

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

**APRIMORAMENTO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE  
ISOLANTES REFRACTÁRIOS MACROPOROSOS**

Icaro Caldeira Finhana

São Carlos-SP  
2024



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

**APRIMORAMENTO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE  
ISOLANTES REFRAATÓRIOS MACROPOROSOS**

Icaro Caldeira Finhana

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: (CAPES - Processo: 88887.639814/2021-00)

São Carlos-SP

2024



VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(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 Icaro Caldeira Finhana, realizada em 29/02/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche (UFSCar)

Profa. Dra. Vânia Regina Salvini (FATEC)

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





## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família, especialmente à minha avó Thereza, aos meus pais Mércio e Margareth, e às minhas irmãs Erika e Stephanie, pelo imensurável apoio ao longo deste percurso e em toda minha vida;

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pelo acolhimento, pelos ensinamentos, pela orientação deste trabalho e por toda contribuição para o meu desenvolvimento profissional;

À Profa. Dra. Vânia Regina Salvini, ao Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche e ao Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek, pelos ensinamentos e pela generosidade em compartilharem o que sabem;

Ao doutorando Otávio Henrique Borges, pelos ensinamentos, questionamentos e por toda a disposição;

À Príscylla Ferreira dos Santos, ao Thiago Augusto Ferreira da Silva e ao Rodolfo Martins da Rocha, pela amizade, pela companhia, pela determinação, pelo apoio e incentivo em todos os momentos;

A todos os membros do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM), pelo convívio, pelo companheirismo e por todo apoio;

Aos docentes, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho;

À BASF, à RHI Magnesita, à Nouryon e à Imerys pela doação de aditivos e/ou matérias-primas necessários para a realização deste trabalho;

A todos os amigos que fizeram parte desta etapa da minha vida, me apoiando e torcendo por mim.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante a execução deste trabalho (Processo: 88887.639814/2021-00);

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

## RESUMO

A busca por soluções ambientalmente amigáveis e atentas à saúde tem impulsionado a substituição dos isolantes térmicos à base de fibras cerâmicas por refratários macroporosos. Estes últimos apresentam diversas vantagens, como menores condutividade térmica a alta temperatura e toxicidade, dependendo do processo de produção adotado. A literatura destaca que as espumas estabilizadas por surfactantes, obtidas pela espumação direta de uma combinação otimizada de matérias-primas e aditivos, resultam em cerâmicas altamente porosas com resistência mecânica e condutividade térmica adequadas. Além disso, a incorporação de  $\text{CaCO}_3$  em composições à base de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi identificada como uma forma eficaz de reduzir a temperatura de fortalecimento mecânico e compensar a retração de queima desses refratários porosos pela formação de  $\text{CA}_6$  *in situ*. No entanto, tais sistemas ainda não atingem o tamanho de poros desejado e requerem uma queima prévia a altas temperaturas antes da instalação. Nesse sentido, visando aprimorar esses materiais, diversas abordagens foram analisadas. Primeiramente, a redução do tamanho de partícula do cimento de aluminato de cálcio (CAC), usado como ligante, foi investigada tanto para sistemas ultraestáveis como para àqueles estabilizados por surfactante. Isso resultou em uma diminuição no tamanho médio de poro no primeiro caso, mas não produziu mudanças significativas no segundo. Assim, para este último, microesferas poliméricas pré-expandidas (Expancel) foram empregadas como modelo de sacrifício para gerar poros menores. A combinação de espumação direta com o uso dessas microesferas resultou em cerâmicas altamente porosas, com resistência mecânica adequada e menor condutividade térmica ( $0,36 - 0,49 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Finalmente, visando reduzir o gasto energético na sinterização dessas cerâmicas, o uso de micro-ondas foi avaliado. Constatou-se que um processo de queima a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ min}$ , foi suficiente para sinterizar estes materiais e produzir uma quantidade de  $\text{CA}_6$  equivalente à queima tradicional a  $1600 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ h}$ , proporcionando uma significativa economia de tempo e energia.

**Palavras-chave:** Refratários macroporosos; Espumação direta; CAC; Expancel; Micro-ondas.



## ABSTRACT

### ENHANCING THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MACROPOROUS REFRACTORY INSULATORS

The pursuit of environmentally friendly and health-conscious solutions has driven the replacement of ceramic fiber-based thermal insulators with macroporous refractories. The latter offer several benefits, including reduced thermal conductivity at high temperatures and toxicity, depending on the processing route applied. The literature underscores that surfactant-stabilized foams, achieved through the direct foaming of an optimized blend of raw materials and additives, yield highly porous ceramics with appropriate mechanical strength and thermal conductivity. Furthermore, the introduction of  $\text{CaCO}_3$  into alumina-based compositions has emerged as an effective means to lower the mechanical strengthening temperature ( $T_s$ ) and counteract the sintering-induced shrinkage of these porous refractories through *in situ* formation of  $\text{CA}_6$ . However, such systems have not yet attained the desired pore size and require pre-firing at elevated temperatures before installation. Aiming to enhance these materials, diverse approaches have been examined. Firstly, the reduction of the particle size of calcium aluminate cement (CAC), utilized as a binder, was investigated for both ultrastable systems and those stabilized by surfactants. This led to a decrease in the average pore size in the former case but yielded no significant alterations in the latter. Hence, for the latter case, pre-expanded polymeric microspheres (Expancel) were utilized as a sacrificial template to generate smaller pores. The combination of direct foaming with the incorporation of these microspheres resulted in highly porous ceramics with suitable mechanical strength and lower thermal conductivity ( $0.36 - 0.49 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Finally, with the aim of reducing energy consumption during the sintering of these ceramics, the use of microwaves was assessed. It was concluded that a firing process at  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  for 15 minutes, proved sufficient to sinter these materials and produce an amount of  $\text{CA}_6$  equivalent to traditional firing at  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  for 5 hours, delivering substantial time and energy savings.

**Keywords:** Macroporous refractories; Direct foaming; CAC; Expancel; Microwaves.



## PUBLICAÇÕES

- FINHANA, I.C.; DOS SANTOS, P.F.; BORGES, O.H.; PANDOLFELLI, V.C. Wet-ground calcium aluminate cement as a binder for macroporous refractories derived from alumina-stabilized foams. In: 42° ALAFAR Congress. **XLII ALAFAR Congress Proceedings**. Foz do Iguaçu – PR. Novembro, 2022.
- FINHANA, I.C.; DOS SANTOS, P.F.; BORGES, O.H.; MUCHE, D.N.F.; PANDOLFELLI, V.C. Wet-ground calcium aluminate cement as a binder for directly-foamed macroporous ceramics. **Ceramics International**, v. 49, n. 15, p. 26057-26068, 2023. doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.157





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Conceitos fundamentais: Fenômenos de transporte de energia térmica ...	7
2.2 Cerâmicas refratárias para isolamento térmico em altas temperaturas .....	10
2.2.1 Tijolos e concretos isolantes .....	10
2.2.2 Refratários à base de fibras .....	11
2.2.3 Cerâmicas refratárias macroporosas .....	13
2.3 Produção de cerâmicas macroporosas por meio da técnica de modelo de sacrifício .....	14
2.4 Produção de cerâmicas macroporosas por meio da técnica de espumação direta .....	15
2.4.1 Espumas líquidas.....	17
2.4.2 Estabilização de espumas .....	19
2.4.3 Envelhecimento de espumas .....	21
2.5 Uso do CAC como ligante na produção de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas fabricadas por espumação direta .....	23
2.6 Efeitos da utilização de carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> ) como fonte de óxido de cálcio (CaO) em composições cerâmicas à base de alumina .....	26
2.7 Microesferas poliméricas ocas (Expancel) e a sua utilização como modelo de sacrifício para a produção de cerâmicas macroporosas .....	28
2.8 Aquecimento e sinterização de materiais cerâmicos por micro-ondas.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	37

3.1	Suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio.....	37
3.2	Composições macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis (EU) .	37
3.3	Composições macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante (EES) .....	38
3.4	Composições macroporosas contendo microesferas poliméricas ocas (Expancel) .....	40
3.5	Preparo das amostras e nomenclatura das cerâmicas macroporosas avaliadas neste trabalho .....	41
3.6	Moagem do cimento de aluminato de cálcio .....	45
3.7	Cinética de solidificação de suspensões $Al_2O_3$ - $CaCO_3$ (ACC).....	46
3.8	Caracterização física de amostras sólidas .....	46
3.9	Mineralogia quantitativa .....	48
3.10	Análise do tamanho de poros.....	48
3.11	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	49
3.12	Análise termogravimétrica (TG) de amostras densas contendo Expancel	49
3.13	Condutividade térmica .....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
4.1	Resultados do estudo sobre a moagem do CAC e a sua utilização na produção de cerâmicas macroporosas .....	53
4.1.1	Moagem do CAC.....	53
4.1.2	Cinética de solidificação de suspensões $Al_2O_3$ - $CaCO_3$ (ACC).....	56
4.1.3	Cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por alumina ( $Al_2O_3$ ).....	57
4.1.3.1	Resistência à compressão e porosidade total .....	57
4.1.3.2	Densidade e retração linear de queima.....	59
4.1.3.3	Mineralogia quantitativa.....	61
4.1.3.4	Análise de tamanho de poros.....	63
4.1.4	Cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante.....	65
4.1.4.1	Resistência à compressão e porosidade total .....	65
4.1.4.2	Densidade e retração linear de queima.....	68
4.1.4.3	Mineralogia quantitativa.....	70

4.1.4.4	Análise microestrutural (microscopia eletrônica de varredura).....	71
4.1.4.5	Análise de tamanho de poros.....	73
4.2	Avaliação de composições contendo microesferas poliméricas ocas (Expancel).....	76
4.2.1	Análise do Expancel e das primeiras amostras densas contendo tal agente porogênico.....	76
4.2.2	Comparação entre as composições EES + CAC <sub>s</sub> , Exp. + CAC <sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC <sub>s</sub> .....	84
4.2.2.1	Resistência à compressão e porosidade total.....	84
4.2.2.2	Densidade e retração linear de queima.....	86
4.2.2.3	Mineralogia quantitativa.....	87
4.2.2.4	Análise de tamanho de poros.....	88
4.2.2.5	Condutividade térmica.....	90
4.3	Sinterização de amostras macroporosas utilizando micro-ondas.....	93
4.3.1	Resistência à compressão diametral, porosidade total, densidade e retração linear de queima.....	94
4.3.2	Mineralogia quantitativa.....	97
4.3.3	Análise microestrutural - MEV.....	100
4.3.4	Análise de tamanho de poros.....	102
5	CONCLUSÕES.....	105
5.1	Moagem do CAC e seu uso na produção de cerâmicas macroporosas.....	105
5.2	Uso de microesferas poliméricas ocas (Expancel) como elemento de sacrifício na produção de cerâmicas macroporosas.....	107
5.3	Sinterização de cerâmicas macroporosas utilizando micro-ondas.....	108
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	111
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
	ANEXO A.....	123



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 – Composição base da espuma cerâmica estabilizada por surfactante. .....	40
Tabela 3.2 – Resumo das composições avaliadas neste trabalho.....	44
Tabela 3.3 – Resumo das temperaturas de sinterização por micro-ondas para a composição que foi adicionalmente sinterizada por tal método, seguido pela nomenclatura resultante das amostras. ....	44
Tabela 4.1 – Redução percentual dos valores de tamanho de partícula para os quais 90 %-vol ( $d_{90}$ ), 50 %-vol ( $d_{50}$ ) e 10 %-vol ( $d_{10}$ ) das partículas medidas estão abaixo, após 3 h de moagem. ....	55
Tabela 4.2 – Quantificação de fases baseada no método de refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) derivadas das espumas ultraestáveis.....	62
Tabela 4.3 – Valores de tamanho de poros para os quais 99 %-vol ( $d_{99}$ ), 90 %- vol ( $d_{90}$ ), 70 %-vol ( $d_{70}$ ), 50 %-vol ( $d_{50}$ ), 30 %-vol ( $d_{30}$ ) e 10 %-vol ( $d_{10}$ ) dos poros medidos estão abaixo.....	64
Tabela 4.4 – Quantificação de fases baseada no método de refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) derivadas das espumas estabilizadas por surfactante. .....	70
Tabela 4.5 – Valores de tamanho de poros para os quais 99 %-vol ( $d_{99}$ ), 90 %- vol ( $d_{90}$ ), 70 %-vol ( $d_{70}$ ), 50 %-vol ( $d_{50}$ ), 30 %-vol ( $d_{30}$ ) e 10 %-vol ( $d_{10}$ ) dos poros medidos estão abaixo.....	74
Tabela 4.6 – Quantificação de fases baseada no método de refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) das composições EES + CAC <sub>s</sub> , Exp. + CAC <sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC <sub>s</sub> .....	87
Tabela 4.7 – Valores de tamanho de poros para os quais 99 %-vol ( $d_{99}$ ), 90 %- vol ( $d_{90}$ ), 70 %-vol ( $d_{70}$ ), 50 %-vol ( $d_{50}$ ), 30 %-vol ( $d_{30}$ ) e 10 %-vol ( $d_{10}$ ) dos poros medidos estão abaixo.....	90

Tabela 4.8 – Quantificação de fases baseada no método de refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X de amostras macroporosas da composição EES + CAC <sub>s</sub> sinterizadas pelo método convencional (Sint. C.) ou por micro-ondas ("MO") em diferentes temperaturas. ....	99
Tabela 4.9 – Valores de tamanho de poros para os quais 99 %-vol (d <sub>99</sub> ), 90 %-vol (d <sub>90</sub> ), 70 %-vol (d <sub>70</sub> ), 50 %-vol (d <sub>50</sub> ), 30 %-vol (d <sub>30</sub> ) e 10 %-vol (d <sub>10</sub> ) dos poros medidos estão abaixo.....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Faixas de temperatura de aplicação de fibras cerâmicas e fibras minerais no isolamento térmico. A largura dos losangos é proporcional à frequência de uso destes materiais em determinada temperatura. Modificado de [38]. .....	12
Figura 2.2 – Representação esquemática do método de modelo de sacrifício. Adaptado de [29]. .....	15
Figura 2.3 – Representação esquemática do método de espumação direta. Adaptado de [29]. .....	15
Figura 2.4 – Espuma líquida sobre a solução precursora. Em destaque, observa-se uma borda de Plateau, filmes finos e o ângulo entre eles. Modificado de [29]. .....	18
Figura 2.5 – Estabilidade de espumas estabilizadas por (a) surfactante e (b) partículas. Observa-se que a coalescência e o desproporcionamento foram pronunciados na espuma estabilizada por surfactante em apenas 4 horas a partir de sua produção, enquanto a espuma estabilizada por partículas se manteve estável por 4 dias. Adaptado de [29]. .....	23
Figura 2.6 – Diagrama de fases binário $Al_2O_3$ -CaO. Adaptado de [64]. .....	27
Figura 2.7 – MEV das microesferas poliméricas pré-expandidas aderidas à uma fita de carbono. ....	29
Figura 2.8 – Espectro da radiação eletromagnética. Retirado de [68]. .....	32
Figura 2.9 – (a) Polarização eletrônica e (b) polarização iônica. Retirado de [68]. .....	32
Figura 2.10 – Variação da constante dielétrica em função da frequência de um campo elétrico alternado. Estão indicadas as contribuições das polarizações eletrônica, iônica e de orientação. Retirado de [68]. .....	33
Figura 3.1 – Equipamento para sinterização por micro-ondas. ....	42
Figura 3.2 – Cavidade do forno do equipamento de micro-ondas com a estrutura isolante já montada. ....	42

Figura 3.3 – Vista superior do interior da estrutura isolante dentro da cavidade do forno de micro-ondas. Na imagem, susceptores de carbeto de silício e amostras macroporosas podem ser observados.....	43
Figura 3.4 – Representação esquemática simplificada do processo de obtenção de cada uma das composições estudadas neste trabalho.....	45
Figura 4.1 – Tamanho de partícula em função do tempo de moagem para (a) $CAC_P$ (moagem a seco), (b) $CAC_S$ em água contendo 0 %-p de gluconato de sódio, (c) $CAC_S$ em água contendo 0,5 %-p de gluconato de sódio e (d) $CAC_S$ em água contendo 1 %-p de gluconato de sódio. ....	54
Figura 4.2 – (a) Evolução da velocidade de ondas de ultrassom atravessando suspensões $Al_2O_3-CaCO_3$ (ACC) contendo CAC em pó ( $CAC_P$ ) ou CAC em suspensão ( $CAC_S$ ) ou CAC em suspensão moído ( $CAC_{S,M}$ ). (b) Amostra de $CAC_{S,M}$ pura ~ 30 min após ativação. ....	57
Figura 4.3 – Resistência à compressão e porosidade total de amostras macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis após (a) secagem a 110 °C por 24 h e (b) queima a 1600 °C por 5 h. ....	58
Figura 4.4 – Retração linear e densidades a verde (110 °C / 24 h) e após queima (1600 °C / 5 h) para amostras macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis. ....	60
Figura 4.5 – Difractogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) derivadas de espumas ultraestáveis. ....	62
Figura 4.6 – Micrografias ópticas de amostras queimadas das composições derivadas de espumas ultraestáveis contendo (a) CAC em suspensão ( $CAC_S$ ) e (b) CAC em suspensão moída ( $CAC_{S,M}$ ). ....	63
Figura 4.7 – Distribuições (a) cumulativa e (b) discreta de tamanho de poros das amostras macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis. ....	64
Figura 4.8 – Resistência à compressão e porosidade total de amostras macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante após (a) secagem a 110 °C por 24 h e (b) queima a 1600 °C por 5 h.....	67
Figura 4.9 – Retração linear e densidades a verde (110 °C / 24 h) e após queima (1600 °C / 5 h) para amostras macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante.....	69



