hidratadas, sendo possível identificar a formação de guelenita ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) na amostra M-SF-S51:815 e a presença de CA_2 ($\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) na M-SF-S71:815. A geração de guelenita pode estar associada ao maior teor de SiO_2 presente no cimento Secar 51 (Tabela 3.1) e a possível interação deste ligante com as matérias-primas (sílica fundida e microsílica) da matriz do refratário SF-S51.

Na Tabela 4.3 é apresentada a variação dimensional linear (VLD) das amostras contendo os diferentes ligantes comerciais. Os resultados indicam que não houve variação significativa nesta propriedade nas condições avaliadas. Adicionalmente, em análise comparativa entre as composições Ref e SF-EL60N (ambas produzidas com EL-60N), é possível notar que a incorporação das microesferas poliméricas induziu, ainda que pouco, a minimização da retração das amostras, ou seja, contribuiu para uma melhor estabilidade dimensional.

Tabela 4.3 – Variação linear dimensional (VLD) dos concretos refratários contendo diferentes CAC comerciais.

Composições	Variação linear dimensional após queima a 815°C por 5h (%)
Ref	-0,44 ± 0,05
SF-EL60N	-0,29 ± 0,02
SF-S51	-0,32 ± 0,03
SF-S71	-0,40 ± 0,05

A Figura 4.12 apresenta ainda as variações da rigidez das amostras (valor absoluto e queda percentual) em função dos ciclos térmicos e a condutividade térmica (k) destes materiais. Verificou-se que as composições contendo os ligantes Secar 51 (SF-S51) e Secar 71 (SF-S71) apresentaram maior módulo elástico após 12 ciclos térmicos, atingindo valores de 9,31 GPa e 10,02 GPa, respectivamente (Fig. 4.12a). Por outro lado, as amostras produzidas com o ligante EL-60N (SF-EL60N) mostraram E de ~ 4,0 GPa.

Destaca-se que a amostra SF-S71 teve o desempenho mais promissor, apresentando maior módulo E, menor decaimento do mesmo

(-20,81% no último ciclo), o que pode indicar uma maior estabilidade e menor sensibilidade deste material a variações de temperatura.

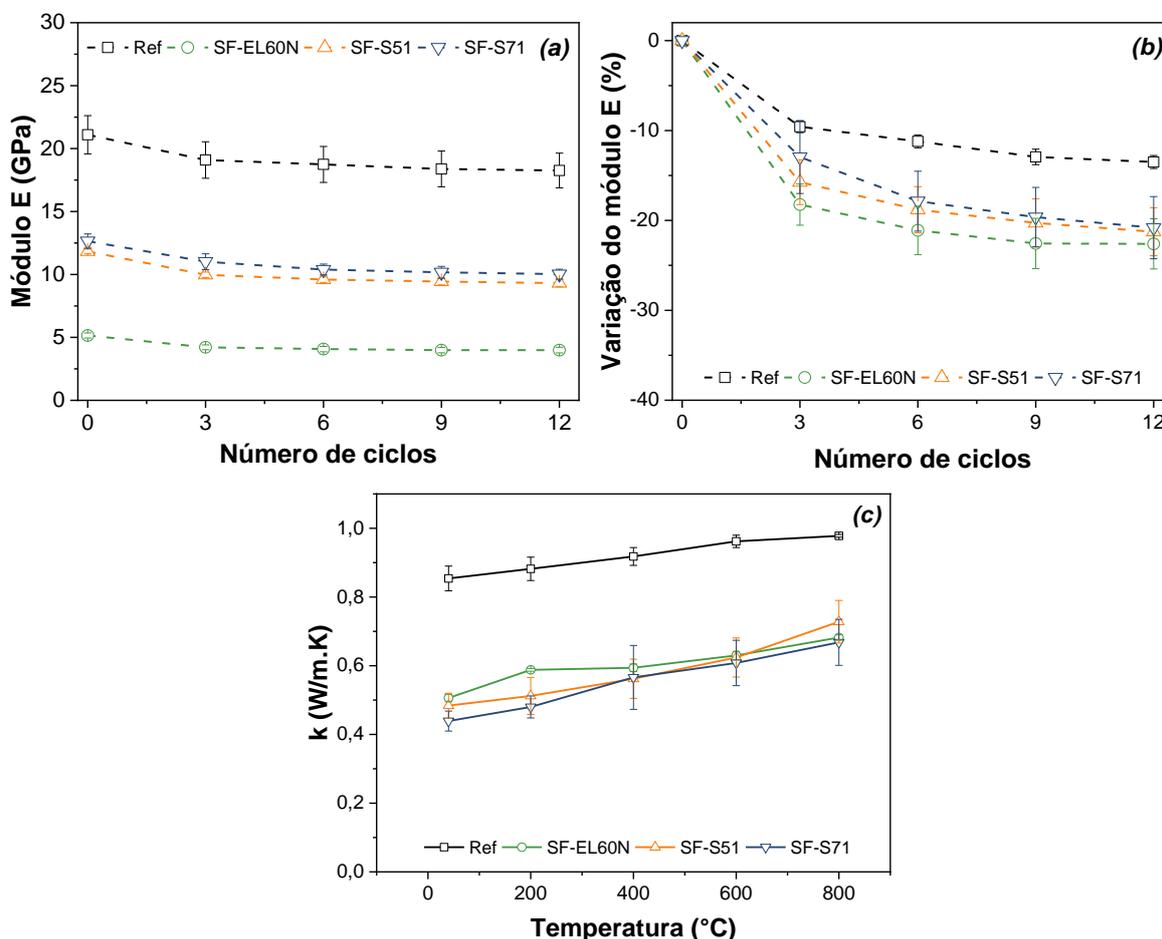


Figura 4.12 – (a) Módulo elástico absoluto (E) e (b) variação do módulo E (VME) (em função do número de ciclos térmico realizados com ΔT de $\sim 600^\circ\text{C}$) e a (c) condutividade térmica (k) das composições refratárias de referência (Ref, contendo cimento EL-60N e sem aditivo porogênico) e aquelas preparadas com diferentes cimentos comerciais: EL-60N (SF-EL60N), Secar 51 (SF-S51) e Secar 71 (SF-S71), contendo 0,6%-peso das microesferas poliméricas (MP) do tipo EX40.

Para avaliar a condutividade térmica dos semi-isolantes produzidos com os distintos ligantes comerciais e com a incorporação de microesferas poliméricas (MP), o método do fio quente (ASTM C1113 [125]) foi utilizado. Observa-se na Figura 4.12c que todas as composições apresentaram k inferior a 1 W/m.K.

Porém, é possível notar o aumento gradual da condutividade térmica à medida que a temperatura aumentou, sendo esta tendência observada para todas as composições analisadas. Tal comportamento possivelmente ocorre devido a intensificação da contribuição do transporte de calor por radiação térmica, o qual se torna mais pronunciado em altas temperaturas [25].

Os resultados discutidos até aqui reforçam que o tipo de ligante exerce significativa influência sobre as propriedades dos semi-isolantes avaliados. A utilização dos ligantes Secar 51 e Secar 71 demonstrou vantagens significativas nas composições analisadas, resultando em uma maior resistência mecânica do refratário formulado, tanto após a etapa de secagem quanto após a queima. Em particular, a composição produzida com o Secar 71 demonstrou um conjunto de propriedades mais interessante.