Figura 4.10 – Difratoogramas de raios X das amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) derivadas de espumas estabilizadas por surfactante.....	71
Figura 4.11 – Micrografias de MEV de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) derivadas das espumas estabilizadas por surfactante contendo (a,b) CAC em pó (CAC <sub>P</sub> ), (c,d) CAC em suspensão (CAC <sub>S</sub> ) e (e,f) CAC em suspensão moída (CAC <sub>S,M</sub> ).....	72
Figura 4.12 – Micrografias ópticas de amostras queimadas das composições derivadas de espumas estabilizadas por surfactante contendo (a) CAC em pó (CAC <sub>P</sub> ), (b) CAC em suspensão (CAC <sub>S</sub> ) e (c) CAC em suspensão moída (CAC <sub>S,M</sub> ). .....	74
Figura 4.13 – Distribuições (a) cumulativa e (c) discreta de tamanho de poros das amostras macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante. (b) mostra uma ampliação de (a).....	75
Figura 4.14 – Imagem de MEV (BSE) de uma amostra das microesferas ocas pré-expandidas utilizadas neste trabalho. Para a realização da microscopia, a amostra foi aderida sobre uma fita de carbono. ....	77
Figura 4.15 – MEV (BSE) das microesferas poliméricas pré-expandidas com as regiões nas quais foi realizado EDS destacadas por retângulos vermelhos. ...	78
Figura 4.16 – Resultados do EDS referentes à Figura 4.15.....	79
Figura 4.17 – Vistas lateral e superior de uma amostra densa contendo microesferas poliméricas ocas após cura (50 °C / 48 h) e secagem (110 °C / 24 h). Nota-se as ranhuras laterais geradas pelo desmoldante aplicado aos moldes.....	80
Figura 4.18 – Resultados da análise termogravimétrica (TG) de amostras densas contendo microesferas poliméricas ocas. As análises foram realizadas a 2, 10 e 20 K.min <sup>-1</sup> . ....	81
Figura 4.19 – Projeção em 2D da vista superior da região de fratura da amostra contendo Expancel após o tratamento térmico a 850 °C por 2 h. Imagem obtida por microscopia confocal.....	82
Figura 4.20 – Imagem 3D da superfície de fratura quando observada na vista lateral. Micrografia obtida por microscopia óptica confocal. ....	83

Figura 4.21 – Resistência mecânica e porosidade total (a) a verde (110 °C / 24 h) e (b) após queima (1600 °C / 5 h) para as composições EES + CAC <sub>S</sub> , Exp. + CAC <sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC <sub>S</sub> . Ressalta-se que a porosidade total a verde para as composições contendo Expancel (nomenclatura “Exp.”) foram aproximadas pela porosidade após calcinação. ....	85
Figura 4.22 – Retração linear de queima e densidades a verde (110 °C / 24 h) e após queima (1600 °C / 5 h) para as amostras das composições EES + CAC <sub>S</sub> , Exp. + CAC <sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC <sub>S</sub> . ....	86
Figura 4.23 – Difratogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) das composições EES + CAC <sub>S</sub> , Exp. + CAC <sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC <sub>S</sub> . ....	88
Figura 4.24 – Micrografias ópticas de amostras queimadas das composições (a) EES + CAC <sub>S</sub> , (b) Exp. + CAC <sub>P</sub> e (c) EES + Exp. + CAC <sub>S</sub> . ....	89
Figura 4.25 – Distribuições (a) cumulativa e (b) discreta de tamanho de poros das amostras macroporosas queimadas das composições EES + CAC <sub>S</sub> , Exp. + CAC <sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC <sub>S</sub> . ....	90
Figura 4.26 – Condutividade térmica medida em função da temperatura para tijolos previamente queimados (1600 °C / 5 h) das composições EES + CAC <sub>S</sub> , Exp. + CAC <sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC <sub>S</sub> . ....	92
Figura 4.27 – Resultados de a) porosidade total e resistência à compressão diametral e b) densidade e retração de queima para as amostras da composição EES + CAC <sub>S</sub> sinterizadas sob diferentes condições. Nos gráficos, estão comparadas as amostras na condição a verde (após 110 °C / 24 h) e sinterizadas em forno convencional a 1600 °C por 5 h (Sint. C.) ou por micro-ondas (“MO” seguido pela temperatura de sinterização). ....	96
Figura 4.28 – Difratogramas de raios X de amostras macroporosas da composição EES + CAC <sub>S</sub> sinterizadas pelo método convencional (Sint. C.) ou por micro-ondas (“MO”) em diferentes temperaturas. ....	99
Figura 4.29 – Micrografias de MEV de amostras da composição EES + CAC <sub>S</sub> sinterizadas pelo (a) método convencional (1600 °C / 5 h) ou por (b,c,d,e) micro-ondas (“MO”) a (b) 1350 °C, (c) 1400 °C, (d) 1450 °C e (e) 1500 °C. ...	101

Figura 4.30 – Micrografias ópticas de amostras da composição EES + CAC<sub>s</sub> sinterizadas pelo (a) método convencional (1600 °C / 5 h) ou por (b,c,d,e) micro-ondas ("MO") a (b) 1350 °C, (c) 1400 °C, (d) 1450 °C e (e) 1500 °C... 103

Figura 4.31 – Distribuições (a) cumulativa e (b) discreta de tamanho de poros das amostras macroporosas da composição EES + CAC<sub>s</sub> sinterizadas pelo método convencional a 1600 °C por 5 h ou por micro-ondas em diferentes temperaturas..... 104



## 1 INTRODUÇÃO

Um dos principais indicadores do desenvolvimento econômico, tecnológico e da qualidade de vida de qualquer sociedade é o consumo de energia, que pode ser visto como um reflexo do ritmo das atividades nos mais diversos setores [1]. Esta relação entre a demanda energética e o desenvolvimento de uma civilização pode ser rastreada, no mínimo, desde a Primeira Revolução Industrial, quando a substituição da força motriz animal pela queima de carvão causou grandes mudanças tecnológicas e socioeconômicas. A partir daí diversas transformações se sucederam, e todo o desenvolvimento gerado sempre foi acompanhado por um aumento correspondente da demanda por energia.

Esta expansão pronunciada do consumo de energia, embora represente o aquecimento da economia das nações, acaba expondo a dependência destas em relação às fontes de energia não renováveis, as quais são escassas e ainda prejudicam o meio ambiente [1]. Tal fato se tornou explícito com a crise do petróleo em 1970, a qual mostrou a ineficiência generalizada no uso dos recursos energéticos [2]. Dessa forma, a busca por novas fontes de energia limpa e renovável e por alternativas para conter a expansão da demanda começou a ganhar força. O conceito de eficiência energética surgiu a partir destes esforços. Tal termo, por sua vez, diz respeito à utilização eficiente dos recursos energéticos, ou seja, produzir mais usando a mesma quantidade de energia [3]. Uma das consequências desses acontecimentos foi a criação da Agência Internacional de Energia [*International Energy Agency* (IEA)], que auxilia na criação e implementação de políticas relacionadas à eficiência energética em diversas nações [2]. Apesar desses avanços, é importante pontuar que a dependência em relação aos combustíveis fósseis é algo muito presente até nos dias de hoje, o que ficou em evidência com o recente conflito entre a Rússia e a Ucrânia [4,5]. Neste cenário, observou-se uma Europa constituída por nações muito dependentes do petróleo e do gás natural russos, fator que dificulta seu posicionamento em favor da Ucrânia, visto o risco de terem o seu fornecimento de energia interrompido.

Adicionalmente, dados recentes apontam que o consumo global de energia primária aumentou 1 % em 2022, ficando quase 3 % superior em relação ao nível pré-pandemia. A predominância dos combustíveis fósseis, por sua vez, se manteve inalterada, representando quase 82 % do consumo total. O consumo global de energia primária deve continuar crescendo, especialmente nos países em desenvolvimento, mas a transição energética para fontes renováveis é considerada necessária para a sustentabilidade do crescimento econômico e a preservação do meio ambiente [6,7].

Voltando a questão da eficiência energética, observa-se que o estímulo ao uso eficiente é, atualmente, o caminho mais ecológico e estratégico para conter o aumento da demanda por energia e, quando realizado de forma adequada, gera diversos benefícios para uma nação, contribuindo para a sua segurança energética, maior competitividade e produtividade, geração de empregos e bem-estar para a população [1,3]. Nesse contexto, o desenvolvimento tecnológico é imprescindível, principalmente para os setores que dependem de maiores quantidades de energia.

Ao analisar atentamente a crescente demanda por energia, é possível apontar o setor industrial como um dos maiores responsáveis. Segundo dados da *International Energy Agency* (IEA), este setor se destacou como um dos maiores consumidores de energia entre os anos de 1990 e 2021 (ANEXO A) [8]. Em 2018, 38 % do consumo energético global esteve relacionado a processos industriais [9]. Em relação ao Brasil, dados apontam que, em 2022, 32,0 % da energia nacional foi consumida por indústrias [10]. Vale ressaltar que cerca de um terço desta energia é utilizada em processos operados em alta temperatura (acima de 1000 °C) realizados em indústrias chamadas de energointensivas, nas quais a maior parte do aporte energético é destinado ao aquecimento, manutenção e ajuste da temperatura dos equipamentos [11–13].

Nos procedimentos mencionados, grande parte da energia é perdida para o ambiente externo na forma de calor, o que ocorre por meio dos fenômenos de transferência de energia térmica [12,14]. Nesse sentido, aprimorar os métodos de conservação de energia levaria a ganhos em eficiência energética e redução de custos [14]. Dessa forma, há uma procura

cada vez maior por isolantes térmicos cerâmicos mais eficazes em barrar o transporte de energia térmica, principalmente em altas temperaturas [14].

Uma alternativa que surgiu mais recentemente e tem se mostrado promissora são as cerâmicas refratárias macroporosas, que consistem em uma matriz cerâmica na qual poros de tamanho maior que 50 nm estão dispersos, constituindo uma porosidade que excede 40 % [15,16]. Para fins de isolamento térmico, é desejada uma elevada porosidade homogeneamente distribuída na microestrutura, bem como a presença de fases com alta refratariedade e baixa condutividade térmica intrínseca. O tamanho dos poros também é importante, visto que influenciam em sua interação com a radiação eletromagnética, a qual é o principal fenômeno de transporte de energia térmica em elevadas temperaturas. Simulações computacionais sugerem que poros com tamanho na faixa de 0,5 - 3  $\mu\text{m}$  minimizam a condutividade térmica efetiva de cerâmicas porosas à base de alumina, sílica fundida ou mulita em temperaturas entre 1000 °C e 1700 °C [17], melhorando o seu desempenho como materiais para conservação de energia.

Atualmente, cerâmicas refratárias macroporosas com elevada porosidade, alta área superficial, baixa densidade e microestrutura homogênea, podem ser obtidas a partir de espumas líquidas preparadas pelo método de espumação direta [18–20]. Tais espumas podem ser ultraestáveis (estabilizadas por partículas) [21–23] ou, até mesmo, apresentarem um mais curto tempo de vida, como aquelas estabilizadas por surfactante [24]. Em ambos os casos, as cerâmicas resultantes apresentam grande potencial para serem utilizadas em isolamento térmico a altas temperaturas. No entanto, considerando a sua aplicação comercial, ainda existem alguns desafios que necessitam ser superados. A faixa de tamanho de poros ideal (0,5 - 3  $\mu\text{m}$ ), por exemplo, ainda é dificilmente atingida pela maioria dos processos de produção atuais [25], enquanto a baixa resistência mecânica a verde e a alta retração de queima destas cerâmicas, por sua vez, impossibilitam sua instalação sem uma pré-queima a alta temperatura, resultando em maiores gastos com energia.

Os entraves supracitados tornam inviável que as cerâmicas macroporosas substituam os isolantes comerciais largamente utilizados, como

as fibras refratárias, que apesar de serem potencialmente carcinogênicas e perderem sua funcionalidade com o tempo de uso, apresentam baixa condutividade térmica a temperatura ambiente e grande versatilidade para aplicação, além de serem de fácil produção e possuírem baixo custo [26]. Assim, para possibilitar esta substituição, o aprimoramento das características e propriedades dos refratários macroporosos é necessário, e como resultado, pode trazer importantes impactos para a redução dos gastos com energia, além de possibilitar a aplicação de um material cujas etapas de processamento e uso não sejam agressivos à saúde e ao meio ambiente.

Ante o exposto, o presente trabalho versou sobre o aprimoramento das propriedades de cerâmicas macroporosas produzidas por espumação direta e a redução do aporte energético necessário à sua produção. Para isto, algumas estratégias foram avaliadas, tais como:

- (i) A utilização de suspensões moídas de cimento de aluminato de cálcio (CAC) como ligante: O cimento de aluminato de cálcio já se mostrou eficaz na produção de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas [11,27,28]. Contudo, as partículas de maior tamanho do CAC – mais grosseiras em relação às aquelas das outras matérias-primas presentes na composição – parecem induzir o aumento do tamanho médio dos poros do material [25,28], distanciando-o da faixa desejada (0,5 - 3  $\mu\text{m}$ ). Assim, avaliou-se a factibilidade da moagem do cimento de aluminato de cálcio, visando a redução do seu tamanho médio de partícula, e os efeitos decorrentes da utilização do ligante já moído na produção das espumas cerâmicas.
- (ii) Utilização de microesferas poliméricas pré-expandidas (Expancel) como carga de sacrifício para a produção de cerâmicas macroporosas: A técnica de modelo de sacrifício consiste em incorporar à suspensão cerâmica elementos de sacrifício orgânicos ou até mesmo inorgânicos com baixo ponto de fusão ou decomposição, e posteriormente eliminá-los durante a queima do precursor cerâmico solidificado, gerando porosidade [29]. Assim,



combinar tal método com a espumação direta pode gerar resultados interessantes, visto que seria possível utilizar agentes porogênicos de formato e tamanho controlados, produzindo poros pequenos, além de se valer da elevada porosidade alcançada pela espumação direta. Dessa forma, resultados interessantes podem surgir quanto à condutividade térmica. Nesse sentido, o presente trabalho avaliou a combinação dos dois métodos, usando como modelo de sacrifício invólucros esféricos poliméricos preenchidos por gás e com tamanho controlado (Expancel). Tal material já foi utilizado como elemento de sacrifício para a produção de cerâmicas porosas e a literatura reporta os resultados obtidos [30–33].

- (iii) Sinterização destes refratários por meio do uso de micro-ondas: A sinterização por micro-ondas ocorre em tempo muito menor em relação aos métodos tradicionais, visto que acelera processos reacionais e difusionais, resultando um menor gasto com energia nesta etapa de produção [34]. A presença do campo magnético associado às micro-ondas é um fator que também estimula tais fenômenos, pois altera a Lei das Fases de Gibbs devido à adição desta variável independente [35]. Assim, há um número maior de graus de liberdade e mais fases podem estar em equilíbrio em determinada condição. Isso é válido mesmo se nenhuma fase magnética estiver presente, porque todos os materiais respondem à aplicação do campo magnético por meio de sua suscetibilidade magnética. Quando os materiais são compostos por mais de um componente químico, variáveis intensivas adicionais são introduzidas, conhecidas como potenciais químicos. Quando as fases (F) estão em equilíbrio, o potencial químico de cada componente é o mesmo em cada uma das fases. Se os potenciais químicos não forem iguais, uma força motriz existe para a difusão dos componentes entre as fases.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Conceitos fundamentais: Fenômenos de transporte de energia térmica

Considerando o desenvolvimento de materiais para isolamento térmico em elevadas temperaturas, é imprescindível o conhecimento dos fundamentos que governam os fenômenos de transporte de energia térmica, os quais são: a condução, a convecção e a radiação [14]. A força motriz para que estes meios de transporte ocorram é a existência de um gradiente de temperatura, o que resulta no movimento da energia térmica da região mais quente em direção a mais fria. Cada um dos fenômenos mencionados contribui de formas distintas para a condutividade térmica efetiva ( $k_{ef}$ ) de um material, a qual mensura o fluxo de energia térmica que atravessa seu volume durante o aquecimento/resfriamento [14,36]. Tal propriedade é expressa na Primeira Lei de Fourier (Equação 2.1), onde  $\vec{\Phi}_q$  é o fluxo de calor e  $\vec{\nabla}T$  é o vetor gradiente de temperatura, o qual descreve a variação de temperatura infinitesimal ao longo do sistema. De um modo geral, deseja-se minimizar a magnitude da condutividade térmica e, para isso, é necessário conhecer a forma como cada um desses fenômenos atua, de modo a ser possível projetar uma microestrutura capaz de dificultar o transporte de energia térmica [14].

$$\vec{\Phi}_q = -k_{ef}\vec{\nabla}T = -k_{ef}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\hat{e} + \frac{\partial T}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial T}{\partial z}\hat{s}\right) \quad (2.1)$$

O fenômeno de condução consiste no transporte de *quanta* de energia térmica por meio de vibrações ordenadas dos átomos da rede cristalina do material ou de seus elétrons livres (em geral ausentes em materiais cerâmicos), fazendo com que essa energia seja levada de um ponto a outro do sistema [14,36]. Tal energia é quantizada, e o *quantum* relacionado a vibrações de átomos recebe o nome de fônon. A condutividade térmica relacionada ao transporte de fônons ( $k_{fônon}$ ) é expressa na Equação 2.2, onde  $C_p$  é a

capacidade calorífica específica do fônon tratado como partícula,  $v$  é a sua velocidade de propagação e  $l$  é o seu livre caminho médio. Observando a equação, percebe-se que para minimizar a contribuição da condução de fônons para a condutividade térmica efetiva do material é necessário reduzir o livre caminho médio dos fônons. Dessa forma, deseja-se introduzir o máximo de barreiras físicas possível, as quais podem ser poros, contornos de grão, microtrincas, entre outras [14].

$$k_{f\acute{o}non} = k_{cond} = \frac{1}{3} C_p v l \quad (2.2)$$

A convecção em materiais cerâmicos contendo poros fechados, por sua vez, ocorre devido ao movimento cíclico do fluido (ar) encerrado nos poros de sua microestrutura em decorrência de um gradiente de temperatura, e o movimento dessa massa carrega energia térmica [36]. Explicando de outra forma, tal fenômeno ocorre por meio da sobreposição do movimento aleatório das moléculas do gás com o movimento global do fluido, que na presença de uma diferença de temperatura, contribui para o transporte de calor [37]. A condutividade térmica por convecção ( $k_{conv}$ ) é expressa na Equação 2.3 e depende da condutividade do gás por condução ( $k_0$ ) e do número de Nusselt ( $Nu$ ), o qual é função da permeabilidade do meio e de fatores geométricos, sendo este complexo de se calcular. Tal fenômeno, por sua vez, é mais efetivo quanto maiores forem os vazios presentes no material. Contudo, sua contribuição só é relevante, segundo estimativas conservadoras, quando os poros são maiores do que 4 mm ou a permeabilidade do meio é alta [14]. O tamanho das células obtidas via espumação direta é, em geral, inferior ao mencionado, e a permeabilidade é muito baixa para microestruturas com poros fechados e menores do que 50  $\mu\text{m}$ . Assim, o ideal é que os poros do material isolante sejam pequenos e fechados, de modo a tornar a contribuição da convecção negligenciável.

$$k_{conv} = k_0(Nu - 1) \quad (2.3)$$

Por fim, a radiação é o principal fenômeno de transferência de energia em elevadas temperaturas, e ocorre por meio da propagação, emissão, reflexão e absorção de ondas eletromagnéticas, cujo *quantum* de energia é denominado fóton [14,36]. Estes, por sua vez, são emitidos por todos os materiais, de modo contínuo e em todas as direções [14]. A Equação 2.4 expressa a condutividade térmica por radiação ( $k_{rad}$ ), a qual depende da temperatura ( $T$ ) em Kelvin, da constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma$ ), com valor de  $5,670 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ , do índice de refração do meio ( $n_{meio}$ ) e do coeficiente de Rosseland ( $\beta^*$ ), ou coeficiente de extinção, o qual expressa a capacidade do material absorver, refletir ou espalhar a radiação incidente.

$$k_{rad} = \frac{16\sigma n_{meio}^2 T^3}{3\beta^*} \quad (2.4)$$

Observando a equação acima, é possível notar que para reduzir a contribuição da radiação para a condutividade térmica efetiva do material, é necessário alterar o coeficiente de Rosseland [36]. A reflexão e a absorção dependem de interações específicas para ocorrerem, o que faz com que não sejam uma boa opção para aumentar  $\beta^*$  [36]. De fato, para que ocorra reflexão, a frequência da radiação incidente deve ser próxima à frequência de vibração dos elementos da rede. Portanto, apenas uma pequena fração da radiação seria extinta por tal mecanismo. De forma similar, a absorção ocorre apenas para comprimentos de ondas específicos, sendo transparente para outros. Diferentes materiais, por sua vez, absorvem energias de diferentes comprimentos de onda. Assim, a contribuição da absorção para a redução de  $k_{rad}$  é pequena. Dessa forma, resta amplificar a capacidade do material espalhar a radiação [14,17]. Neste tocante, deseja-se que as discontinuidades presentes em sua microestrutura possuam tamanho semelhante ao comprimento de onda dessa radiação. Como mencionado anteriormente, simulações computacionais mostraram que poros com tamanho na faixa de 0,5 - 3  $\mu\text{m}$  maximizam a interação com a radiação de corpos porosos de alumina, sílica fundida e mulita em temperaturas entre 1000 °C e 1700 °C [17].

Portanto, de um modo geral, para maximizar a eficiência de um isolante térmico, deseja-se materiais com uma elevada porosidade, a qual deve ser constituída de células pequenas – preferencialmente na faixa de tamanhos apontada por Pelissari *et al.* [17] – fechadas e homoganeamente distribuídas na matriz cerâmica refratária.

## **2.2 Cerâmicas refratárias para isolamento térmico em altas temperaturas**

Os isolantes térmicos cerâmicos industrialmente utilizados podem ser divididos em três classes: os tijolos e concretos isolantes, os refratários à base de fibras e as cerâmicas macroporosas [36,38–40].

### **2.2.1 Tijolos e concretos isolantes**

Normalmente produzidos com matérias-primas tradicionais, tais como argilas refratárias, perlita, vermiculita, entre outras, os tijolos e concretos isolantes são uma classe bastante utilizada por indústrias [36]. No caso dos tijolos, o processamento segue rotas mais comuns, como prensagem ou extrusão. Adicionalmente, elementos que sofrem pirólise ou que se decompõem quando da queima são incorporados durante o seu preparo, resultando na formação de poros após o tratamento térmico. Tais elementos são denominados de agentes porogênicos, os quais podem ser casca de arroz, serragem, papel, e até mesmo esferas de polipropileno. No caso dos concretos, o que muda é a rota de processamento e o uso de aditivos e de agregados porosos [36]. Os materiais desta classe geralmente são mais baratos em consequência do preparo simples e do uso de matérias-primas tradicionais. Usualmente, de modo a manter essa relação de custo, não há muito controle da geometria e tamanho dos agentes porogênicos adicionados, o que resulta em uma larga distribuição de tamanho dos poros, os quais são interconectados devido à liberação de gás durante a decomposição do material

de sacrifício. Dessa forma, os tijolos e concretos isolantes não são a melhor opção para barrar a transferência de calor, sendo comumente aplicados em temperaturas de até 1000°C, dependendo das fases presentes no material [36].

Tais isolantes podem parecer semelhantes às cerâmicas produzidas por meio da técnica do modelo de sacrifício, que será apresentada em uma próxima seção. No entanto, se diferenciam pelo menor controle da granulometria dos agentes porogênicos utilizados em sua produção, que resultam em uma larga distribuição de tamanho de poros, bem como pelo seu processamento, que segue rotas tradicionais, como as já mencionadas. Por outro lado, a técnica de modelo de sacrifício utiliza suspensões cerâmicas, nas quais são incorporados agentes de sacrifício de morfologia e tamanho controlados [29,36]. Tal sistema, por sua vez, é moldado e solidificado. Adicionalmente, há um maior controle do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros.

### **2.2.2 Refratários à base de fibras**

A classe das fibras cerâmicas isolantes é uma das mais utilizadas atualmente, sendo dividida em algumas subclasses de acordo com a faixa de temperatura de aplicação, conforme a Figura 2.1. Estes materiais são formados por uma enorme quantidade de fibras longas entrelaçadas que se tocam aleatoriamente em alguns pontos, o que confere coesão a estes sistemas. Dessa maneira, podem ser conformadas em diversos formatos, tais como blocos, módulos, mantas, peças à vácuo, cordões, tecidos, entre outras [26,38–40]. A condutividade térmica desses materiais à temperatura ambiente é bem reduzida devido a elevada porosidade gerada pelo entrelaçamento das fibras, a qual representa mais de 95% do seu volume e é caracterizada por poros interconectados. Estes poros, por sua vez não contribuem tanto para barrar a convecção e a radiação, contudo, as fibras possuem algumas vantagens que ainda fazem com que sejam amplamente utilizadas [36]. Tais materiais, por exemplo, possuem baixa densidade, alta resiliência e flexibilidade, o que

permite uma instalação mais fácil e rápida, demandando menos ancoragem e menor espessura de parede [26,36]. Adicionalmente, devido a sua menor rigidez e ao seu formato, também apresentam maior resistência ao início da propagação de trincas e ao dano por choque térmico, característica que possibilita o uso de maiores taxas de resfriamento no equipamento. Todos esses fatores, somados ao seu custo relativamente baixo, justificam a ampla aplicação dos refratários baseados em fibras cerâmicas.

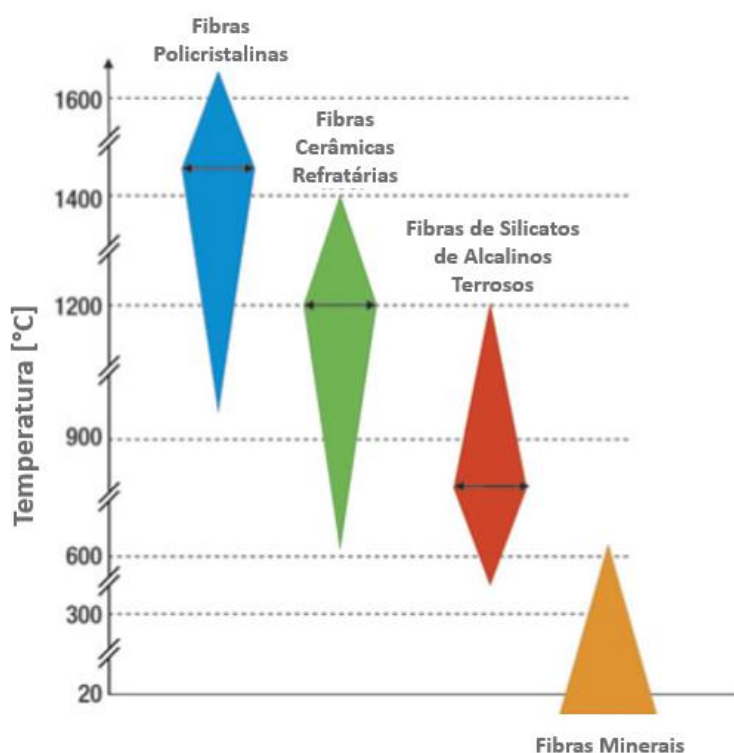


Figura 2.1 – Faixas de temperatura de aplicação de fibras cerâmicas e fibras minerais no isolamento térmico. A largura dos losangos é proporcional à frequência de uso destes materiais em determinada temperatura. Modificado de [38].

Apesar de todas as vantagens apontadas, os isolantes à base de fibras também possuem alguns problemas. Fibras vítreas podem passar por grandes modificações microestruturais durante o uso prolongado em altas temperaturas, podendo recristalizar, sinterizar e densificar, o que resulta na perda de sua eficiência em barrar a transferência de calor. As policristalinas podem



apresentar crescimento de grãos e formação de ligações entre si, reduzindo sua capacidade isolante [26,36]. Adicionalmente, estes materiais foram classificados como potencialmente patogênicos à espécie humana por diversas entidades reguladoras, tendo em vista que seu uso oferece sérios riscos ocupacionais. Quando inaladas, as fibras podem se alojar no pulmão e causar reações alérgicas, inflamatórias e até mesmo a formação de tumores [26,36].

Nesse sentido, há uma grande busca por alternativas aos materiais mencionados e, nesse quesito, as cerâmicas refratárias macroporosas têm mostrado grande potencial.

### **2.2.3 Cerâmicas refratárias macroporosas**

As cerâmicas refratárias macroporosas são materiais celulares, i.e., que apresentam um grande número de células (poros), as quais podem ser definidas como espaços vazios limitados que possuem faces (paredes) e arestas (conexões sólidas ou *struts*) [41]. De um modo geral, estas cerâmicas consistem em uma matriz refratária contendo poros fechados, abertos ou parcialmente abertos, os quais possuem tamanho superior a 50 nm e estão presentes em uma fração volumétrica superior a 40 % [15,16]. Adicionalmente, apresentam baixa densidade e elevada área superficial. A combinação de todos esses fatores confere propriedades únicas a estes materiais, que normalmente não são observadas em seus homólogos convencionais densos [29,36]. Considerando a produção de isolante térmicos, deseja-se que a porosidade seja elevada e constituída por células fechadas e homoganeamente distribuídas na matriz cerâmica, a qual deve ser composta por fases com elevada refratariedade e baixa condutividade térmica intrínseca. O tamanho dos poros deve ser próximo ou estar dentro da faixa de 0,5 - 3  $\mu\text{m}$ , como proposto por Pelissari *et al.* [17].

Há diversas técnicas para o processamento de espumas cerâmicas macroporosas, tais como a réplica, o modelo de sacrifício, a manufatura aditiva, a espumação direta, entre outras [29,42]. Dentre estas, a espumação direta é

uma das mais versáteis e eficientes para a produção de cerâmicas macroporosas para isolamento térmico, sendo um dos métodos utilizados no presente trabalho, tanto individual como em conjunto com a técnica de modelo de sacrifício.

### **2.3 Produção de cerâmicas macroporosas por meio da técnica de modelo de sacrifício**

Nesta técnica, elementos de sacrifício orgânicos ou mesmo inorgânicos com baixa temperatura de fusão ou decomposição, como sais, metais ou vesículas de óleo, são incorporados e dispersos em uma suspensão ou pasta cerâmica [29,36]. Este precursor cerâmico é solidificado e, em seguida, passa por tratamento térmico para a eliminação dos agentes de sacrifício e retenção de sua geometria, consolidando o corpo cerâmico [29,36]. A Figura 2.2 ilustra esta técnica.

Neste método os poros formados são abertos, mas a sua morfologia e quantidade podem ser controlados pela escolha do tipo de agente porogênico e pela fração adicionada. Tais formadores de poros podem ter geometria menos controlada, como casca de arroz ou serragem, ou mais regular, como esferas de polipropileno ou vidro. Adicionalmente, em consequência dos poros abertos, os produtos dessa técnica também não são os mais indicados para isolamento térmico, visto que há espaço para uma maior contribuição do fenômeno de transporte de calor por convecção [29,36]. Por outro lado, este mecanismo de transporte de energia térmica não é tão crítico quanto a radiação em altas temperaturas. Além disso, combiná-lo com a espumação direta pode amenizar tal problema, uma vez que as espumas cerâmicas obtidas neste método já apresentam certa permeabilidade, o que auxiliaria na saída dos gases sem a formação de novos caminhos (vazios) até a superfície.

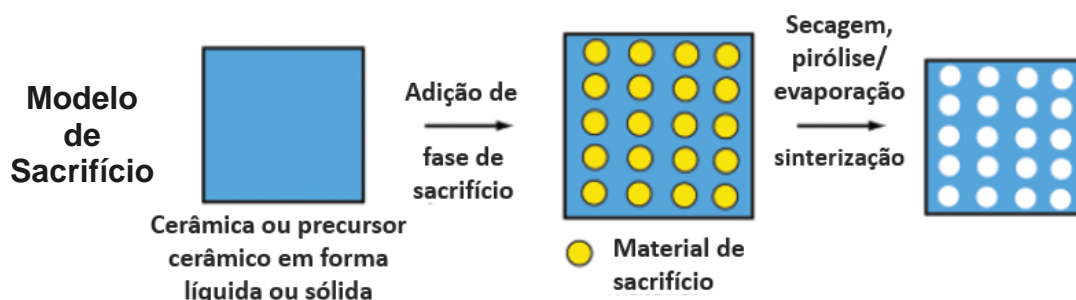


Figura 2.2 – Representação esquemática do método de modelo de sacrifício. Adaptado de [29].

#### 2.4 Produção de cerâmicas macroporosas por meio da técnica de espumação direta

O método da espumação direta consiste na incorporação de vesículas de gás à uma suspensão cerâmica, de modo a produzir uma espuma líquida contendo partículas, a qual posteriormente passa por cura, secagem e queima, consolidando a cerâmica macroporosa [29,36]. A Figura 2.3 mostra uma representação esquemática desse procedimento.

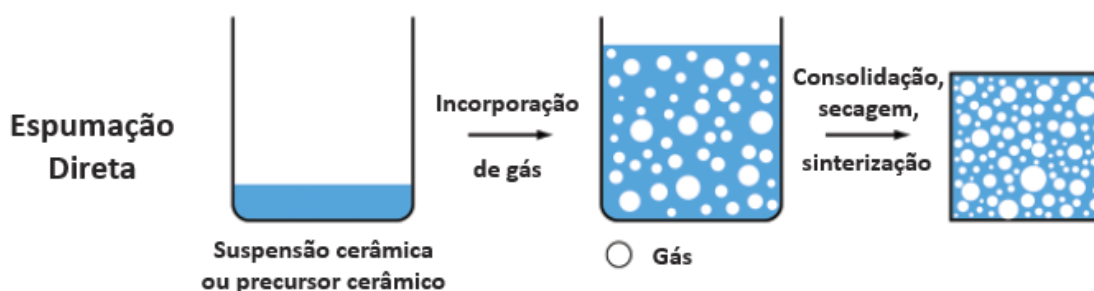


Figura 2.3 – Representação esquemática do método de espumação direta. Adaptado de [29].