Por outro lado, há um crescente interesse no desenvolvimento de ligantes refratários alternativos com benefícios econômicos e ambientais. Dentro desse contexto, os geopolímeros têm atraído grande interesse tecnológico e comercial em virtude do seu caráter sustentável e de suas propriedades. Tais materiais favorecem a geração de cerâmicas com estrutura permeável e porosa, podendo atuar positivamente como ligante e como componente para proporcionar o ajuste da densidade dos refratários semi-isolantes. Portanto, buscou-se avaliar também a substituição total do CAC por um geopolímero, a fim de verificar a viabilidade do uso destes materiais na formulação refratária estudada.

4.3 Avaliação da viabilidade de substituição do CAC por geopolímeros

Nesta etapa do estudo optou-se por não adicionar as microesferas poliméricas (agente porogênico) às composições estudadas. Inicialmente, o comportamento dos monolíticos preparados foi avaliado ao se variar o tipo de precursor (metacaulim comercial = MKHP ou caulim calcinado = MK800) usado na síntese do geopolímero. Testes preliminares revelaram que apenas o teor de 90%-p da solução ativadora (SA, proporcional ao teor do material precursor) não foi suficiente para resultar em misturas refratárias homogêneas e com consistência adequada. Dessa forma, optou-se por adicionar uma fração extra

de líquido de 9,5%-p de SA ou H₂O as composições, considerando todos os componentes da formulação na etapa de processamento das amostras.

A Figura 4.13 apresenta os resultados de porosidade aparente (PA), densidade aparente (ρ_a) e módulo de ruptura (MOR) das composições contendo 25%-p de MKHP + 9.5%-p de SA (C1A), MKHP + 9.5%-p de H₂O (C1B), MK800 + 9.5%-p de SA (C2A) ou MK800 + 9.5%-p de H₂O (C2B) após secagem e queima.

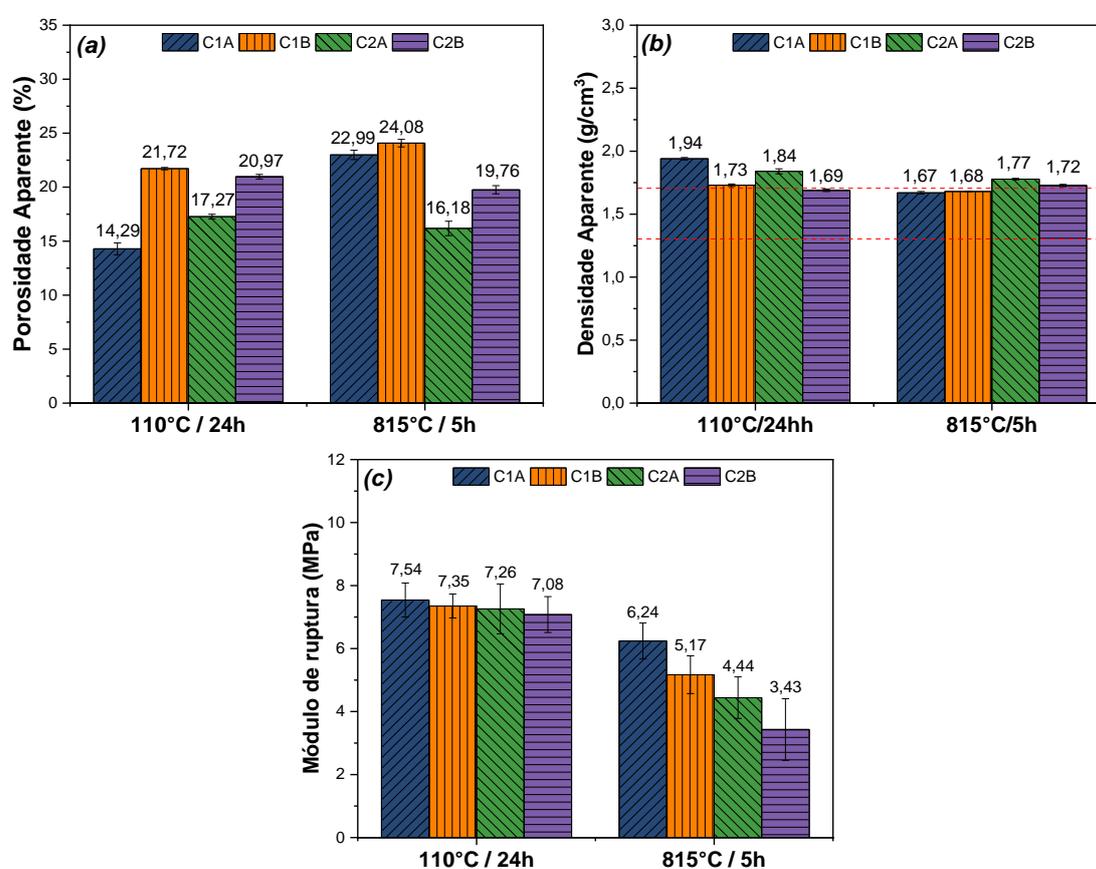


Figura 4.13 – (a) Porosidade aparente (PA), (b) densidade aparente (ρ_a) e módulo de ruptura (MOR) dos concretos refratários contendo geopolímeros preparados com 25%-p de MKHP + 9.5%-p de SA (C1A), MKHP + 9.5%-p de H₂O (C1B), MK800 + 9.5%-p de SA (C2A) e MK800 + 9.5%-p de H₂O (C2B). As amostras foram obtidas após secagem 110°C por 24h ou queima a 815°C por 5h.

Os concretos preparados com uma quantidade adicional de água (C1B e C2B) apresentaram valores de porosidade acima de 20% após a secagem a 110°C, enquanto a incorporação adicional de SA resultou na diminuição da quantidade de poros dos materiais C1A e C2A (Fig. 4.13a). Por outro lado, os refratários contendo o geopolímero a base do MK800 (C2A e C2B) apresentaram menor PA após a remoção da água contida na estrutura destes materiais, ou seja, após a etapa de queima até 815°C/5h. Tal comportamento pode estar associado a maior reatividade do caulim calcinado em virtude do seu menor tamanho de partícula (Tabela 3.3) e maior grau de amorficidade, o que favorece a formação de poros fechados durante o rearranjo do gel e de eventuais fases cristalinas (p.e. NaAlSiO_3) na microestrutura resultante [130].

Em se tratando da densidade aparente dos monolíticos produzidos, apenas a composição C2B obteve desempenho adequado para ser classificado como concreto semi-isolante ($\rho_a < 1,7 \text{ g/cm}^3$, Fig. 5.13b) após secagem a 110°C. As demais composições avaliadas apresentaram densidade aparente entre 1,73 e 1,94 g/cm^3 , porém, estes dados são similares aos encontrados em vários produtos comerciais desta classe de refratários [131]. Todas as composições preparadas apresentaram valores de ρ_a próximo a 1,7 g/cm^3 após a etapa de queima, sendo este considerado um desempenho satisfatório.

Os melhores resultados de resistência mecânica foram obtidos para as formulações contendo MKHP, independente do líquido adicionado ou temperatura de exposição das amostras (Fig. 4.13c). Apesar da porosidade mais elevada das composições C1A e C1B após queima a 815°C (Fig. 4.13a), estas apresentaram módulo de ruptura de 6,24 e 5,17 MPa, respectivamente. Tais dados demonstram a efetividade do uso do geopolímero como ligante no sistema estudado, uma vez que foi possível atingir valores de MOR similares aos apresentados por semi-isolantes fabricados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) [13].

Optou-se por dar continuidade ao estudo analisando as amostras contendo o geopolímero composto por 25%-p de MKHP + SA quando preparado com diferentes teores adicionais do reagente alcalino em seu processamento, a fim de verificar a influência da variação do teor de SA na resistência mecânica

desses materiais. Durante o processamento das amostras foi possível verificar que o uso de teores inferiores a 8,5%-p de SA não foram suficientes para se atingir um nível de mistura adequado. Logo, decidiu-se fixar o teor de SA adicional nos valores 8,5 %-p (C1-8,5A), 9,5 %-p (C1-9,5A) e 10,5 %-p (C1-10,5A).