Tal técnica apresenta grande versatilidade, permitindo a obtenção de poros fechados, abertos ou parcialmente abertos e com distribuição de tamanhos larga ou estreita, dependendo da rota de incorporação de gás [42]. A porosidade atingida pela espuma é proporcional a quantidade de gás

incorporado [36]. A incorporação da fase gasosa, por sua vez, pode ser realizada por injeção, geração de vesículas *in situ* via reações químicas e por incorporação mecânica [43,44].

O método de injeção de gás consiste em introduzir a fase gasosa na suspensão por meio de bicos injetores. Dessa forma, é possível controlar a quantidade de gás incorporado, definindo a microestrutura final, que por sua vez poderá apresentar poros abertos ou fechados, com distribuição de tamanhos larga ou estreita [36,43].

Outra maneira para incorporar o gás consiste em utilizar reações químicas. Nesse método, reagentes que são adicionados à suspensão provocam o desprendimento de uma fase gasosa, a qual é incorporada levando à formação de bolhas. Um exemplo de uma dessas reações é a decomposição do ácido carbônico [44]. Outras reações que promovem o mesmo efeito são as físicas, como sublimação e evaporação. Ambos os tipos geram poros abertos devido à eliminação dos gases [36].

A incorporação mecânica de gás, por sua vez, é realizada por meio da imposição de um fluxo turbulento sobre uma suspensão cerâmica, promovendo a introdução de vesículas de ar e a consequente formação da espuma durante a mistura. Isso pode ser feito manualmente ou com o uso de componentes mecânicos, tais como hélices, batedores ou rotores [36,44].

Neste último caso, vários fatores influenciam na incorporação do ar e geração da espuma, tais como a velocidade e o tempo de agitação, a distância do agitador em relação ao fundo e às paredes do recipiente de espumação, bem como sua própria geometria [45]. A quebra das bolhas depende de fatores como a viscosidade e a densidade da fase contínua, além da energia dispensada sobre o sistema, a qual está relacionada com a geometria do agitador, sua potência e o tempo de agitação [46]. Por meio do uso desta técnica, são obtidas espumas com uma distribuição de tamanho de poros mais ampla. A porosidade alcançada pode variar de 45 % a 95 %, mas valores de aproximadamente 98 % já foram reportados [19,23,47].

No presente trabalho, adotou-se o método da espumação direta via incorporação mecânica de ar para a fabricação de diferentes amostras. Nesse

sentido, foi necessário entender as características das espumas líquidas resultantes desse método, as quais servem como precursoras na obtenção das cerâmicas macroporosas.

#### 2.4.1 Espumas líquidas

Algumas das cerâmicas macroporosas produzidas e avaliadas neste trabalho são derivadas de espumas líquidas preparadas por espumação direta, o que tornou necessário compreender tais sistemas.

As espumas líquidas podem ser vistas como um gás disperso em um líquido [44]. Uma forma simples de descrevê-las é pela fração de líquido, que é a razão entre o volume de líquido e o volume total da espuma. Ao observar uma espuma deixada em repouso sobre o líquido precursor, é possível identificar que, na interface entre estes sistemas, as bolhas são mais esféricas, se tocam e podem se deformar ligeiramente. A Figura 2.4 representa esta condição, a qual é chamada de limite úmido, que por sua vez, também define o efeito *jamming*, no qual a espuma passa a ter o comportamento de um sólido elástico na ausência de tensões de cisalhamento [36]. Adicionalmente, também pode-se definir uma fração crítica de líquido na qual, para valores acima deste, tem-se um líquido gaseificado, enquanto para valores abaixo é gerada uma espuma úmida, até que para uma quantidade muito baixa de líquido, forma-se uma espuma seca [36]. Para sistemas com pequena dispersão no tamanho de bolhas, o valor desta fração crítica é 0,36.

Na condição de espuma seca, a geometria das células é definida pelas Leis de Plateau, para as quais três filmes se encontram simetricamente em uma borda de Plateau, com ângulo de  $120^\circ$ , e quatro dessas bordas se encontram em um nó, formando arcos de  $109,47^\circ$  [36]. Na Figura 2.4, tais bordas estão representadas.

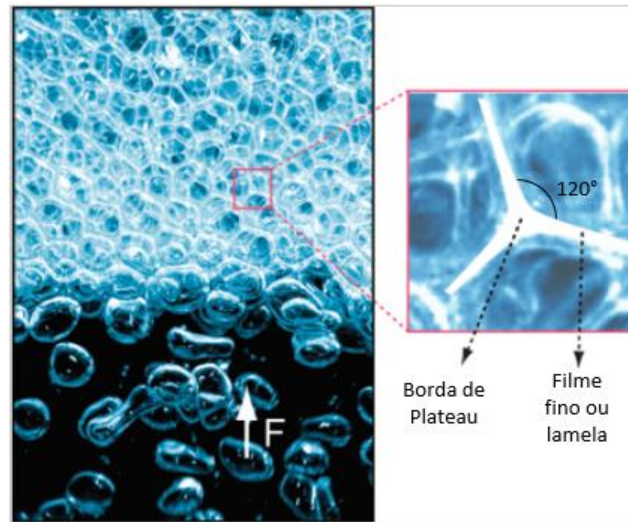


Figura 2.4 – Espuma líquida sobre a solução precursora. Em destaque, observa-se uma borda de Plateau, filmes finos e o ângulo entre eles. Modificado de [29].

Estes sistemas consistem em um conjunto de inúmeras bolhas e, dessa forma, possuem uma elevada área superficial formada por interfaces líquido-gás. Assim, essas espumas são termodinamicamente instáveis e, portanto, sua formação e estabilidade não são espontâneas. A energia livre de superfície ( $E$ ) de uma espuma com  $n$  bolhas é apresentada na Equação 2.5.

$$E = \gamma \sum_{i=1}^n S_i = \gamma S_{Total} \quad (2.5)$$

onde,  $\gamma$  é a energia da interface líquido-gás por unidade de área,  $S_i$  é a área superficial da  $i$ -ésima bolha e  $S_{Total}$  é a área superficial total da espuma.

Para reduzir esta energia total e possibilitar a produção de uma espuma, faz-se necessária a utilização de agentes espumantes, os quais adsorvem na interface líquido-ar e reduzem sua energia, tornando-a mais estável e fazendo com que a espuma seja menos afetada pelos fenômenos de envelhecimento.

### 2.4.2 Estabilização de espumas

Diversas substâncias podem ser utilizadas para estabilizar bolhas. Dentre estas, há três classes principais: surfactantes de pequena cadeia e estrutura anfifílica, proteínas, e partículas sólidas. O nível de estabilidade resultante aumenta da primeira para a última [29,47–49].

Surfactantes são moléculas orgânicas de cadeia curta capazes de adsorver em uma interface e promover mudanças físico-químicas no sistema. Para a estabilização de bolhas em um líquido, tais moléculas devem possuir uma estrutura anfifílica, ou seja, uma cadeia contendo regiões polares (hidrofílicas) e apolares (hidrofóbicas), as quais, respectivamente, possuem maior afinidade com a água e com o ar [29,36]. Dessa forma, uma vez que seja adsorvida na interface, a cabeça polar ficará em contato com o líquido, também polar, enquanto a cauda apolar ficará voltada para o ar. As interações com o líquido, por sua vez, reduzem a tensão superficial, possibilitando a estabilização das bolhas. No entanto, a energia de adsorção dessas moléculas na interface não é muito elevada, o que permite que elas sejam facilmente retiradas dessa superfície [29,36]. Assim, espumas estabilizadas com esse tipo de substância possuem vida curta. Apesar disso, são capazes de gerar estabilidade suficiente para a produção de uma cerâmica macroporosa, desde que aditivos adequados sejam utilizados. Adicionalmente, a quantidade de surfactante usualmente utilizada está acima da concentração micelar crítica (CMC), ponto a partir do qual a interface líquido-gás da espuma se encontra saturada de moléculas, sendo que o excedente fica nos filmes líquidos formando micelas [29,36]. Nesta situação (acima da CMC), diversas propriedades físico-químicas do sistema se alteram, incluindo sua espumabilidade, ou seja, o volume de espuma capaz de ser gerado. Isso resulta em uma espuma mais volumosa e estável. Outrossim, a presença de moléculas excedentes no filme líquido permite que a interface seja restaurada caso algumas outras moléculas se desprendam desta.

Proteínas são biomacromoléculas que resultam da reação entre diferentes aminoácidos, formando estruturas tridimensionais e uma

conformação complexa. Apesar disso, sua longa cadeia possui regiões polares e apolares, como no caso dos surfactantes, e por isso, podem ser consideradas anfifílicas, sendo também capazes de estabilizar bolhas [36]. No entanto, sua lenta cinética de adsorção nas interfaces líquido-gás faz com que uma grande quantidade de macromoléculas seja necessária para formar uma espuma rapidamente, o que encarece o processo e desestimula o uso destas substâncias para a preparação de cerâmicas macroporosas. Tal lentidão na adsorção das proteínas é inerente à esse processo, visto que a macromolécula deve difundir do filme líquido para a interface, ser adsorvida, mudar sua conformação para garantir que suas regiões polares e apolares voltem-se, respectivamente, para o líquido e o ar, e, por fim, interagir com as macromoléculas vizinhas [36].

As partículas cerâmicas, de maneira semelhante aos surfactantes, adsorvem (se acoplam) na interface líquido-ar [29]. Tal fenômeno, por sua vez, ocorre de forma irreversível devido à elevada energia de acoplamento dessas partículas na superfície [29,48]. Desse modo, parte da área interfacial é substituída por uma mais estável, o que possibilita a estabilização das vesículas de ar. Entretanto, para que isso seja possível, é necessário garantir a condição para que as partículas se acoplem na interface, o que pode ser feito de diversas formas [50]. Para a produção de espumas estabilizadas com partículas, normalmente é realizada a modificação superficial das partículas por meio de moléculas anfifílicas, conferindo-as hidrofobicidade parcial, o que permite que se acoplem na interface líquido-ar [48]. Espumas denominadas ultraestáveis são obtidas a partir dessa técnica de estabilização que, apesar de muito eficiente, resulta em sistemas extremamente complexos [48]. Este método e a técnica de estabilização de bolhas com surfactantes foram ambos utilizados neste trabalho.



### 2.4.3 Envelhecimento de espumas

Como mencionado anteriormente, as espumas são sistemas termodinamicamente instáveis, o que torna necessário utilizar agentes estabilizadores de bolhas para tornar sua produção viável. No entanto, apesar da viabilidade de aprisionar vesículas de ar, elas ainda estão sujeitas a fenômenos que atuam no sentido de reduzir a sua extensa área superficial. Estes são chamados de fenômenos de envelhecimento e os três principais são a drenagem, o desproporcionamento e a coalescência de bolhas [29,51].

A drenagem ocorre como consequência da diferença entre as densidades das fases líquida e gasosa presentes na espuma, que por meio da ação da gravidade, faz com que o líquido flua para a parte inferior do recipiente [36]. Este fenômeno reduz a espessura dos filmes entre bolhas na parte superior da espuma, provocando um gradiente de densidade e de fração de líquido entre o topo e a base [52,53]. Em contracorrente ao fluxo promovido pela gravidade, há forças capilares e dissipação viscosa nas paredes das células, as quais levam o sistema a um equilíbrio metaestável [36]. Considerando uma espuma contendo partículas, tem-se que o arraste viscoso, o qual é o inverso da velocidade de drenagem, é proporcional a quantidade de partículas nos filmes líquidos [54]. Dessa forma, a presença de partículas nestes sistemas, por si só, já auxilia na redução dos efeitos da drenagem, contribuindo também como uma barreira física para os fenômenos que serão abordados a seguir.

O desproporcionamento é um fenômeno percebido pelo aumento do tamanho médio das bolhas com o tempo. A força motriz para que ocorra é a pressão de Young-Laplace derivada da diferença de pressão entre duas bolhas de tamanhos distintos [29,36]. Assim, o gás preso na bolha menor (sob uma maior pressão) solubiliza no filme líquido e difunde em direção à bolha maior (sob menor pressão), fazendo com que esta cresça. Dessa maneira, o tamanho médio de bolhas aumenta ao longo do tempo.

A coalescência, por sua vez, ocorre quando o filme que separa as bolhas se torna tão fino e instável que acaba se rompendo [36]. Quando isso

acontece no topo da espuma, há o desaparecimento da célula, uma vez que ela se funde com a atmosfera, considerada uma bolha de tamanho infinito. Por outro lado, quando ocorre no interior da espuma, duas células se fundem, formando uma bolha maior. Tal fenômeno depende do balanço entre as forças DLVO (van der Waals e Coulomb) e forças não-DLVO (repulsão estérica, atração hidrofóbica, entre outras) que atuam nas interfaces, determinando se o filme irá romper ou não [36].

Tais fenômenos podem atuar em menor ou maior escala, dependendo do tipo de estabilizador de bolhas utilizado [Figura 2.5]. De uma forma geral, a estabilização com partículas se destaca, possibilitando reduzir muito ou até inibir esses efeitos. No entanto, vale ressaltar que mesmo havendo maior estabilidade da espuma e, portanto, maior constância no tamanho e distribuição de tamanho das bolhas ao longo do tempo, há outro parâmetro que influencia este aspecto: o tamanho das partículas acopladas à interface. De maneira semelhante às emulsões Pickering, o diâmetro mínimo das bolhas em espumas estabilizadas por partículas parece depender da quantidade e do tamanho das partículas sólidas ligadas à sua superfície [25]. Para emulsões, o tamanho da célula ( $D_C$ ) pode ser calculado pela Equação 2.6 e depende da fração da área interfacial que é revestida por uma monocamada de partículas sólidas ( $C$ ), do diâmetro ( $d_p$ ), massa ( $m_p$ ) e densidade ( $\rho_p$ ) dessas partículas, e do volume da fase dispersa ( $V_d$ ). Para uma espuma, na qual a fase dispersa é ar,  $V_{ar}$  é usado.

$$D_C = \frac{4C\rho_p d_p V_d}{m_p} \quad (2.6)$$

Portanto, mesmo que a elevada estabilidade das espumas estabilizadas por partículas possa conter o aumento do tamanho das bolhas com o tempo, ainda se faz necessário selecionar matérias-primas com granulometria adequada, visto que o tamanho das partículas influencia no tamanho das células estabilizadas.

Em última análise, é importante destacar que, mesmo havendo a possibilidade de atenuar os fenômenos de envelhecimento, a utilização de aditivos ligantes ainda é necessária, tanto para promover uma solidificação mais rápida quanto para garantir resistência mecânica à espuma sólida na condição à verde, que naturalmente é fraca devido à sua elevada porosidade. Neste tocante, um tipo de ligante que já se mostrou eficaz para a produção dessas cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas é o cimento de aluminato de cálcio (CAC), o qual foi adotado no presente trabalho e avaliado de modo a tentar eliminar alguns inconvenientes associados ao seu uso, como será discutido a seguir.

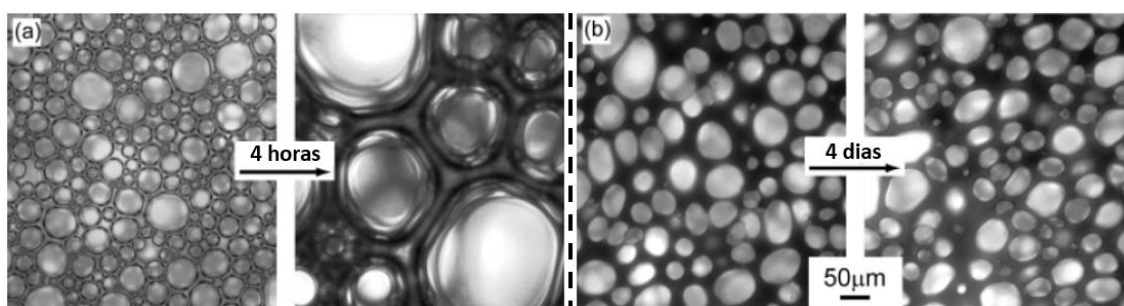


Figura 2.5 – Estabilidade de espumas estabilizadas por (a) surfactante e (b) partículas. Observa-se que a coalescência e o desproporcionamento foram pronunciados na espuma estabilizada por surfactante em apenas 4 horas a partir de sua produção, enquanto a espuma estabilizada por partículas se manteve estável por 4 dias. Adaptado de [29].

## 2.5 Uso do CAC como ligante na produção de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas fabricadas por espumação direta

Como mencionado anteriormente, um dos aspectos mais importantes para a produção de cerâmicas porosas derivadas de espumas líquidas é a seleção correta do aditivo ligante, o qual deve consolidar o corpo a verde em um tempo adequado, limitando o aumento do tamanho dos poros e/ou perda de porosidade decorrentes de processos de envelhecimento [29]. Adicionalmente, deve garantir ao corpo a verde uma resistência mecânica suficiente para que

seja manuseado sem que outros defeitos sejam introduzidos [29]. O cimento de aluminato de cálcio, um ligante hidráulico amplamente utilizado na produção de materiais cerâmicos [55], já se mostrou capaz de cumprir estes requisitos [11,27,28]. Contudo, alguns trabalhos apontam para a hipótese de que as partículas de maior tamanho do CAC ( $d_{50} = 24 \mu\text{m}$ ) – mais grosseiras em relação às das outras matérias-primas presentes na composição ( $d_{50} = 0,5 - 2,5 \mu\text{m}$ ) – induzem aumento do tamanho dos poros do material devido a alteração topológica que promovem na estrutura da espuma precursora na tentativa de serem acomodadas [25,28].