Após a secagem (110°C) as amostras apresentaram $\rho_a > 1,86 \text{ g/cm}^3$ (Fig. 5.14a), valor este acima do limite sugerido ($\rho_a < 1,70 \text{ g/cm}^3$). No entanto, após a queima das amostras, estas apresentaram valores de ρ_a inferior o limite estipulado, variando entre 1,61 e 1,67 g/cm^3 . Podendo-se classificá-las como concretos semi-isolantes.

Ao avaliar a PA (Fig. 4.14b) nota-se que, de maneira geral, o aumento do teor de SA nas condições avaliadas não afetou de modo significativo o nível de porosidade das amostras, pois houve pouca variação nos valores observados, tanto após a secagem (14,20 a 17,19%) quanto após a queima (22,99 a 24,63%). Por outro lado, observa-se um aumento expressivo da porosidade após a queima das amostras, sendo o maior verificado para as amostras C1-9.5A (+ 9,5%-p de SA) de ~ 8,27%. Tal comportamento pode estar associado a liberação de água livre adsorvida na superfície das partículas e da daquelas presentes nos poros do gel formado, pois os oligômeros na fase aquosa formam grandes redes por condensação, que acaba retendo água do meio entre os espaços vazios dessa rede [132]. Além disso, as composições com 9.5 e 10.5%-p de SA apresentaram melhor trabalhabilidade durante a etapa de moldagem, devido ao maior teor de líquido adicionado.

No que diz respeito à resistência mecânica das composições avaliadas (Fig. 4.14c), destaca-se que a composição C1-9.5A apresentou maior resistência mecânica após a secagem (7,54 MPa), possivelmente devido ao menor nível de PA (Fig. 4.14b). Além disso, após a queima o MOR das composições C1-8.5A e C1-9.5A se mantiveram acima de 6,0 MPa, enquanto C1-10.5A apresentou a menor resistência (5,85 MPa). Tais resultados corroboram mais uma vez com a efetividade do geopolímero como ligante no sistema avaliado, pois os valores de ρ_a , PA e MOR são compatíveis, e até mais promissores, do que semi-isolantes monolíticos obtidos com cimento de

aluminato de cálcio (CAC) encontrados na literatura e em produtos comerciais [128,131].

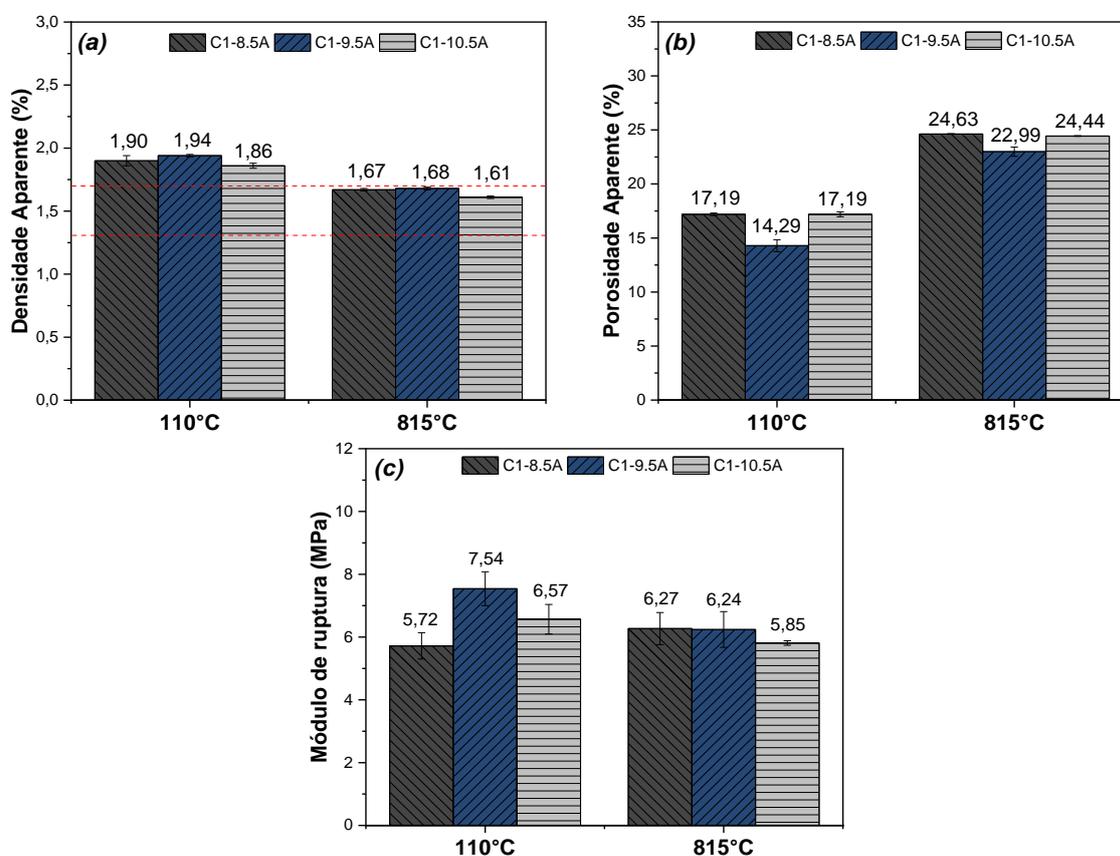


Figura 4.14 – (a) densidade aparente (ρ_a), (b) porosidade aparente (PA) e (c) módulo de ruptura à flexão em 3 pontos (MOR) das composições ligadas com geopolímeros contendo diferentes teores de solução ativadora (SA) em 8,5, 9,5 e 10,5%-peso.

Com base nos resultados apresentados até aqui, optou-se por prosseguir com a análise térmica e termomecânica apenas com a composição C1-9,5A, devido ao bom desempenho. A Figura 4.15a mostra as variações da rigidez das amostras (valor absoluto ou queda percentual) em função dos ciclos térmicos avaliados. Após três ciclos de aquecimento/resfriamento bruscos, verificou-se que o módulo elástico das amostras caiu de ~ 7,80 para 6,78 GPa (VME ~13,2%). Nos ciclos posteriores praticamente não houve mais mudanças na rigidez dos corpos de prova, reforçando o caráter ligante do geopolímero e de

sua estabilidade térmica frente as solicitações térmicas a que o material foi submetido.

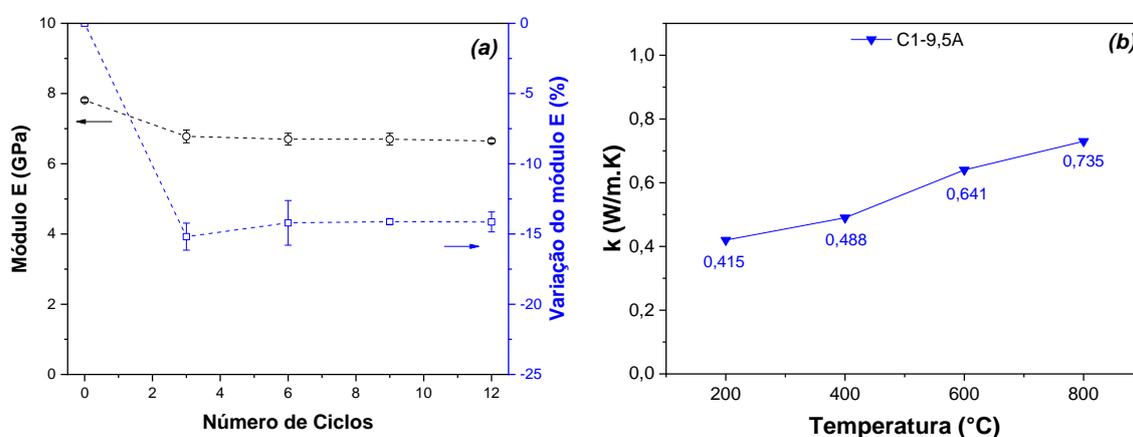


Figura 4.15 – (a) Módulo elástico absoluto (E) e variação do módulo E (VME) em função do número de ciclos térmicos (ΔT de $\sim 600^\circ\text{C}$) e (b) condutividade térmica (k) em função da temperatura para o monolito semi-isolante produzido com geopolímero (C1-9,5A).