Na hipótese mencionada acima, o tamanho das partículas presentes nos filmes líquidos da espuma fresca também estaria afetando o tamanho das bolhas. Tal fenômeno, portanto, é distinto daquele mencionado na seção anterior para o caso das partículas estabilizando a interface líquido-gás. A proposição apresentada surgiu a partir da observação de que, ao substituir o cimento de aluminato de cálcio por alumina coloidal em espumas ultraestáveis, ocorreu uma redução no tamanho médio dos poros na cerâmica final [25,56]. Além disso, quando o CAC foi reintroduzido em conjunto com a alumina coloidal, houve um aumento no tamanho dos poros. Nesse sentido, tendo em vista que i) os sistemas avaliados eram caracterizados por sua notável estabilidade e que ii) o processo de ligação do CAC ocorre em uma velocidade maior em comparação com a da alumina coloidal, atenuando a ação dos fenômenos de envelhecimento no tamanho das bolhas na espuma recém-formada, emergiu a hipótese destacada. Esta, por sua vez, foi de que o tamanho das partículas grosseiras de cimento de aluminato de cálcio desempenhava um papel crucial como fator limitante no tamanho das bolhas e, conseqüentemente, dos poros. No entanto, tal fenômeno é indesejado quando o objetivo é aplicar estes refratários macroporosos em isolamento térmico a altas temperaturas, visto que distanciaria o tamanho dos poros da faixa desejada ( $0,5 - 3 \mu\text{m}$ ) [25].

Uma alternativa para contornar este problema é a moagem do CAC, porém realizá-la a seco implica em pouca efetividade, enquanto sua alta cinética de hidratação impossibilita sua moagem utilizando apenas água [57].

Nesse sentido, a produção de uma suspensão aquosa estável de cimento de aluminato de cálcio se apresenta como uma alternativa para possibilitar sua moagem por via úmida [57]. Suspensões deste tipo podem ser preparadas utilizando-se gluconato de sódio, cuja molécula complexa os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  liberados durante a dissolução do CAC em água. Visto que a hidratação deste ligante ocorre por dissolução-precipitação, a complexação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  torna-os indisponíveis para a precipitação dos hidratos, retardando todo o processo de cura [28,57,58].

O uso de suspensões aquosas estáveis de cimento de aluminato de cálcio para a produção de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas já foi avaliado em trabalhos anteriores do grupo [28]. Os refratários resultantes apresentaram elevada porosidade e resistência mecânica adequada para sua aplicação em isolamento térmico. Adicionalmente, para sistemas ultraestáveis, a dispersão do ligante na espuma foi melhorada com a utilização destas suspensões. Contudo, o tamanho médio dos poros (44 – 53  $\mu\text{m}$ ) ainda ficou distante do ideal (0,5 - 3  $\mu\text{m}$ ), porém, espera-se que com o uso de CAC moído, este valor se aproxime da faixa desejada.

Além das vantagens associadas ao uso do CAC e do benefício que se espera obter com sua moagem, tal ligante também se apresenta como uma fonte de cálcio, promovendo a formação *in situ* de  $\text{CA}_6$  a altas temperaturas quando utilizado em materiais à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [24]. A formação de grande quantidade desta fase traz importantes benefícios para as cerâmicas macroporosas, como será discutido no tópico seguinte. Contudo, a quantidade de CAC usualmente utilizada resulta apenas em uma pequena fração deste composto após a queima, não sendo tão eficiente. Nesse sentido, o uso de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como fonte de  $\text{CaO}$  para a formação de  $\text{CA}_6$  se mostra como uma alternativa para suprir esta diferença.

## 2.6 Efeitos da utilização de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como fonte de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) em composições cerâmicas à base de alumina

A utilização de fontes de  $\text{CaO}$  em composições cerâmicas à base de alumina resulta na formação *in situ* de hexaluminato de cálcio (também conhecido como  $\text{CA}_6$ , hibonita ou  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) durante a queima destes materiais em alta temperatura [24]. Esta fase apresenta elevada refratariedade – sendo termodinamicamente estável até  $1830\text{ }^\circ\text{C}$  –, bem como baixa condutividade térmica intrínseca, características desejadas na produção de isolantes térmicos para aplicação em altas temperaturas [59–61].

O  $\text{CA}_6$  (onde C representa o óxido de cálcio e A o óxido de alumínio) é a fase mais rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  [Figura 2.6], e se cristaliza no sistema hexagonal no grupo espacial  $\text{P63/mmc}$ , apresentando estrutura do tipo magnetoplumbita [62]. A sua formação se inicia a partir de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por meio de uma reação de difusão no estado sólido entre  $\text{CA}_2$  e alumina, o que parece ocorrer após uma série de reações que envolvem os demais compostos do sistema [62].

Uma das principais características da reação de formação do  $\text{CA}_6$  é a ocorrência de uma expansão volumétrica, a qual é intensificada quando esta fase se forma com morfologia acicular [62]. Diferentes variáveis do processo influenciam neste aspecto, tais como a razão entre os tamanhos médios das partículas das fontes de  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a densidade de empacotamento das partículas, a presença de impurezas, e o tipo de fonte de  $\text{CaO}$  utilizado [61,63]. Quanto a este último parâmetro, a literatura reporta que o uso de fontes de óxido de cálcio que não sejam óxidos favorece a formação de hibonita com morfologia acicular [61,62]. Neste tocante, o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) já se mostrou eficiente quando utilizado em composições aluminosas.

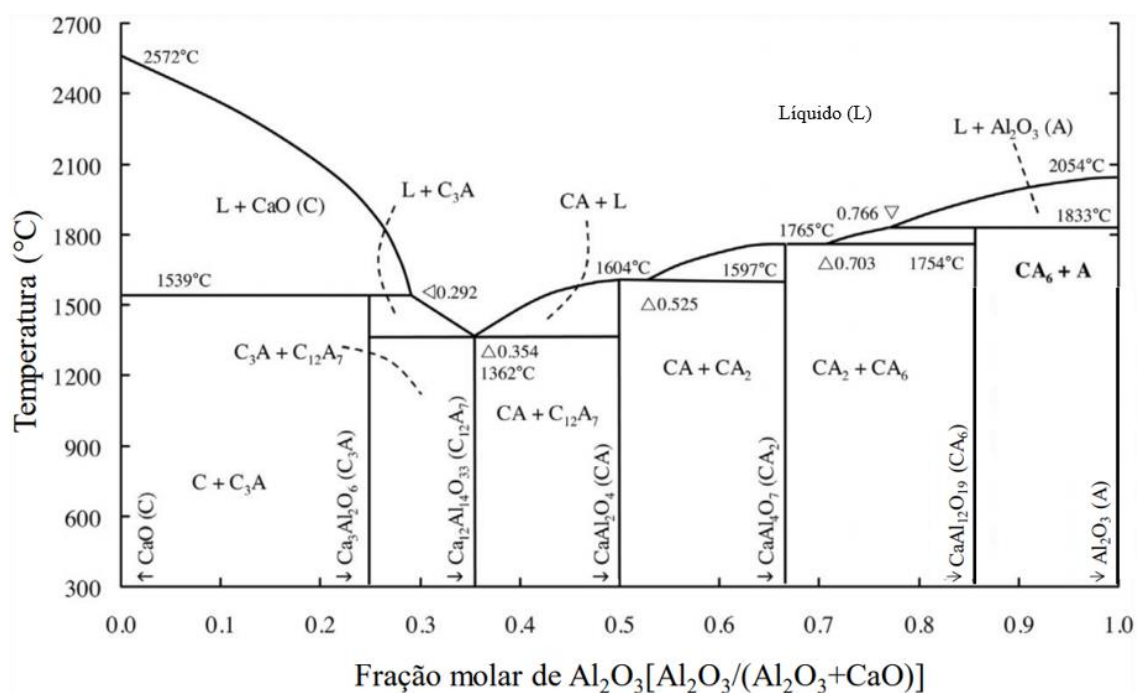


Figura 2.6 – Diagrama de fases binário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Adaptado de [64].

Para refratários macroporosos à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  derivados de espumas estabilizadas por surfactante, já foi reportado que a utilização de  $\text{CaCO}_3$ , em quantidade adequada, é capaz de garantir a formação *in situ* de 100 %-p de hibonita com morfologia preferencialmente acicular [24]. Nestas cerâmicas porosas é interessante que isto ocorra, visto que a expansão volumétrica proveniente da formação da hibonita pode contrabalancear sua elevada e indesejada retração de queima, a qual deriva de sua alta área superficial. Caso aconteça durante o uso do refratário, esta retração dimensional pode gerar danos ao revestimento do equipamento, fator que impossibilita sua aplicação sem uma pré-queima em alta temperatura por longos períodos. Por outro lado, o uso do  $\text{CaCO}_3$  nestes sistemas porosos, conforme citado acima, se mostrou capaz de garantir uma expansão volumétrica suficiente para eliminar por completo a retração sofrida durante a queima destes materiais a 1600 °C por 5 h [24].

Outro diferencial associado ao uso de  $\text{CaCO}_3$  em composições à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é o fenômeno de antecipação da temperatura de fortalecimento mecânico destes sistemas quando tratados termicamente [65]. Normalmente, para refratários à base de alumina, a sinterização se inicia a 1100 °C, havendo

aumento de resistência mecânica somente a partir desta temperatura [65]. Em contrapartida, a literatura reporta que a utilização de carbonato de cálcio em composições refratárias aluminosas, tanto densas [65] como para porosas [11], provoca um fenômeno de antecipação do fortalecimento destas cerâmicas durante sua queima, o que é observado entre 500 °C e 800 °C. Distintos mecanismos foram propostos e reportados na literatura para explicar este fenômeno [11,65,66], mas ainda não se chegou a um consenso sobre a causa de tal efeito. Apesar disso, é nítido que o fenômeno mencionado possibilita aplicações industriais. Para refratários macroporosos produzidos por espumação direta, por exemplo, o uso de  $\text{CaCO}_3$  permitiria uma pré-queima destes em menor temperatura para posterior instalação e finalização da queima *in situ*, resultando em menores gastos com energia nesta etapa de produção [62].

Considerando a necessidade de aumentar a eficiência energética proporcionada por estes isolantes macroporosos, bem como de reduzir o aporte de energia envolvido em sua etapa de queima, diferentes estratégias ainda podem ser avaliadas. Para o primeiro caso, a redução do tamanho médio de poro destes materiais por meio do uso de elementos porogênicos de sacrifício com tamanho controlado (microesferas poliméricas ocas) é uma opção, pois implicaria na redução da condutividade térmica dessas cerâmicas. No segundo caso, a utilização de micro-ondas para promover a sinterização destes materiais pode trazer importantes benefícios, como redução de tempo e do gasto de energia.

## **2.7 Microesferas poliméricas ocas (Expancel) e a sua utilização como modelo de sacrifício para a produção de cerâmicas macroporosas**

O Expancel, importado pela Nouryon, são microesferas poliméricas ocas preenchidas por gás e que se expandem pela ação da temperatura [67]. No entanto, também podem ser adquiridas na forma pré-expandida. Tais microesferas têm a geometria bem controlada [Figura 2.7] e tamanhos



definidos, podendo ser utilizadas como elemento de sacrifício na fabricação de cerâmicas macroporosas, como já mencionado. A literatura apresenta diversos relatos da utilização destas microesferas para tais propósitos [30–33].

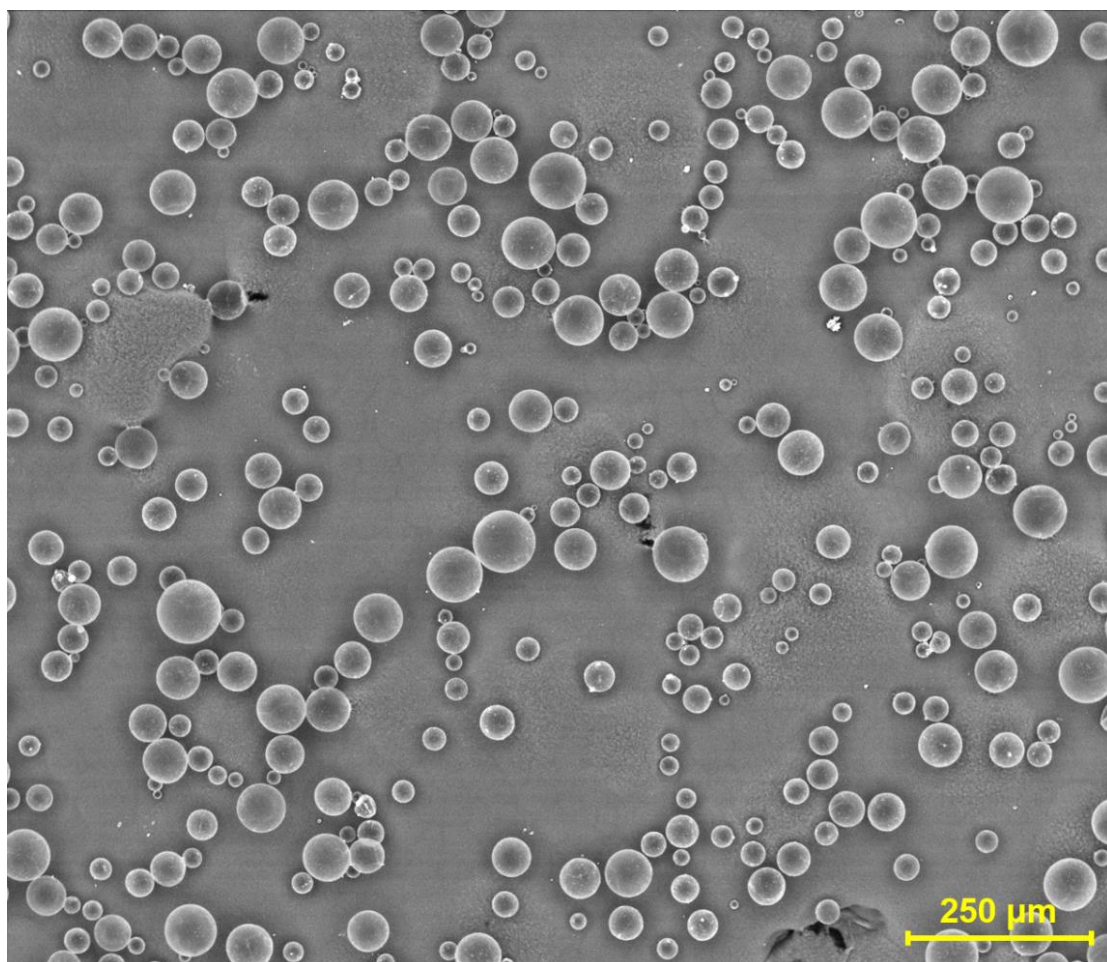


Figura 2.7 – MEV das microesferas poliméricas pré-expandidas aderidas a uma fita de carbono.

Biggemann *et al.* [33] utilizaram microesferas poliméricas pré-expandidas como modelo de sacrifício no método de *gelcasting* para produzir cerâmicas macroporosas de alumina. A porosidade total e as características dos poros foram controladas, otimizando as condições de secagem, remoção do agente ligante e pré-sinterização. A distribuição de tamanho e a forma dos poros puderam ser adaptadas ao controlar a distribuição de tamanho das partículas e a forma das microesferas pré-expandidas úmidas. Foram processadas espumas de alumina altamente uniformes e mecanicamente

estáveis, com porosidade bimodal variando de 65,7 % a 80,2 % em volume, alcançando resistências à compressão de 3,3 MPa a 43,6 MPa.

Hooshmand *et al.* [31], por sua vez, testaram comparativamente os efeitos do uso de microesferas poliméricas ocas pré-expandidas e carbono vítreo denso como modelos de sacrifício para a produção de cerâmicas porosas de alumina pelo método de *gelcasting*. Os resultados demonstraram que a eliminação das microesferas poliméricas expansíveis das cerâmicas de alumina foi 10 vezes mais rápida do que no caso do carbono vítreo, sem comprometer a resistência à compressão. As cerâmicas preparadas com microesferas pré-expandidas mostraram potencial para serem utilizadas em aplicações industriais, onde a redução das emissões de gases é crucial para economizar tempo e energia na fabricação de peças cerâmicas de grande porte.

Como exemplificado, a utilização de microesferas poliméricas pré-expandidas como modelos sacrificiais parece oferecer um controle preciso sobre a porosidade e a distribuição do tamanho dos poros, tornando-a uma técnica promissora para a produção de cerâmicas porosas, além de apresentar resultados promissores em termos de seu ciclo de eliminação e resistência à compressão. Nesse sentido, o seu uso como modelo de sacrifício foi avaliado no presente trabalho, tanto individual como conjuntamente com o método de espumação direta. Por fim, restaria focar na redução do aporte energético envolvido na etapa de queima destas cerâmicas maacroporosas, e uma opção que mostra diversas vantagens neste quesito é a utilização de micro-ondas em sua sinterização, como já citado.