Para avaliar a condutividade térmica do semi-isolante ligado com geopolímero em uma condição mais próxima do uso real, utilizou-se uma adaptação do método calorimétrico (com base na norma ASTM C201-93 [126]) e os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.15b. Foi possível observar que a condutividade térmica da composição analisada (C1-9,5A) aumentou gradativamente em função do aumento da temperatura, variando entre $\sim 0,41 - 0,73 \text{ W/m.K}$ na faixa de 200 a 800 °C. Esse aumento da k pode ser justificado pela intensificação da transferência de calor por radiação, a qual torna-se mais significativa com o incremento da temperatura [25]. No entanto, os resultados coletados estão abaixo de 1 W/m.K e comparáveis com valores encontrados para pastas geopoliméricas e refratários ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) [98,131].

A Figura 4.16 mostra uma imagem da superfície de fratura do material obtido com a composição C1-9,5A após o tratamento térmico a 815°C . Nota-se que a microestrutura resultante apresenta poros distribuídos uniformemente com

tamanho de $\sim 5 \mu\text{m}$. Este resultado demonstra mais uma vez a viabilidade do uso do geopolímero estudado como ligante.

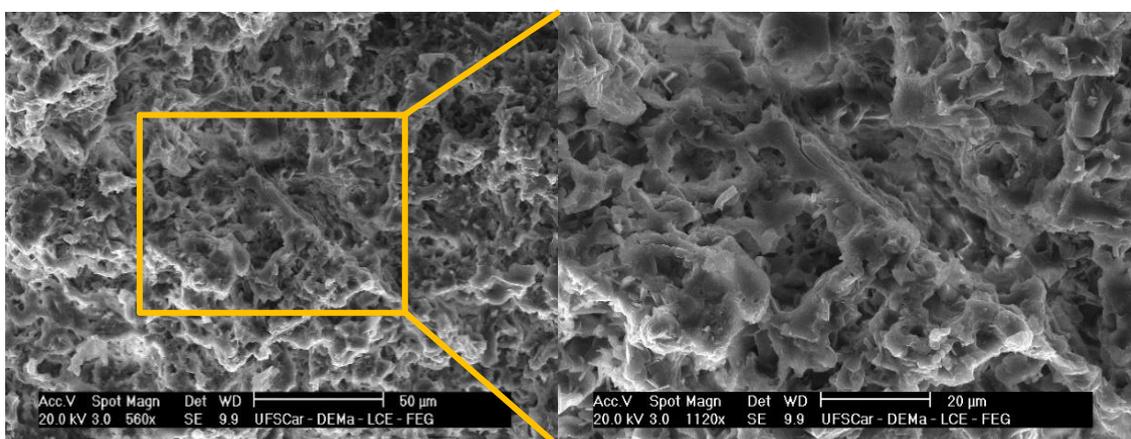


Figura 4.16 – Micrografia obtida por MEV da superfície de fratura do concreto C1-9,5A (obtido com MKHP + 9,5%-p SA).

De maneira geral, a reduzida condutividade térmica observada para o refratário C1-9,5A pode estar relacionada ao teor (porosidade $\sim 23\%$) e ao reduzido tamanho de poro observado pela micrografia (Fig. 4.16). Alguns autores reportaram que existe uma faixa ótima de tamanho de poros ($0,5 - 4,0 \mu\text{m}$) que favorece de modo efetivo o espalhamento da radiação térmica e, conseqüentemente, a redução da k efetiva [25]. Nota-se que o uso do geopolímero como ligante na composição refratária induziu a obtenção de tamanhos de poros nesta faixa de interesse, e sem a necessidade do uso de técnicas de processamento alternativas (uso de agentes porogênicos, espumação direta etc.) para este fim.

4.4 Comparação das propriedades das composições estudadas com refratários semi-isolantes comercialmente disponíveis

No mercado de isolantes térmicos há vários produtos bem estabelecidos para a solução de problemas diversos de contenção de calor. É o caso da linha Insural da empresa VESUVIUS, que possui soluções para cadinhos ou painelas de transporte, calhas de transferência, funis de enchimento etc.

A Tabela 4.4 apresenta propriedades de interesse de alguns produtos para isolamento térmico disponíveis comercialmente e compara com os semi-isolantes desenvolvidos no presente trabalho. Os dados das fichas técnicas dos diferentes produtos comerciais encontrados na internet, variam em qualidade e precisão de informações, omitindo o método do ensaio utilizado e/ou as condições adotadas durante a realização dos testes, o que dificulta uma comparação mais justa. No entanto, estas informações nos auxiliam para identificar se os materiais aqui desenvolvidos estão no mesmo nível de desempenho.

Tabela 4.4 – Principais propriedades dos isolantes térmicos da linha INSURAL [128], NICHE [133] e REFMON [134] e dos materiais desenvolvidos no presente estudo.

Isolantes térmicos		ρ_a (g/cm ³)	PA (%)	MOR (MPa)	k (W/mK)
INSURAL	130	1,3	55	4,0	0,45 (750°C)
	140	1,4	42	5,0	0,47 (750°C)
	170	1,7	20	6,0	0,85 (750°C)
NICHE Solutions	BTT 32	1,2	-	2,0	0,51 (800°C)
REFMON	ISOL 33	1,5	-	-	1,17 (1000°C)
Composições desenvolvidas	SF-0,6EX40	1,5	34,7	3,0	0,68 (800°C)
	SF-S71	1,6	27,38	4,3	0,73 (800°C)
	C1-9,5A	1,7	23,0	6,2	0,73 (800°C)

Valores considerados pós-queima. DA = densidade aparente, PA = porosidade aparente, MOR = Módulo de ruptura à flexão, k = condutividade térmica

Para a condutividade térmica, observa-se que os produtos comerciais variam de 0,45 a 0,85 W/mK, enquanto os semi-isolantes deste estudo apresentaram resultados entre 0,68 a 0,73 W/m.K. No que diz respeito à resistência mecânica, os dados refletem valores equiparáveis entre os produtos

analisados, sendo os comerciais com valores variando de 4 a 6 MPa ($\rho_a \sim 1,3$ a $1,7 \text{ g/cm}^3$), enquanto os semi-isolantes produzidos exibiram MOR na faixa de 3,0 a 6,2 MPa ($\rho_a \sim 1,5$ a $1,7 \text{ g/cm}^3$).