## **2.8 Aquecimento e sinterização de materiais cerâmicos por micro-ondas**

Uma alternativa para reduzir os gastos de energia com o processo de queima das cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas consiste em utilizar micro-ondas em sua sinterização. O aquecimento e sinterização por

micro-ondas apresenta diversas vantagens em relação aos métodos tradicionais, tais como o aquecimento volumétrico, homogêneo e instantâneo do material, onde a peça é aquecida diretamente, evitando problemas de inércia térmica [34]. Além disso, a maior rapidez dos processos difusionais e a elevada absorção de energia promovem menores gradientes térmicos e possibilitam a utilização de altas taxas de aquecimento ( $100$  a  $200$   $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), permitindo economia de energia e tempo, além de menores temperaturas de processamento [34]. Adicionalmente, a sinterização por micro-ondas resulta em microestruturas mais refinadas.

O processo de aquecimento por micro-ondas se baseia na capacidade de um material interagir com as micro-ondas e se polarizar conforme a componente eletrônica (campo elétrico,  $E$ ) dessa radiação, resultando na indução de dipolos elétricos, ou seja, a separação das cargas positivas e negativas formando dois polos [34]. Tal campo elétrico muda de direção constantemente, sendo que a cada inversão os dipolos tendem a se reorientar com o campo. Para as frequências das micro-ondas [Figura 2.8], é possível haver polarização eletrônica (deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo atômico) [Figura 2.9(a)] e polarização iônica (deslocamento relativo dos cátions e ânions em materiais iônicos) [Figura 2.9(b)], uma vez que estas frequências estão próximas ou são menores do que a frequência de relaxação dos dipolos induzidos por estes tipos de polarização [Figura 2.10]. Além disso, somente a indução dos dipolos pode não ser suficiente, sendo também importante o seu movimento relativo com os vizinhos.

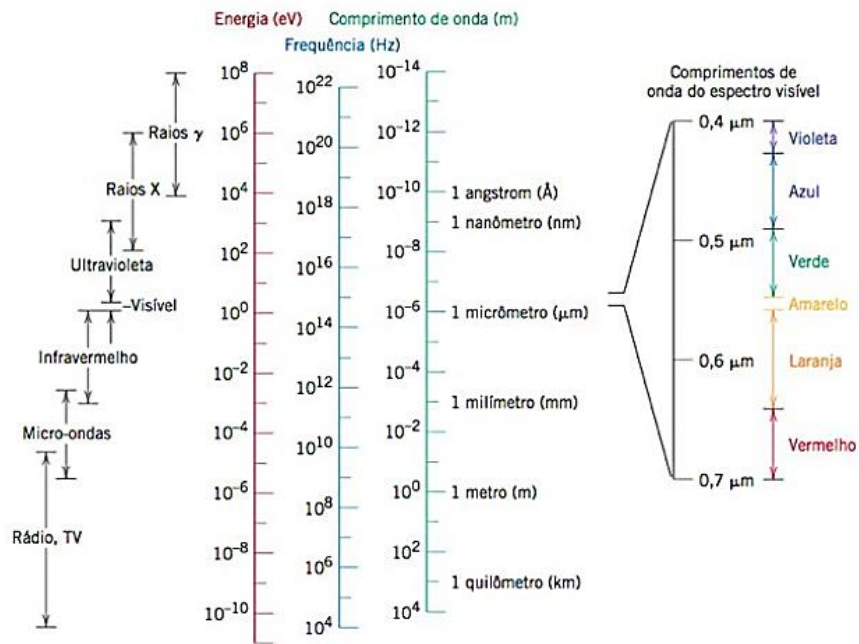


Figura 2.8 – Espectro da radiação eletromagnética. Retirado de [68].

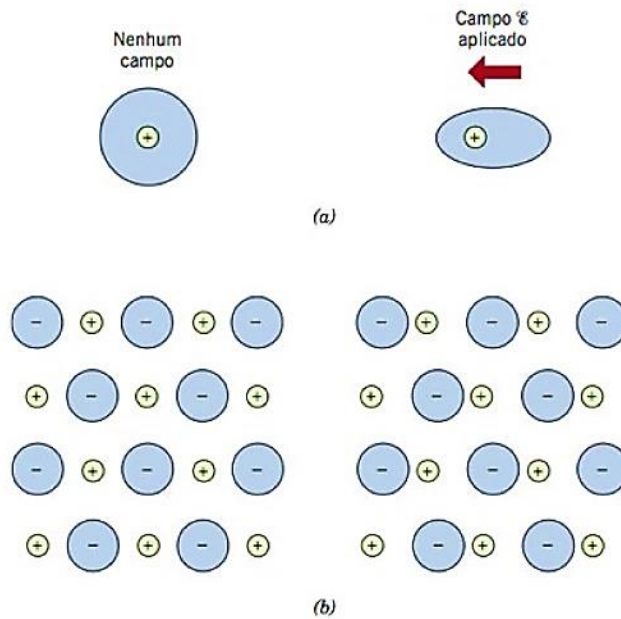


Figura 2.9 – (a) Polarização eletrônica e (b) polarização iônica. Retirado de [68].

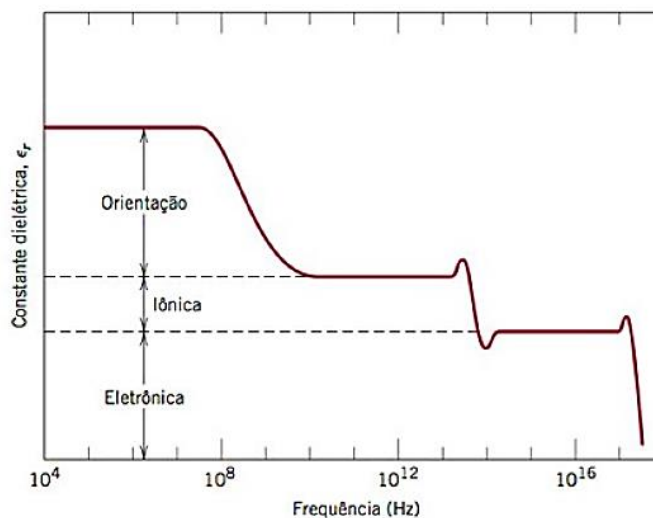


Figura 2.10 – Variação da constante dielétrica em função da frequência de um campo elétrico alternado. Estão indicadas as contribuições das polarizações eletrônica, iônica e de orientação. Retirado de [68].

O parâmetro que indica o quão polarizável um material pode ser é a sua permissividade elétrica complexa ( $\epsilon^*$ ) (Equação 2.7) [34].

$$\epsilon^* = \epsilon_0[\epsilon_r'(\omega) - i\epsilon_r''(\omega)] \quad (2.7)$$

onde,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ),  $\epsilon_r'$  é parte real, denominada de permissividade elétrica relativa (constante dielétrica) e  $\epsilon_r''$  é a parte imaginária, denominada de perda dielétrica.  $\epsilon_r'$  e  $\epsilon_r''$  são dependentes da frequência de oscilação do campo elétrico, como também mostrado na Figura 2.10 para a constante dielétrica.

Dito isto, quando um material é submetido ao campo elétrico ( $E$ ) das micro-ondas, a geração dos dipolos ocorrerá em tempos diferentes da frequência de oscilação de  $E$ . Isso acontece devido a forças resistivas relacionadas ao torque na reorientação dos dipolos, resultando em uma defasagem entre a orientação dos dipolos e do campo [34]. Tal fenômeno promove a dissipação, na forma de calor, de parte da energia necessária para a polarização, o que gera o aquecimento. Assim, quanto maior a defasagem, melhor é o aquecimento [34].

A defasagem entre o campo e a polarização, também denominada de reatância do sistema, é avaliada por meio da tangente de perda ( $\tan\delta$ ) (Equação 2.8) [34]. A potência absorvida pelo material ( $q_{abs} = P$ ) (Equação 2.9) é diretamente proporcional a esta tangente de perda, o que indica que quanto maior a defasagem entre o campo e a polarização, maior é a potência absorvida e maior é o aquecimento [34].

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.8)$$

$$q_{abs} = P = \omega\varepsilon'\tan\delta E^2 \quad (2.9)$$

A tangente de perda, por sua vez, pode ser disposta em perda baixa, moderada ou elevada. Materiais com baixa perda são considerados transparentes às micro-ondas, uma vez que há pouca interação da radiação com o material, a qual somente passa através deste. As cerâmicas são em geral transparentes às micro-ondas, mas quando aquecidas acima de uma certa temperatura crítica, passam a absorver mais eficientemente esta radiação [34]. A alumina é um exemplo de material transparente em temperatura ambiente. Nesse sentido, para promover o aquecimento inicial destes materiais, pode-se utilizar um sistema externo de aquecimento convencional ou um material susceptor, o qual é colocado na câmara do forno micro-ondas e absorve eficientemente a energia eletromagnética, aquecendo a amostra [34].

Quanto aos susceptores, podemos dividi-los em dois tipos: os consumidos durante a sinterização e os permanentes [34]. Os do primeiro tipo abrangem carbono, feltros de carbono, compostos químicos introduzidos como aditivos, entre outros materiais que queimam em elevada temperatura. Estes servem apenas para aquecer a amostra até uma temperatura a partir da qual ela passe a absorver mais eficientemente a radiação. Já os susceptores do segundo tipo permanecem intactos durante todo o processo de queima. Tais materiais absorvem eficientemente as micro-ondas e aquecem a peça para que atinja sua temperatura crítica. Um exemplo desse tipo é o carvão de silício, o

qual possui elevadas perdas dielétricas e estabilidade estrutural adequada em altas temperaturas (oxida superficialmente, formando uma camada passiva), sendo o material mais utilizado como susceptor. Dessa maneira, até um material transparente como a alumina pode ser aquecida por micro-ondas. Si *et al.* [69], por exemplo, utilizaram micro-ondas para sinterizar corpos porosos de alumina-mulita contendo partículas de carbeto de silício como susceptor e esferas de PMMA como agentes porogênicos. Após a sinterização a 1400 °C, foram obtidas amostras com porosidade de ~ 71 %, densidade de 0,99 g.cm<sup>-3</sup> e resistência à flexão de 3,85 MPa.

Vistos os benefícios e fundamentos do aquecimento por micro-ondas, resta avaliar a sua aplicação para a sinterização de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas produzidas por espumação direta, o que será feito no presente trabalho. Dentre os benefícios que podem ser obtidos ao utilizar micro-ondas para sinterizar estes materiais, a redução no tempo, temperatura e consumo de energia envolvidos em seu processo de queima parecem ser os mais promissores.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio

Suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio (CAC<sub>s</sub>) contendo 25 %-vol de sólidos foram utilizadas em diversas etapas do trabalho, atuando como ligante para as amostras macroporosas que serão estudadas. O preparo de tais suspensões ocorreu conforme descrito por Finhana *et al.* [25] e seguindo o procedimento proposto por Santos Jr. *et al.* [57]. Inicialmente, o pH da água destilada foi ajustado para ~ 3,86 por meio de adições de HCl<sub>(aq)</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> (solução diluída a partir do ácido hidrocloreídrico 37 %, Synth, Diadema, Brasil), seguido pela adição e dissolução de gluconato de sódio (GS, 99 %, Synth, Diadema, Brasil) em quantidade de 0,5 %-p em relação à massa de CAC. Em seguida, o cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, d<sub>50</sub> = 24 µm, Imerys, Le Teil, França) foi disperso na solução por meio de agitação por 10 min. Finalmente, 1,79 %-p de goma xantana (Rhodopol 23, Solvay Novocare, Paulínia, Brasil) foi adicionada sobre a massa de água contida na suspensão, seguido por mais 10 min de agitação. Antes de seu uso, tais suspensões foram ativadas, por meio da adição de 4,9 mL de ácido acético (99.5 %, Synth, Diadema, Brasil) para cada 100 g de suspensão, seguido por agitação mecânica durante 10 min, conforme descrito por Santos Jr. *et al.* [57]. Adicionalmente, todo este procedimento foi realizado com auxílio de misturadores de bancada (Agitador Mecânico 105, Ethik Technology, Vargem Grande Paulista, Brasil) acoplados à hélices dispersoras.

#### 3.2 Composições macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis (EU)

Para investigar a hipótese de que as partículas mais grosseiras de CAC induzem aumento no tamanho das bolhas da espuma líquida precursora das cerâmicas macroporosas, sistemas ultraestáveis estabilizados por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram

preparados e avaliados. O preparo destas amostras macroporosas se deu conforme os procedimentos reportados por Santos Jr. *et al.* [25]. Inicialmente, suspensões aquosas contendo 35 %-vol de sólidos foram produzidas com alumina reativa A1000SG ( $d_{50} = 0,6 \mu\text{m}$ ,  $AS = 8,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , Almatis, Alemanha). As partículas dessa matéria-prima foram dispersas em água destilada e deionizada por meio do uso de uma hélice dispersora acoplada a um misturador de bancada. Em seguida, o pH das suspensões foi ajustado para 5 mediante adições de  $\text{HCl}_{(\text{aq})} 1 \text{ mol.L}^{-1}$  (solução diluída a partir do Ácido Hidroclorídrico 37 %, Synth, Diadema, Brasil), seguido por agitação durante 1 hora. Este ajuste de pH faz com que as partículas de alumina desenvolvam uma carga superficial positiva, promovendo sua dispersão e favorecendo a condição para que as moléculas de aminoácido adsorvam em parte de sua superfície [28].

Para a produção das espumas ultraestáveis, adotou-se o método da espumação direta. Bolhas de ar foram incorporadas às suspensões previamente preparadas por meio de agitação mecânica. Para isso,  $10 \mu\text{mol}$  do aminoácido L-leucina (P.A., Synth, Diadema, Brasil) foram adicionados para cada  $\text{m}^2$  de área superficial de alumina nas suspensões e, em seguida, realizou-se a espumação direta [18]. Hélices dos tipos dispersora e *fouet* foram usadas neste processo, o qual se deu de maneira controlada até a obtenção de uma espuma com volume constante.

Em seguida,  $\text{CaCO}_3$  (calcita, 99 %,  $d_{50} = 7,38 \mu\text{m}$ , Imerys, Mogi das Cruzes, Brasil) em quantidade suficiente para a formação *in situ* de 100 %-p de  $\text{CA}_6$  foi incorporado ao sistema, seguido pela adição de 10 %-p de suspensão de CAC moída ( $\text{CAC}_{\text{s,M}}$ ) ou não ( $\text{CAC}_{\text{s}}$ ).

### **3.3 Composições macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante (EES)**

Sistemas macroporosos derivados de espumas estabilizadas por surfactante foram utilizados para avaliar a hipótese da influência do tamanho

das partículas do CAC no tamanho das bolhas, os efeitos de seu uso conjuntamente com microesferas poliméricas ocas sacrificiais e a factibilidade de sua sinterização por meio do uso de micro-ondas.

As amostras macroporosas deste sistema foram produzidas utilizando-se o método da espumação direta, o qual, neste caso, consistiu da preparação e incorporação de uma espuma estabilizada por surfactante à uma suspensão base, como reportado por Borges *et al.* [24]. De um modo geral, o preparo das composições ocorreu conforme o procedimento descrito a seguir. Inicialmente, carbonato de cálcio (calcita, 99 %,  $d_{50} = 7,38 \mu\text{m}$ , Imerys, Mogi das Cruzes, Brasil) e aluminas CL370 ( $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ , AS =  $3,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , Almatris, Ludwigshafen, Alemanha) e CT3000SG ( $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ , AS =  $7,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , Almatris, Ludwigshafen, Alemanha) - em proporção estequiometricamente calculada para gerar 100 %-p de  $\text{CA}_6$  *in situ* - foram dispersos em água desmineralizada contendo um agente dispersante (Castament® FS 60, BASF, Trostberg, Alemanha). Em seguida, um surfactante não-iônico à base de alquil-poli-etilenoglicol-éter (Lutensol® AT 50 Pulver, BASF, Trostberg, Alemanha) foi adicionado à suspensão. Para a obtenção da espuma, um surfactante comercial (Vinapor GYP 2680, BASF, Trostberg, Alemanha) e um agente espessante à base de Hidroxietil celulose (Cellosize® 100 CG FF, Dow, Midland, EUA) foram submetidos a agitação mecânica para incorporação de ar, seguido pela adição da espuma resultante à suspensão previamente preparada. Por fim, CAC em quantidade equivalente a 0,8682 %-p de sólidos foi incorporado ao sistema.

Para a avaliação da influência do tamanho de partícula de CAC nestes sistemas, utilizou-se tal ligante tanto em forma de pó ( $\text{CAC}_P$ ) como em suspensão, a qual foi moída ( $\text{CAC}_{S,M}$ ) ou não ( $\text{CAC}_S$ ). Para esta etapa, as composições preparadas seguiram uma formulação padrão [Tabela 3.1] definida na literatura por Salvini *et al.* [70–72] e avaliada posteriormente por Borges *et al.* [62].

A preparação das amostras para a avaliação dos efeitos resultantes da utilização conjunta de espumação direta e de elementos de sacrifício (microesferas poliméricas ocas) será descrito no item 3.4.

Por fim, a avaliação da factibilidade da sinterização dessas cerâmicas macroporosas por meio da ação de micro-ondas foi feita para amostras da composição base descrita na Tabela 3.1 usando CAC em suspensão não moída (CACs).

Tabela 3.1 – Composição base da espuma cerâmica estabilizada por surfactante.

<b>Composição da espuma cerâmica</b>		
	<b>Matéria-prima</b>	<b>%-p</b>
<b>Suspensão cerâmica</b>	Alumina CL370	66,038
	Alumina CT3000SG	4,966
	CaCO <sub>3</sub>	11,200
	FS 60	0,095
	Lutensol AT 50	0,104
	Água destilada	13,711
<b>Espuma</b>	Vinapor	3,011
	Hidroxietil celulose	0,005
<b>Ligante</b>	Secar 71	0,868

### **3.4 Composições macroporosas contendo microesferas poliméricas ocas (Expancel)**

Cerâmicas macroporosas foram produzidas utilizando microesferas poliméricas ocas como um componente-chave para criar essas estruturas porosas. Este método foi aplicado tanto de forma independente quanto em combinação com a técnica de espumação direta.

Quando apenas as microesferas foram empregadas, sem o uso da espumação, o processo seguiu os seguintes passos: uma suspensão cerâmica foi preparada conforme as especificações da Tabela 3.1, utilizando o dobro da quantidade de dispersante FS 60. Em seguida, 3,39 %-p de microesferas poliméricas (Expancel 920 WET 40 d25,  $d_{50} = 35 - 55 \mu\text{m}$ ,  $\rho = 25 \pm 4 \text{ kg.m}^{-3}$ , Nouryon, Jundiaí, Brasil) foram adicionados sobre a massa da suspensão.

Finalmente, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) em pó foi introduzido, seguindo as proporções indicadas na Tabela 3.1.

Para a avaliação combinada do uso das microesferas em conjunto com o método de espumação direta, o procedimento ocorreu como se segue: i) produção da suspensão cerâmica (Tabela 3.1); ii) incorporação do Expancel; iii) produção da espuma de surfactante e sua introdução no sistema; iv) adição de CAC em suspensão sem moer (CACs), mantendo a proporção do ligante conforme indicada na Tabela 3.1.

### **3.5 Preparo das amostras e nomenclatura das cerâmicas macroporosas avaliadas neste trabalho**

Após a produção das composições, os sistemas foram moldados em moldes cilíndricos (50 mm x 50 mm), curados a 50 °C por 48 h e secos a 110 °C por 24 h. Adicionalmente, algumas amostras passaram por tratamento térmico a 1600 °C durante 5 h, sendo aquecidas a 2 °C.min<sup>-1</sup> até tal temperatura. Finalmente, todas as amostras produzidas foram caracterizadas conforme descrito em tópicos posteriores.

Uma das composições estudadas foi escolhida para ser adicionalmente avaliada após sua sinterização por micro-ondas. Para tal procedimento, a moldagem de amostras foi realizada em cilindros de 15 mm de diâmetro por 20 mm de altura, enquanto a cura e secagem ocorreram como descrito acima. Para a sinterização, foi utilizado um equipamento que emite micro-ondas [Figura 3.1] dotado de um homogeneizador de campo. Susceptores de carbetto de silício foram responsáveis pelo aquecimento inicial das amostras. A cavidade do forno com a estrutura isolante montada está representada na Figura 3.2, enquanto a vista superior do interior da estrutura isolante, contendo amostras e susceptores, está apresentada na Figura 3.3. As temperaturas de sinterização avaliadas foram variadas em 50 °C dentro da faixa de 1350 °C até 1500 °C, e patamares de 15 min nessas temperaturas foram empregados. O aquecimento até 1100 °C seguiu uma taxa de 50 °C.min<sup>-1</sup>, enquanto a taxa

utilizada até a temperatura final foi de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O resfriamento até  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  também foi controlado usando esta última taxa. Além disso, antes do procedimento de sinterização, as amostras foram calcinadas a  $834\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 h visando decompor todo o carbonato de cálcio. Visto que o forno de micro-ondas não possui um sistema de exaustores, tal procedimento foi adotado.



Figura 3.1 – Equipamento para sinterização por micro-ondas.



Figura 3.2 – Cavidade do forno do equipamento de micro-ondas com a estrutura isolante já montada.



Figura 3.3 – Vista superior do interior da estrutura isolante dentro da cavidade do forno de micro-ondas. Na imagem, susceptores de carbeto de silício e amostras macroporosas podem ser observados.

A nomenclatura das amostras estudadas no presente trabalho foi formada do modo que se segue:

**“Tipo de espuma: ultraestável (EU) ou estabilizada por surfactante (EES)” + “Tipo de CAC [em pó ( $CAC_P$ ), em suspensão ( $CAC_S$ ) ou moído em suspensão ( $CAC_{S,M}$ )]” + “ ‘MO’ seguido pela temperatura de sinterização, caso esta tenha ocorrido por micro-ondas”**

A composição em que apenas o Expancel foi utilizado (sem uso de espuma) foi denominada de Exp. +  $CAC_P$ , enquanto a sigla “Exp.” foi acrescentada à nomenclatura das demais composições nas quais o Expancel também foi usado. A Tabela 3.2 sumariza as composições que foram investigadas neste trabalho, enquanto a Figura 3.4 fornece uma representação esquemática simplificada do processo para obtenção destas composições. A Tabela 3.3 apresenta as condições de sinterização para a composição que foi adicionalmente sinterizada por micro-ondas.

Tabela 3.2 – Resumo das composições avaliadas neste trabalho.

<b>Composição</b>	<b>Tipo de espuma</b>	<b>Tipo de CAC</b>
EU + CAC <sub>S</sub>	EU	CAC <sub>S</sub>
EU + CAC <sub>S,M</sub>	EU	CAC <sub>S,M</sub>
EES + CAC <sub>P</sub>	EES	CAC <sub>P</sub>
EES + CAC <sub>S</sub>	EES	CAC <sub>S</sub>
EES + CAC <sub>S,M</sub>	EES	CAC <sub>S,M</sub>
Exp. + CAC <sub>P</sub>	Não se aplica	CAC <sub>P</sub>
EES + Exp. + CAC <sub>S</sub>	EES	CAC <sub>S</sub>

Tabela 3.3 – Resumo das temperaturas de sinterização por micro-ondas para a composição que foi adicionalmente sinterizada por tal método, seguido pela nomenclatura resultante das amostras.

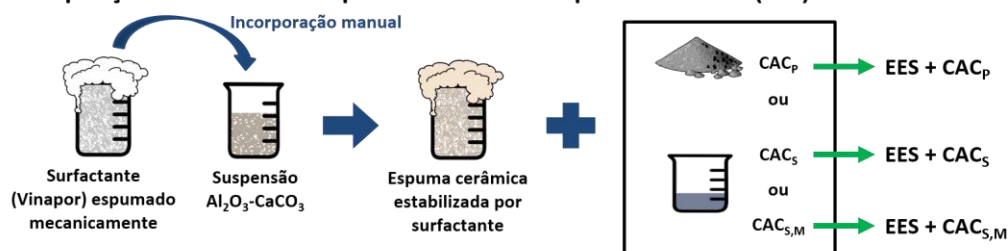
<b>Composição</b>	<b>Temperatura de sinterização por micro-ondas (MO)</b>	<b>Nomenclatura final da amostra</b>
EES + CAC <sub>S</sub>	1350 °C	EES + CAC <sub>S</sub> + MO1350
	1400 °C	EES + CAC <sub>S</sub> + MO1400
	1450 °C	EES + CAC <sub>S</sub> + MO1450
	1500 °C	EES + CAC <sub>S</sub> + MO1500



### Composições derivadas de espumas ultraestáveis (EU)



### Composições derivadas de espumas estabilizadas por surfactante (EES)



### Composições contendo Expancel ("Exp.")

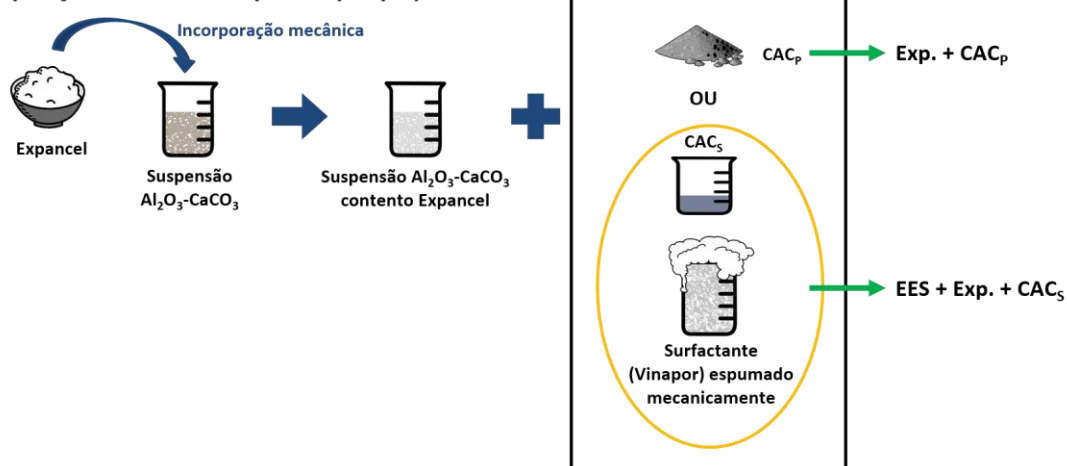


Figura 3.4 – Representação esquemática simplificada do processo de obtenção de cada uma das composições estudadas neste trabalho.

## 3.6 Moagem do cimento de aluminato de cálcio

Para investigar a factibilidade da moagem da suspensão aquosa de CAC, suspensões contendo gluconato de sódio em diferentes quantidades foram preparadas e moídas. A moagem foi efetuada em moinho de bolas contendo meios de moagem cilíndricos de alumina em proporção de 1:10 em relação à massa da suspensão que seria moída. O tamanho de partícula do cimento foi medido em função do tempo de moagem por meio da técnica de

difração de laser em um equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical, Malvern, Reino Unido) com uma célula de dispersão à úmido Hydro 2000S (Malvern Panalytical, Malvern, Reino Unido). Adicionalmente, a moagem do CAC em forma de pó ( $CAC_P$ ) também foi avaliada, visando comparar sua efetividade com a da via úmida.

### 3.7 Cinética de solidificação de suspensões $Al_2O_3$ - $CaCO_3$ (ACC)

Para avaliar a taxa e tempo de solidificação proporcionado pelo CAC em suas diferentes formas ( $CAC_P$ ,  $CAC_S$  ou  $CAC_{S,M}$ ), a velocidade de ondas de ultrassom atravessando suspensões cerâmicas de  $Al_2O_3$ - $CaCO_3$  (ACC) preparadas como mostrado na Tabela 3.1, cada uma contendo o equivalente a 0,8952 %-p de Secar 71, foi medida em função do tempo. Considerando a maior área superficial das partículas de CAC moído, a quantidade do dispersante FS 60 foi ajustada para 0,6 %-p. As medidas foram realizadas a 25 °C em um equipamento IP-8 (UltraTest, Achim, Alemanha), seguindo a norma C597-16 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) [73], a qual mostra que a velocidade de ondas de ultrassom atravessando concretos é proporcional à raiz quadrada da razão entre o módulo elástico e a densidade do material. O módulo elástico, por sua vez, é relacionado a resistência mecânica das amostras por meio da lei de Hooke. Dessa forma, o aumento na velocidade de ultrassom promovido pela percolação das partículas sólidas no sistema pode ser associado com a solidificação e fortalecimento mecânico das amostras [74,75].

### 3.8 Caracterização física de amostras sólidas

Para cada composição macroporosa ou conjunto de amostras preparadas sob diferentes condições, foram mensuradas a massa ( $m$ ), altura ( $h$ ) e diâmetro ( $D$ ) de seis corpos de prova após secagem a 110 °C por 24 h ou

após sinterização. A partir dessas medidas, sua densidade volumétrica ( $\rho_{exp}$ ) e porosidade total ( $P_{total}$ ) foram determinadas usando as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente. Para obter os valores de  $P_{total}$ , a densidade teórica ( $\rho_{teórica}$ ) foi primeiramente medida por meio de picnometria de hélio (AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, EUA) do pó das amostras moídas, enquanto a densidade experimental ( $\rho_{exp}$ ) foi obtida pelo método de Arquimedes. Nesse sentido, é importante salientar que a porosidade total a verde das amostras contendo Expancel foi aproximada por sua porosidade total após calcinação a 834 °C por 2 h, visto que foi necessário formar, de fato, a estrutura porosa (eliminar o Expancel) para fazer o uso da técnica de imersão em líquido.

$$\rho_{exp} = \frac{m}{0,25\pi D^2 h} \quad (3.1)$$

$$P_{total} = 100 \left( 1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teórica}} \right) \quad (3.2)$$

A retração linear ( $RL$ ) sofrida pelas amostras após a queima a 1600 °C por 5 h foi avaliada por meio da comparação do seu diâmetro antes ( $D_{verde}$ ) e após ( $D_{queima}$ ) o tratamento térmico, sendo calculada pela Equação 3.3.

$$RL = 100 \left( 1 - \frac{D_{verde}}{D_{queima}} \right) \quad (3.3)$$

A resistência mecânica à compressão ( $\sigma_{comp}$ ) de seis corpos de prova de cada conjunto de amostra distinto também foi avaliada tanto a verde quanto após a queima, seguindo a norma ASTM C133-97 [76]. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios universal MTS 810 (MTS, Eden Prairie, EUA), com célula de carga de 50 kN, utilizando-se uma taxa de deslocamento do atuador de 1,3 mm.min<sup>-1</sup>. A força máxima atingida ( $F_{máx}$ ) antes da ruptura foi usada para o cálculo da resistência mecânica à compressão, definida na Equação 3.4. Para as amostras sinterizadas por micro-ondas (15 mm de diâmetro x 20 mm de altura), foi realizado o ensaio de compressão diametral

utilizando-se o mesmo equipamento, e a resistência à tração por compressão diametral ( $\sigma_{tcd}$ ) foi calculada segundo a Equação 3.5.

$$\sigma_{comp} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{0,25\pi D^2} \quad (3.4)$$

$$\sigma_{tcd} = \frac{2F_{m\acute{a}x}}{\pi Dh} \quad (3.5)$$

### 3.9 Mineralogia quantitativa

A caracterização mineralógica de amostras macroporosas sinterizadas foi realizada por meio da análise dos difratogramas de raios X de corpos de prova moídos. Os ensaios foram conduzidos no difratômetro D8 Focus (Bruker, Karlsruhe, Alemanha), com passo de 0,02 °, tempo de varredura de 15 minutos e radiação  $K\alpha$  do cobre. Para identificar qualitativamente as fases presentes em cada amostra, os difratogramas gerados foram comparados com padrões da base de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), utilizando-se o software Crystallographica Search-Match (versão 3.1, Oxford Cryosystems, Oxford, Reino Unido). As fases cristalinas presentes em cada amostra foram quantificadas por meio método de refinamento de Rietveld, utilizando o software TOPAS (versão 4.2, Bruker, Billerica, EUA) e garantindo GOF e RWP menores que 1,5 e 15 %, respectivamente. É importante ressaltar que, uma vez que as amostras foram moídas para a realização da difração de raios-X, os resultados obtidos serão representativos de seu *bulk*.

### 3.10 Análise do tamanho de poros

A microestrutura das amostras macroporosas sinterizadas foi caracterizada em um estereomicroscópio Stemi 2000-C acoplado a uma câmera digital AxioCam ERc 5S, ambos da Zeiss (Oberkochen, Alemanha), ou

em um microscópio confocal de varredura a laser (Olympus LEXT OLS 4000, Olympus, Evident Corporation, Tokyo, Japão). Antes da análise, a superfície das amostras foi retificada, limpa pela aplicação de um jato de ar comprimido, e tingida com tinta azul (Tincar, Radex, São Paulo, Brasil). A partir das micrografias obtidas, 1500 células de cada amostra foram medidas manualmente utilizando-se o software Digimizer (versão 4.6.1, MedCalc Software, Oostende, Bélgica). Em seguida, foram geradas curvas de distribuição discreta e cumulativa de tamanho de poros.

### **3.11 Microscopia eletrônica de varredura – MEV**

Microscopia eletrônica de varredura (XL-30 FEG, Philips, Amsterdã, Netherlands ou FEI Inspect S50, Hillsboro, EUA) foi utilizada para verificar a influência do tipo de CAC ( $CAC_P$ ,  $CAC_S$  ou  $CAC_{S,M}$ ) ou dos efeitos da sinterização por micro-ondas na microestrutura (poros e/ou morfologia do  $CA_6$  formado *in situ*) das amostras macroporosas (sinterizadas). Para o primeiro caso, a análise foi conduzida em amostras das composições contendo os diferentes tipos de CAC no sistema estabilizado por surfactante (EES +  $CAC_P$ , EES +  $CAC_S$  e EES +  $CAC_{S,M}$ ), permitindo a comparação entre eles.

Adicionalmente, o MEV (FEI Inspect S50, Hillsboro, EUA) foi utilizado para avaliar as microesferas poliméricas (Expancel) no que diz respeito ao seu formato, diâmetro e à natureza de cargas presentes no polímero. Para esta última, a técnica de EDS foi realizada.

### **3.12 Análise termogravimétrica (TG) de amostras densas contendo Expancel**

Amostras da composição Exp. +  $CAC_P$  foram preparadas e avaliadas quanto à perda de massa e manutenção de sua integridade quando submetidas a programas de aquecimento a 2, 10 ou 20 °C.min<sup>-1</sup> até 850 °C,

com patamar de 2 horas em tal temperatura. Tal análise foi realizada em um equipamento adaptado, o qual consiste em uma mufla acoplada a uma balança. Esta última sustenta o suporte de amostra suspenso no interior da mufla.