Portanto, as composições elaboradas possuem propriedades equivalentes, e até superiores, aos materiais refratários encontrados no mercado. Isso sugere que esses semi-isolantes têm potencial para serem explorados em diversas aplicações, como no revestimento de cadinhos de transporte de metais em alta temperatura, nos fornos de arco elétrico etc. Além da minimização da perda de calor e consequente melhora na eficiência energética, o uso destes materiais pode aumentar a segurança e prolongar a vida útil dos equipamentos, bem como podem ajudar a reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Isso porque o aumento da eficiência energética pode levar a uma redução na quantidade de energia necessária para o mesmo processo. Tais benefícios tornam estes semi-isolantes uma ferramenta útil para otimizar a eficiência e a sustentabilidade dos processos industriais em altas temperaturas.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os aditivos poliméricos escolhidos desempenharam um papel satisfatório como agentes porogênicos nas formulações avaliadas. Especialmente nas composições processadas com 0,6%-p do aditivo EX40, que melhor atendeu aos objetivos propostos, por apresentar o melhor balanço entre baixa condutividade térmica (0,68 W/m.K a 800°C) e adequada resistência mecânica após a secagem a 110°C/24h e queima a 815°C/5h (6,79 e 3,04 MPa, respectivamente). A utilização das microesferas poliméricas também favoreceu a formação predominante de poros fechados na microestrutura, que é uma condição ideal para aumentar a eficiência isolante do refratário. Em contrapartida, as microesferas cerâmicas não apresentaram potencial de uso como agentes porogênicos nas condições avaliadas.

A avaliação dos diferentes cimentos comerciais mostrou que os produtos da linha Secar® da Imerys são mais vantajosos na obtenção de semi-isolantes com maiores níveis de resistência mecânica e menor porosidade, quando comparado ao cimento EL-60N. Em particular, a composição contendo 0,6%-p de EX40 e preparada com o ligante Secar 71 apresentou desempenho superior, com adequada resistência mecânica após a secagem a 110°C (9,21 MPa) e queima a 815°C (4,29 MPa), ρ_a de 1,62 g/cm³, e condutividade térmica de 0,668 W/m.K a 800°C. Tais características tornam esse material ideal para aplicação como um produto semi-isolante térmico.

Os refratários monolíticos ligados com geopolímeros apresentaram poros com tamanhos ideais em suas microestruturas, abrangendo uma faixa de tamanho de interesse e eliminando a necessidade do uso dos aditivos porogênicos para alcançar esse objetivo. Dentre as composições avaliadas, aquela contendo metacaulim comercial (MKHP) e preparada com 9,5%-p de solução ativadora foi mais promissora, sendo verificada uma resistência à flexão das amostras variando de 7,54 e 6,24 MPa (após a secagem e queima, respectivamente), ρ_a de 1,68 g/cm³ e condutividade térmica de 0,73 W/m.K a 800°C. Portanto, tal tipo de ligante se mostrou como uma opção interessante para a obtenção de semi-isolantes otimizados.

Conclui-se que os semi-isolantes aqui desenvolvidos se mostraram adequados e com propriedades similares ou superiores a de refratários semi-isolantes comerciais. Esses avanços e contribuições aqui propostas demonstram algumas rotas e soluções que podem ser empregadas no aprimoramento da microestrutura e do desempenho de cerâmicas refratárias para aplicação no revestimento de equipamentos da indústria do alumínio ou outros setores que requerem temperaturas de aplicação da ordem de até 1000°C.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O aprofundamento e continuidade do estudo do tema pode ser conduzido conforme as sugestões indicadas a seguir:

- Avaliação dos semi-isolante desenvolvidos por meio do ensaio de *cup test* com alumínio líquido para avaliação da corrosão destes materiais.
- O estudo de diferentes designs de semi-isolantes utilizando uma mistura de aditivos porogênicos com diferentes diâmetros para formação de uma microestrutura porosa hierárquica.
- Avaliação por MEV da superfície de fratura das amostras contendo as microesferas cerâmicas, visando identificar seu comportamento durante o processamento das composições.
- Avaliação de rotas de processamento alternativas para a incorporação das microesferas cerâmicas.
- Avaliação complementar da microestrutura e porosidade formada nos semi-isolantes contendo microesferas poliméricas e geopolímeros, a partir de técnicas como porosimetria por intrusão de mercúrio ou análise de imagens com o uso de softwares como o ImageJ ou Digimizer.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] OLKUSKI, T; SUWALA, W.; WYRWA, A.; ZYSK, J. Primary energy consumption in selected EU Countries compared to global trends. **Open Chemistry**, v. 19, n.1, p. 503–510, 2021.

[2] **BP statistical review of world energy**. Disponível em: <<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html>>. Acesso em: 29 jan. 2023.

[3] BÖSCH, F.; GRAF, R. Reacting to anticipations: Energy crises and energy policy in the 1970s. An introduction. **Historical Social Research**, v. 39, n. 4, p. 7–21, 2014.

[4] SCHIERNING, G. Bring on the heat. **Nature Energy**, v. 3, p. 92–93, 2018.

[5] BORGES, O. H. **Formação de Hexaluminato de cálcio in situ em refratários macroporosos: Caminhos para o desenvolvimento de isolantes térmicos mais eficientes ecológicos**. 2020, 181f, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos. 2020.

[6] WIPRÄCHTIGER, M.; HAUPT, M.; HEEREN, N.; WASER, E.; HELLWEG, S. A framework for sustainable and circular system design: Development and application on thermal insulation materials. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 154, p. 1-11, 2020.

[7] ZACH, J; HROUDOVÁ, J.; BROŽOVSKÝ; KREJZA, Z.; GAILIUS, A.; Development of thermal insulating materials on natural base for thermal insulation systems. **Procedia Engineering**, v.57, p. 1288–1294. 2013.

[8] ADITYA, L; MAHLIA, T. M. I.; RISMANCHI, B.; NG, H. M.; HASAN, M. H.; METSELAAR, H. S. C.; MURAZA, O.; ADITIYA, H. B. A review on insulation materials for energy conservation in buildings. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 1352–1365, 2017

[9] KIAKOUAMA, L.; FAUCON, D. Les fibres céramiques réfractaires : un danger

pour l'Homme? Revue de la littérature. **Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement**, v.71, p. 759–770, 2010.

[10] UTELL, M. J.; MAXIM, L. D. Refractory ceramic fiber (RCF) toxicity and epidemiology: A review. **Inhalation Toxicology**, v. 22, n. 6, p. 500–521, 2010.

[11] SABOL, R. **High-Temperature Insulating Wools: Classification (part 1)**. Disponível em: <<https://www.industrialheating.com/articles/93085-high-temperature-insulating-wools-classification-part-1>>.

[12] CHEN, Y.; WANG, N.; OLA, O.; XIA, Y. ZHU, Y. Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 143, p. 100589, 2021.

[13] STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; LUDWIG, E. T.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.

[14] COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics, **Philosophical Transactions of Royal Society A**, v. 364, p. 109-124, 2006

[15] DOMICIANO, V. G. **Concretos refratários contendo elevado teor de carbono**. 2005, 138f, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, 2005.

[16] OLIVEIRA, R. L. G.; RODRIGUES, J. P. C.; PEREIRA, J. M. **Aplicacoes industriais de ceramica refrataria_o estado da arte (6as JORPROCIV).pdf**. Aplicacoes industriais de ceramica refrataria: estado da arte. **Anais...Coimbra - Portugal: 1as Jornadas de Proteção Civil**, 2018.

[17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT): NBR 10237. **Materiais Refratários - Classificação**. Rio de Janeiro, Brasil.

[18] CANIGLIA, S.; BARNA, G. L. **Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications**. 1ed. ed. New Jersey, USA: NP: Noyes Publications, 1992.

- [19] LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.
- [20] BAYOUMI, I. M. I.; EWAIS, E. M. M.; EL-AMIR, A. A. M. Rheology of refractory concrete: An article review. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, p. 1–17, 2021.
- [21] TYCHANICZ-KWIECIEŃ, M.; WILK, J.; GIL, P. Review of high-temperature thermal insulation materials. **Journal of Thermophysics and Heat Transfer**, v. 33, n. 1, p. 271–284, 2019.
- [22] SUTCU, M.; AKKURT, S.; BAYRAM, A.; ULUCA, U. Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1033–1041, 2012.
- [23] RAMEZANI, A.; NEMAT, S.; EMAMI, S. M. Effects of the size of expanded polystyrene as a pore-former on the properties of insulating firebricks. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6641–6644, 2018.
- [24] STACK, D. C.; CURTIS, D.; FORSBERG, C. Performance of firebrick resistance-heated energy storage for industrial heat applications and round-trip electricity storage. **Applied Energy**, v. 242, p. 782–796, 2019.
- [25] VIVALDINI, D. O.; MOURÃO, A. A. C.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 297–309, 2014.
- [26] OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, p. 115–131, 2012.
- [27] SILVA, D. G. M.; VASCONCELOS, W. L. Isolante térmico fibroso: motivos de sua utilização como revestimentos de trabalho em equipamentos industriais que operam em altas temperaturas -revisão da literatura -parte I. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 281–294, 2017.
- [28] LIU, R.; DONG, X.; XIE, S.; JIA, T.; XUE, Y.; LIU, J.; JING, W.; GUO, A.

Ultralight, thermal insulating, and high-temperature-resistant mullite-based nanofibrous aerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, n. August 2018, p. 464–472, 2019. August 2018, p. 464–472, 2019.

[29] SCHUMANN, M.; SAN-MIGUEL, L. Fiber-Free Ceramic Insulation Foam for Highest Temperatures – a New Generation of HSE-friendly Refractory Products with Multiple Application Possibilities. **Refractories Worldforum**, v. 9, p. 50–57, 2017.

[30] ZHAO, S. Y.; HE, X. D.; ZHANG, B. M.; DU, S. Y. Evolution of microstructures and thermal properties with heat treatment for absorbing, emitting and scattering fibrous medium. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 3, p. 415–423, 2011.

[31] SILVA, D. G. M.; VASCONCELOS, W. L. Isolantes térmicos fibrosos: motivos para sua utilização como revestimentos de trabalho em equipamentos industriais que operam em altas temperaturas - revisão da literatura - parte II. **Ceramica**, v. 64, n. 369, p. 30–40, 2018.

[32] MAQSOOD, A.; ANIS-UR-REHMAN, M.; GUMEN, V.; ANWAR-UL-HAQ. Thermal conductivity of ceramic fibres as a function of temperature and press load. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 16, p. 2057–2063, 2000.

[33] DONG, Y.; WANG, C.; ZHOU, J.; HONG, Z. A novel way to fabricate highly porous fibrous YSZ ceramics with improved thermal and mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2213–2218, 2012.

[34] TONNESEN, T.; DIETRICH, P.; TELLE, R. Linear shrinkage, resilience and microstructural changes in high temperature insulating wools in maximum use temperature range. **Advances in Applied Ceramics**, v. 104, n. 5, p. 249–255, 2005.

[35] HESTERBERG, T. W.; HART, G. A. Synthetic Vitreous Fibers : A Review of Toxicology Research and Its Impact on Hazard Classification. v. 31, n. 1, p. 1–53, 2001.

- [36] SALVINI, V. R.; LUZ, A. P. DA, PANDOLFELLI, V. C. High Temperature Al_2O_3 - Ca_6 Insulating Foamed Ceramics: Processing and Properties. **International ceramic review**, p. 335–339, 2012.
- [37] ROUQUEROL, J.; EVERETT, D. H.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- [38] SALVINI, V. R.; RODRIGUES, J. A.; NETO, W. T.; PANDOLFELLI, V. C. Designing Insulating Ceramic Foams for High-Temperature Furnace Lining*. **Refractories: World Forum**, v. 9, p. 74–78, 2017.
- [39] JUNIOR, T. S. **Cerâmicas Refratárias Macroporosas Derivadas de Espumas Ultraestáveis Estabilizadas com Partículas Cerâmicas**. 2020, 284f, Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos. 2020.
- [40] WAN, P. WANG, J. Highly porous nano-SiC with very low thermal conductivity and excellent high temperature behavior. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, p. 463-467, 2018.
- [41] WU, S.; LIU, X.; YEUNG, K. W. K.; LIU, C.; YANG, X. Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 80, n. 1, p. 1–36, 2014.
- [42] OSET, M. CIURANS, NORDIN, J., AKHTAR, F. Processing of Macroporous Alumina Ceramics Using Sacrificial Template. **Ceramics**, v. 1, p. 329–342, 2018.
- [43] FUKUSHIMA, M.; OHJI, T. Macroporous ceramics for the sustainable development goals (SDGs): Review. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, p. 660–680, 2022.
- [44] SALVINI, V. R.; LASSO, P. R. O.; LUZ, A. P.; Pandolfelli, V. C. Nontoxic Processing of Reliable Macro-Porous Ceramics. **Applied Ceramic Technology**, v. 13, p. 522-531, 2016.
- [45] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2 ed. ed. New York: John Wiley and Sons, 1976.

- [46] MIYAJI, D. Y.; BRAULIO, M. A. L.; BONADIA, P.; GALLO, J. B.; PANDOLFELLI, V. C. Refratários para transporte de alumínio líquido: fundamentos, simulação e prática industrial. **Cerâmica**, v. 55, p. 296-304, 2007.
- [47] STUDART, A.R.; GONZENBACH, U.T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal American Ceramic Society**, v. 89, p. 1771–1789, 2006.
- [48] SCHEITHAUER, U.; KERBER, F.; FUSSEL, A.; MICHAELIS, A. et al. Alternative process routes to manufacture porous ceramics-opportunities and challenges. **Materials**, v. 12, n. 4, 2019.
- [49] SCHELM, K.; FEY, T.; DAMMLER, K. BETKE, U.; SCHEFFLER, M. Hierarchical-Porous Ceramic Foams by a Combination of Replica and Freeze Technique. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, n. 6, p. 1–12, 2019.
- [50] KOVÁŘÍK, T.; KŘENEK, T.; RIEGER, D.; POLA, M.; KADLEC, J.; et al. Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique. **Materials Letters**, v. 209, p. 497–500, 2017.
- [51] MISHRA, S.; MITRA, R.; VIJAYAKUMAR, M. Light weight silica tiles through foam casting method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1769-1776, 2008.
- [52] JIE, C.; LIU, H.; WANG, Z.; WANG, X.; MA, Y. Structure and properties of lightweight magnesia refractory castables with porous matrix. **Ceramics International**, v. 47, n. 6, p. 7880–7887, 2021.
- [53] FINHANA, I. C.; BORGES, O. H.; SANTOS, T. JR.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Direct foaming of Al₂O₃-based macroporous ceramics containing pre-foamed colloidal alumina, calcite and CAC suspension. **Ceramics International**, v. 47, n. 16, p. 22717–22724, 2021.
- [54] VAKIFAHMETOGLU, C.; SEMERCI, T.; SORARU, G. D. Closed porosity ceramics and glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 5, p. 2941–2969, 2020.

[55] WANG, H.; SUNG, I.; LI, X.; KIM, D. Fabrication of Porous SiC Ceramics with Special Morphologies by Sacrificing Template Method. **Journal of Porous Materials**, p. 265–271, 2004.

[56] HEDAYAT, N.; DU, Y.; Ilkhani, H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, n. March, p. 1221–1239, 2017.

[57] HOSSAIN, S. K. S.; ROY, P. K. Fabrication of sustainable insulation refractory : Utilization of different wastes. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 3, p. 115–125, 2018.

[58] NOVAIS, R. M.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Ceramic tiles with controlled porosity and low thermal conductivity by using pore-forming agents. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 11637–11648, 2014.

[59] ANDERSSON, L., BERGSTROM, L. Gas-filled microspheres as an expandable sacrificial template for direct casting of complex-shaped macroporous ceramics. **Journal European Ceramic Society**, v. 28, p. 2815–2821, 2008.

[60] SILVA, K. R.; MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; SANTANA, L. N. L. A review on the production of porous ceramics using organic and inorganic industrial waste. **Ceramica**, v. 68, n. 387, p. 270–284, 2022.

[61] YOUL, W.; HYUN, M. Recent additive manufacturing methods categorized by characteristics of ceramic slurries for producing dual - scale porous ceramics. **Biomedical Engineering Letters**, v. 10, n. 4, p. 481–492, 2020.

[62] LIU, Z.; ZHAN, J.; FARD, M.; DAVY, J. L.; Acoustic properties of a porous polycarbonate material produced by additive manufacturing. **Materials Letters**, v. 181, p. 296–299, 2016.

[63] SHAO, G.; HANAOR, D. A. H.; SHEN, X.; GURLO, A. Freeze Casting : From Low-Dimensional Building Blocks to Aligned Porous Structures — A Review of

Novel Materials , Methods , and Applications, **Advanced Materials**, v. 32, p. 1-33, 2020.

[64] LIU, R.; XU, T.; WANG, C. Review paper A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2907–2925, 2016.

[65] WANG, N.; LIU, Y.; ZHANG, Y.; DU, Y.; ZHANG, J. Control of pore structure during freeze casting of porous SiC ceramics by different freezing modes. **Ceramics International**, v. 45, p. 11558–11563, 2019.

[66] VAKIFAHMETOGLU, C.; ZEYDANLI, D.; COLOMBO, P. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science & Engineering R**, v. 106, p. 1–30, 2016.

[67] KISHIMOTO, B. A.; HIGASHIWADA, T.; ASAOKA, H.; HAYASHI, H. The Exploitation of Superplasticity in the Successful Foaming of Ceramics after Sintering. **Advanced Engineering Materials**, v. 8, p. 708–711, 2006.

[68] DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. A.; Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 223–230, 2002.

[69] MILAK, G. B; NAZARIO, B. I.; INNOCENTINI, M. D. M.; RAUPP-PEREIRA, F.; MONTEDO, O. R. K. Efeito da temperatura de sinterização e da adição de fibras poliméricas em cerâmica porosa obtida a partir de resíduos do processo Kraft. **Cerâmica**, v. 65, p. 416–425, 2019.

[70] GUO, H.; LI, W.; YE, F. Low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from kyanite by casting and reaction sintering. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 4819–4826, 2016.

[71] SOUZA, A. D. V.; ARRUDA, C. C.; FERNANDES, L.; ANTUNES, M. L. P.; KIYOHARA, P. K.; SALOMÃO, R. Characterization of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) for use as a porogenic agent in castable ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 803–812, 2015.

[72] SALMAN, M. M.; RADHI, N. S.; SABR, O. H.; NHABIH, H. T. Utilization of

diverse cheap materials as pore generating agent to manufacture low-cost porous ceramic. **Cerâmica**, v. 66, n. 378, p. 179–185, 2020.

[73] ARCARO, S.; MAIA, B. G. O.; OLIVEIRA, A. P. N. et al. Thermal insulating foams produced from glass waste and banana leaves. **Materials Research**, v. 19, n. 5, p. 1064–1069, 2016.

[74] BOU-ISSA, R. A.; LOIOLA, R. L.; HOLANDA, J. N. F. Reuso de resíduo de lama de papel na produção de suporte cerâmico poroso de baixo custo. **Cerâmica**, v. 66, n. 378, p. 106–113, 2020.

[75] SOUZA, M. T.; MAIA, B. G. O.; OLIVEIRA, A. P. N. ET AL. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 60–64, 2017.

[76] ANDRADE, R. M.; JAQUES, N. G.; CAMPOS, L. F. A. et al. Preparation of low-cost ceramic membranes for microfiltration using sugarcane bagasse ash as a pore-forming agent. **Cerâmica**, v. 65, p. 620–625, 2019.

[77] BERTLING, B. J.; BLÖMER, J.; KÜMMEL, R. Review Hollow Microspheres. **Chemical Engineering & Technology**, n. 8, p. 829–837, 2004.

[78] LIU, H.; BU, Y.; DU, J.; MA, R.; AN, L.; ZHANG, R. Preparation of hollow ceramic microspheres utilized as a carrier for additive delivery in cement. **Materials Letters**, v. 300, n. June, p. 130157, 2021.

[79] TOMALINO, M.; BIANCHINI, G. Heat-expandable microspheres for car protection production. **Progress in Organic Coatings**, v. 32, p. 17–24, 1997.

[80] AKZONOBEL. **Uma breve introdução às microesferas Expancel: Catálogo de produto (Catálogo comercial)**. Disponível em: <<https://www.nouryon.com/globalassets/inriver/resources/brochure-expancel-worlds-favorite-secret-ingredient-022019-pt.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2022.

[81] SU, Z.; XI, X.; HU, Y.; YANG, J. et al. A new Al₂O₃ porous ceramic prepared by addition of hollow spheres. **Journal of Porous Materials**, v. 21, n. 5, p. 601–609, 2014.

- [82] GENG, H.; HU, X.; LIU, J. et al. Fabrication and compressive properties of closed-cell alumina ceramics by binding hollow alumina spheres with high-temperature binder. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16071–16076, 2016.
- [83] ÇENGEL, Y. A. **Transferência de Calor e Massa: Uma Abordagem Prática**. 4ª Ed. ed. [s.l.] AMGH Editora Ltda., 2012.
- [84] TRITT, T. **Thermal conductivity: theory, properties, and applications**. 1ª Ed. ed. New York, EUA: Kluwer Acad., 2004.
- [85] MODEST, M. F. **Radiative Heat Transfer**. 2ª Ed. ed. EUA: Acad. Press, 2003.
- [86] PELISSARI, P. I. B. G. B.; ANGÉLICO, R. A.; SALVINI, V. R. et al. Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13356–13363, 2017.
- [87] BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York, EUA: Taylor & Francis, 2003.
- [88] FERREIRA, J. P. **Estudo dos desgastes de refratários dolomíticos aplicados em painéis de aço na produção de aços ao carbono**. 2010, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [89] EOM, J.-H.; KIM, Y. W. Effect of template content on microstructure and flexural strength of porous mullite-bonded silicon carbide ceramics. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 47, n. 6, p. 509–514, 2010.
- [90] BIGGEMANN, J.; STUMPF, M.; Fey, T. Porous alumina ceramics with multimodal pore size distributions. **Materials**, v. 14, p. 1-21, 2021.
- [91] SHEN, L.; LIU, M.; LIU, X.; LI, B. Thermal shock resistance of the porous Al₂O₃/ZrO₂ ceramics prepared by gelcasting. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 12, p. 2048–2056, 2007.

- [92] RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design: Properties, Processing, and Use in Design.** 3 ed. ed. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2005.
- [93] SHEHATA, N.; SAYED, E. T.; ABDELKAREEM, M. A. Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review. **Science of the Total Environment**, v. 762, p. 2020–2022, 2021.
- [94] RAMUJEE, K.; POTHARAJU, M. Mechanical Properties of Geopolymer Concrete Composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 2937–2945, 2017.
- [95] YAŞIN, S.; AHLATCI, H. Thermal investigation of fine alumina powder reinforced Na-metakaolin-based geopolymer binder for refractory applications. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 55, n. 2, p. 587–593, 2019.
- [96] ADEWUYI, Y. G. Recent Advances in Fly-Ash-Based Geopolymers: Potential on the Utilization for Sustainable Environmental Remediation. **ACS Omega**, v. 6, n. 24, p. 15532–15542, 2021.
- [97] Rasaki, S. A.; Bingxue, Z.; Minghui, Y. et al. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 42–58, 2019.
- [98] HE, R.; DAI, N.; WANG, Z. Thermal and Mechanical Properties of Geopolymers Exposed to High Temperature: A Literature Review. **Advances in Civil Engineering**, v. 2020, 2020.
- [99] DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.
- [100] ESCALANTE-GARCÍA, J. I.; GOROKHOVSKY, A. et al. Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 12, p. 2148–2153, 2003.
- [101] DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 8, n. 3, p. 335–350, 2017.

[102] DAMILOLA, O. M. Syntheses, Characterization and Binding Strength of Geopolymers: A Review. **International Journal of Materials Science and Applications**, v. 2, n. 6, p. 185, 2013.

[103] AGUILAR, R. A.; DÍAZ, O. B.; GARCÍA, J. I. E. Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 7, p. 1166–1175, 2010.

[104] Miyaji, D. Y.; Braulio, M. A. L.; Pandolfelli, V. C. et al. **Investigação e aprimoramento de concreto refratário comercial semi-isolante para revestimento de cadiños de transporte do alumínio líquido**. 2009, In: Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá - São Paulo, Associação Brasileira de Cerâmica, (2009) p. 1-12.

[105] OBRIEN, M. H.; AKINC, M. Reduction in Alum num Alloy Attack on Aluminosilicate Refractor es by Addition of Rare-Earth Oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 198594, p. 491–495, 1990.

[106] COTTA, L. S.; RODRIGUES, C. G. Avaliação De Revestimento Refratário No Processo Siderúrgico. **E-Xacta**, v. 7, n. 1, p. 185–203, 2014.

[107] SILVA, B. G. et al. **Teste Com Revestimento Refratário De Trabalho Com Características De Auto-Endurecimento Para Partida Com Distribuidor Frio Na Mcc#4 Da Csn**. In: Anais do 46º Seminário de Aciaria - Internacional, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, p. 524–531, 2015.

[108] PETERSON, R. D.; BLAGG, G. G.; **Transportation of molten aluminium recycling of metals and engineered materials**. In: LIGHT METALS 1998, Tenesse, Proceedings, Warrendale, Pennsylvania: TMS. 2000, p. 857-866.

[109] MARTHINUSEN, J. O.; VICENT, M.; RAY, S. F. **Selection and application of modern low density castables**. International Melt Quality Workshop. **Anais**. Madri, Spain: 2001

[110] SILJAN, O. J.; RIAN, G.; SCHØNING, C. et al. **Refractories for Molten Aluminum Contact. Part II**. In: Anais da UNITECR' 01. Cancun, México, 2001

- [111] Braulio, M. A. L.; Bonadia, P.; Pandolfelli, V. C. et al. Análise sistêmica para seleção de refratários para transporte de alumínio líquido. **Cerâmica**, v. 52, p. 115–122, 2006.
- [112] ADABIFIROOZJAEI, E.; KOSHY, P.; SORRELL, C. C. Assessment of non-wetting materials for use in refractories for aluminium melting furnaces. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 51, n. 1, p. 139–145, 2015.
- [113] BARANDEHFARD, F. et al. Improving corrosion resistance of aluminosilicate refractories towards molten Al-Mg alloy using non-wetting additives: A short review. **Materials**, v. 13, n. 18, p. 1–28, 2020.
- [114] KOSHY, P. et al. Effect of CaF₂ on interfacial phenomena of high alumina refractories with Al alloy. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 39, n. 4, p. 603–612, 2008.
- [115] KOSHY, P. et al. Effect of BaSO₄ on the interfacial phenomena of high-alumina refractories with Al-alloy. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 2, p. 468–478, 2011.
- [116] AGUILAR-SANTILLAN, J. Wetting of Al₂O₃ by Molten Aluminum: The Influence of BaSO₄ Additions. **Journal of Nanomaterials**, v. 2008, n. 1, p. 1–12, 2008.
- [117] ADABIFIROOZJAEI, E.; KOSHY, P.; RASTKERDAR, E. Effects of different barium compounds on the corrosion resistance of andalusite-based low-cement castables in contact with molten Al-Alloy. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 42, n. 4, p. 901–913, 2011.
- [118] ADABIFIROOZJAEI, E. et al. Effects of different calcium compounds on the corrosion resistance of andalusite-based low-cement castables in contact with molten Al-alloy. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 42, n. 2, p. 400–411, 2011.
- [119] COMISSÃO DE NORMALIZAÇÃO TÉCNICA (CONTEC) - PETROBRÁS - **N-1728**, Concreto refratário, p. 1–35, 2015.

[120] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 1445-13**. Standard Test Method for Measuring Consistency of Castable Refractory Using a Flow Table, Reapproved, p. 1–5, 2018.

[121] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 830-00**. Standard Test Methods for Apparent Porosity , Liquid Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum. Reapproved, p. 1-5, 2016.

[122] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), **NBR 8385**, Materiais refratários não conformados - Determinação da variação linear dimensional permanente, 2013.

[123] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 133 - 97**. Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories. Reapproved, p. 1-6, 2021

[124] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 1171 - 16**. Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories. Reapproved, p. 1-3, 2022.

[125] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 1113/C 1113M - 09**, Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum Resistance Thermometer Technique). Reapproved, p. 1-6, 2019.

[126] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 201 - 93**. Standard Test Method for Thermal Conductivity on Refractories. Reapproved, p. 1-6, 2019.

[127] GOULART, C. A.; BRAULIO, M. A. L. et al. **A critical analysis of anchor spacing in refractory lining design**. In: Anais do Refractories World Forum, v. 8, p. 1-11, 2016.

[128] VESUVIUS - INSURAL Insulating Refractory Material. Disponível em: <
<https://www.vesuvius.com/content/dam/vesuvius/corporate/Our-solutions/our->

solutions-master-english/foundry/non-ferrous-foundry/crucibles/brochures/INSURAL-e.pdf.downloadasset.pdf> Acessado em 29/06/2023.

[129] ANTONOVIČ, V. et al. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 99–106, 2013.

[130] BEZERRA, B. P.; MORELLI, M. R.; LUZ, A. P. Effect of reactive silica sources on the properties of Na-metakaolin-based geopolymer binder. **Construction and Building Materials**, v. 364, p. 129989, 2023.

[131] FARIAS, T. W. B., LUZ, A. P. **Aditivos alternativos para o design de refratários semi-isolantes**. In: Anais do 65-66 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2022. Águas de Lindóia, São Paulo. Associação Brasileira de Cerâmica, (2022) p. 190-200.

[132] DUXSON, P. et al. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. *Journal of Ceramic Science and Technology*, v. 8, n. 3, p. 335-350, 2017.

[133] NICHE SOLUTIONS - Spacialized industrial products. Disponível em: <https://www.nischesolutions.com/wp-content/uploads/2020/07/Refractory_FireBricks_Catalog.pdf> Acessado em: 30/06/2023.

[134] REFMON - Refractories. Disponível em : <https://www.refmon.hu/images/pdf/5756_REFMON_catalogue_GB_2018_web.pdf> Acessado em: 30/06/2023.