### 3.13 Condutividade térmica

A condutividade térmica efetiva ( $k_{ef}$ ) das composições EES + CAC<sub>S</sub>, Exp. + CAC<sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>S</sub> foi avaliada em função da temperatura por meio da técnica do fio quente paralelo em um equipamento TCT 426 (Netzsch, Selb, Alemanha), seguindo a norma ASTM C 1113 [77]. Nessa técnica é medido o aumento de temperatura que ocorre em uma região conhecida do material, devido à emissão controlada de calor por meio de uma fonte linear a uma distância fixa da região de medida [36]. Dessa forma, um volume representativo do material é avaliado e sua condutividade térmica absoluta é obtida.

Para a realização das medidas, três tijolos de cada composição foram preparados e previamente queimados a 1600 °C por 5 h. Antes do ensaio, os tijolos tiveram ambas as faces retificadas. Para acomodar os fios de platina do equipamento, dois entalhes passantes longitudinais paralelos de 0,60 mm de altura foram produzidos em uma das faces de um dos blocos de cada composição. Em outro bloco, foi produzido um entalhe passante de mesma altura, o qual teve a função de acomodar o termopar de referência. Assim, durante o ensaio, um dos fios atuou como resistência elétrica, sendo considerado como uma fonte ideal e linear de calor ou fio quente [36]. Para isto, aplicou-se uma potência de 1 W. O segundo fio registrou a temperatura juntamente com o termopar, o qual foi posicionado na face oposta do tijolo alocado sobre o bloco no qual foram acomodados os fios paralelos. Dessa forma, por meio dos dados da potência dissipada pelo fio e do incremento de temperatura em cada uma das faces, o software do equipamento calculou a condutividade e a difusividade térmica do material em função da temperatura.

Os dados de  $k_{ef}$  resultantes foram tratados por meio de regressão linear e apresentados em função da temperatura.





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados do estudo sobre a moagem do CAC e a sua utilização na produção de cerâmicas macroporosas

Nesta seção, serão apresentados os resultados e discussões referentes aos testes conduzidos para avaliar a factibilidade da moagem à úmido do CAC e o uso deste ligante moído na produção de cerâmicas macroporosas, tanto ultraestáveis quanto estabilizadas por surfactante.

#### 4.1.1 Moagem do CAC

A Figura 4.1 apresenta os resultados de distribuição de tamanho de partícula em função do tempo de moagem. É possível observar que a moagem por via úmida é, de fato, mais eficiente que a via seca, como mostrado também na Tabela 4.1 ao apresentar a redução percentual nos valores de  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{90}$  do tamanho de partícula após 3 horas de moagem, tanto para o cimento em pó como para o CAC em água (CACs contendo 0 %-p de gluconato de sódio). Apesar disso, após seis horas de moagem, a redução no tamanho de partícula passa a não ser mais tão significativa para nenhum dos casos. Além disso, após 4,5 horas de moagem para as suspensões contendo 0 %-p (CAC em água) e 0,5 %-p de gluconato de sódio (GS), e 12 horas para a suspensão contendo 1 %-p deste aditivo, é possível observar que a redução no tamanho das partículas é seguida pelo aparecimento de uma fração sólida mais grosseira, com partículas próximas de 100  $\mu\text{m}$ . Esse fenômeno é atribuído à hidratação do CAC, que ocorre devido à ausência (CAC em água contendo 0 %-p de GS) ou à deficiência (CACs contendo 0,5 %-p ou 1 %-p de GS) de moléculas de gluconato de sódio, resultando na solidificação dessas suspensões, exceto para a composição que continha a maior quantidade desse aditivo (1 %-p) [57]. A suspensão com 1 %-p de GS teve sua hidratação iniciada após 12 horas de moagem, mas permaneceu como uma suspensão ao

longo do período avaliado (24 horas), demonstrando ser a mais promissora para ser usada como ligante. Portanto, a suspensão moída por 6 horas com 1 %-p de gluconato de sódio foi selecionada para a produção de amostras macroporosas.

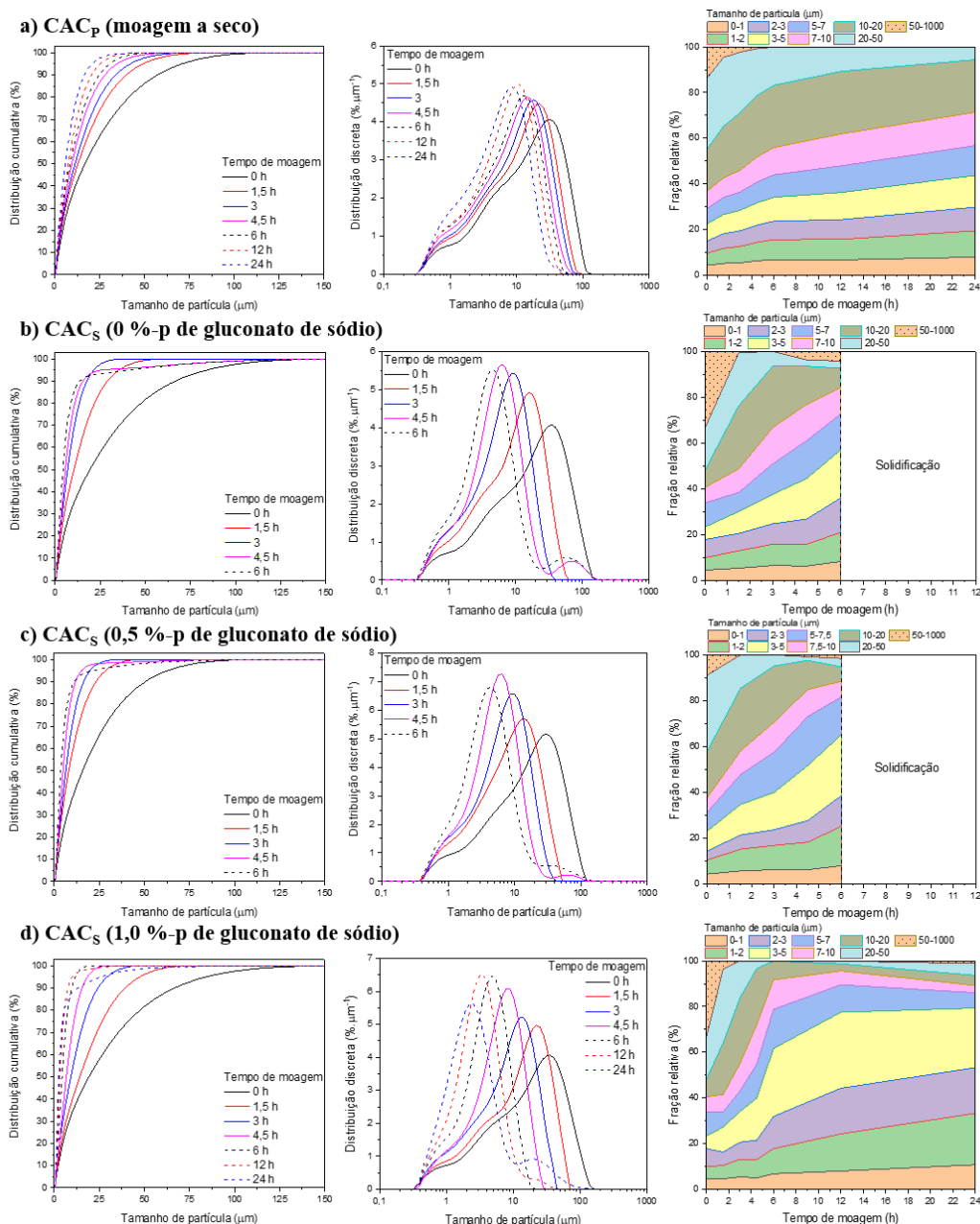


Figura 4.1 – Tamanho de partícula em função do tempo de moagem para (a) CAC<sub>P</sub> (moagem a seco), (b) CAC<sub>S</sub> em água contendo 0 %-p de gluconato de sódio, (c) CAC<sub>S</sub> em água contendo 0,5 %-p de gluconato de sódio e (d) CAC<sub>S</sub> em água contendo 1 %-p de gluconato de sódio.

Tabela 4.1 – Redução percentual dos valores de tamanho de partícula para os quais 90 %-vol ( $d_{90}$ ), 50 %-vol ( $d_{50}$ ) e 10 %-vol ( $d_{10}$ ) das partículas medidas estão abaixo, após 3 h de moagem.

	<b>Redução em <math>d_{10}</math> (%)</b>	<b>Redução em <math>d_{50}</math> (%)</b>	<b>Redução em <math>d_{90}</math> (%)</b>
CAC <sub>P</sub> (moagem a seco)	18,35	32,50	40,36
CAC <sub>S</sub> (0 %-p GS)	30,23	63,77	73,51

Ademais, conteúdos mais elevados de gluconato de sódio não foram avaliados por dois motivos: (i) a condição selecionada já havia garantido uma redução significativa no tamanho das partículas sem causar a pega do ligante, e (ii) uma quantidade excessiva de GS implicaria em uma maior presença de sódio no sistema cerâmico, o que poderia afetar sua refratariedade [57]. Como última etapa, a suspensão de CAC moída também foi ativada antes do uso, seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.1 desta dissertação.

Por fim, vale ressaltar que o método utilizado para obter a distribuição do tamanho de partícula (difração a laser) apenas possibilita a avaliação de pequenas amostras (~ 1 g). Consequentemente, são esperadas algumas variações nos valores resultantes das amostras retiradas de diferentes partes de sacos de 25 kg da classe industrial de CAC utilizada neste trabalho (Secar 71, Imerys). Portanto, para garantir comparações adequadas do processo de moagem, a distribuição inicial do tamanho de partícula (0 h) foi medida para cada conjunto de composições antes do início da moagem. Este procedimento permitiu uma melhor avaliação relativa, mas também resulta em algumas ligeiras variações nas curvas de 0 h para cada composição.

Adicionalmente, tendo sido confirmada a factibilidade de moer o cimento de aluminato de cálcio em água por 6 h utilizando 1 %-p de gluconato de sódio sem ocorrer solidificação, tornou-se necessário, então, avaliar como se daria tal processo (pega do CAC) após sua reativação. Como fator primordial, foi avaliada a cinética de solidificação proporcionada pelo CAC moído (CAC<sub>S,M</sub>), visto que tal propriedade teria influência na janela de trabalhabilidade dos sistemas nos quais este ligante seria utilizado. Para avaliar esta característica, a velocidade de ondas de ultrassom atravessando suspensões Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>

contendo os diferentes tipos de CAC (em pó ou em suspensão moída ou sem moer) foi mensurada em função do tempo.

#### 4.1.2 Cinética de solidificação de suspensões $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ (ACC)

A Figura 4.2(a) mostra a evolução da velocidade de ondas de ultrassom atravessando suspensões de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$  (ACC) contendo diferentes tipos de CAC ( $\text{CAC}_P$ ,  $\text{CAC}_S$  ou  $\text{CAC}_{S,M}$ ). É possível observar que a suspensão contendo  $\text{CAC}_{S,M}$  (ACC +  $\text{CAC}_{S,M}$ , representada por uma linha sólida azul) apresentou a cinética de solidificação mais rápida, resultando em um corpo sólido em menos de 15 horas. A Figura 4.2(b) apresenta uma amostra de  $\text{CAC}_{S,M}$  pura, ~ 30 min após a sua ativação, evidenciando o efeito de aceleração da pega induzido pela moagem da suspensão de CAC. Portanto, à medida que o tamanho das partículas diminuiu, a reatividade do CAC aumentou, proporcionando uma pega mais rápida. De fato, a redução no tamanho das partículas do CAC permite a formação de uma quantidade maior de produtos hidratados, enquanto partículas mais grosseiras (10  $\mu\text{m}$  - 40  $\mu\text{m}$ ) podem não reagir por completo em até um dia em contato com água, resultando em uma solidificação mais lenta [78]. Nesse sentido, era esperado que a velocidade das ondas de ultrassom aumentasse a uma menor taxa para as suspensões contendo CAC mais grosseiro. Em particular, a amostra contendo o  $\text{CAC}_S$  não moído (ACC +  $\text{CAC}_S$ , representada por uma linha sólida magenta) não solidificou durante o período avaliado, mostrando indícios de um aumento na taxa de cura apenas após 70 h. Esse comportamento pode ser atribuído a uma série de fatores, como o maior teor de água no sistema, introduzida com a adição da própria suspensão de cimento, e o excesso de dispersante (FS 60), que pode ter afetado as reações superficiais das partículas de CAC. Além disso, a temperatura na qual a análise foi realizada (25 °C) induz a formação de hidratos de aluminato de cálcio menos estáveis ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ou, respectivamente,  $\text{CAH}_{10}$  e  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ), retardando a solidificação [58]. Esses fatores evidenciam que a cura desta amostra foi significativamente retardada.

Em contrapartida, a suspensão contendo  $CAC_P$  ( $ACC + CAC_P$ , representada por uma linha sólida cinza-escuro) tinha um teor de água mais baixo, o que favoreceu a formação de hidratos de CAC mais estáveis ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O_{(cristalino)}$  e  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  ou, respectivamente,  $AH_3_{(cristalino)}$  e  $C_3AH_6$ ) [58], enquanto a alta reatividade das partículas menores de CAC foi capaz de garantir uma rápida solidificação para o sistema contendo  $CAC_{S,M}$  ( $ACC + CAC_{S,M}$ ).

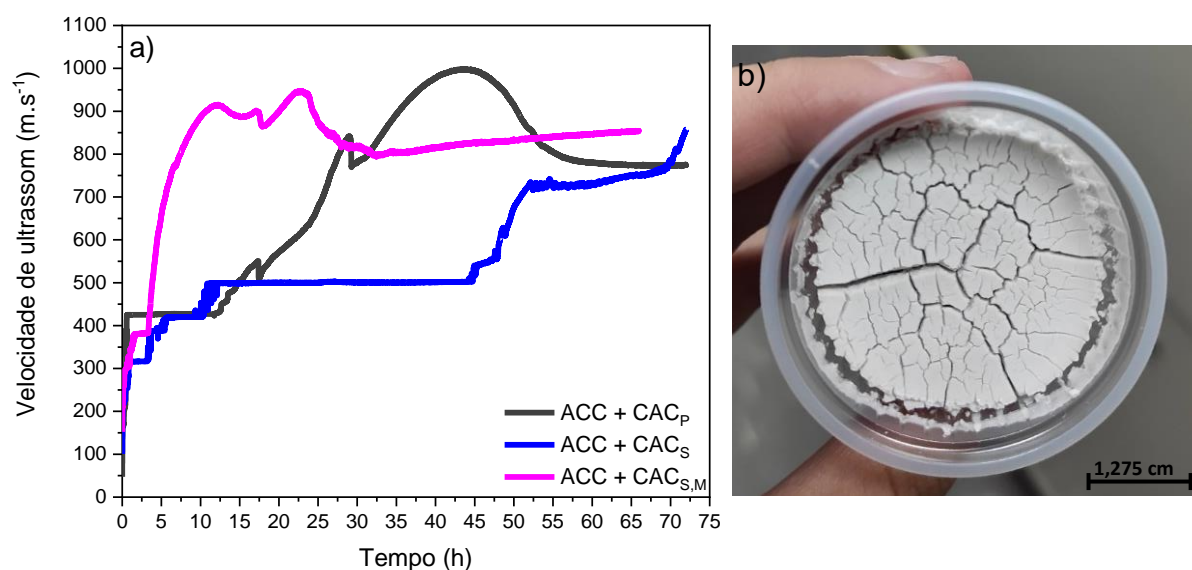


Figura 4.2 – (a) Evolução da velocidade de ondas de ultrassom atravessando suspensões  $Al_2O_3$ - $CaCO_3$  (ACC) contendo CAC em pó ( $CAC_P$ ) ou CAC em suspensão ( $CAC_S$ ) ou CAC em suspensão moído ( $CAC_{S,M}$ ). (b) Amostra de  $CAC_{S,M}$  pura ~ 30 min após ativação.

#### 4.1.3 Cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por alumina ( $Al_2O_3$ )

##### 4.1.3.1 Resistência à compressão e porosidade total

Alguns dos aspectos importantes para um isolante térmico são sua resistência mecânica e porosidade total. Estas propriedades foram analisadas para amostras a verde (após secagem a 110 °C / 24 h) e queimadas (1600 °C / 5 h), e os resultados estão apresentados nos itens (a) e (b) da Figura 4.3,

respectivamente. Para as amostras a verde [Figura 4.3(a)], não foram observadas mudanças significativas quando o CAC em suspensão ( $CAC_S$ ) foi substituído pelo  $CAC_{S,M}$ , havendo apenas uma pequena perda de porosidade, a qual acarretou em um aumento na resistência mecânica. Esta redução na porosidade total pode ser atribuída ao processo de mistura mais intenso e veloz necessário para incorporar o CAC moído ( $CAC_{S,M}$ ) à espuma, visto que sua janela de trabalhabilidade foi reduzida em decorrência da alta cinética de solidificação das partículas menores do ligante moído. Adicionalmente, apesar da redução de porosidade ter resultado em um aumento de resistência mecânica, esperava-se que esta última propriedade apresentasse valores ainda maiores, uma vez que a redução no tamanho das partículas do CAC (uso do  $CAC_{S,M}$ ) favorece a sua reação de forma mais completa e, conseqüentemente, promove a formação de uma maior quantidade de hidratos de aluminato de cálcio [78]. Nesse sentido, é provável que o fator mais determinante para a resistência mecânica a verde seja a porosidade total.

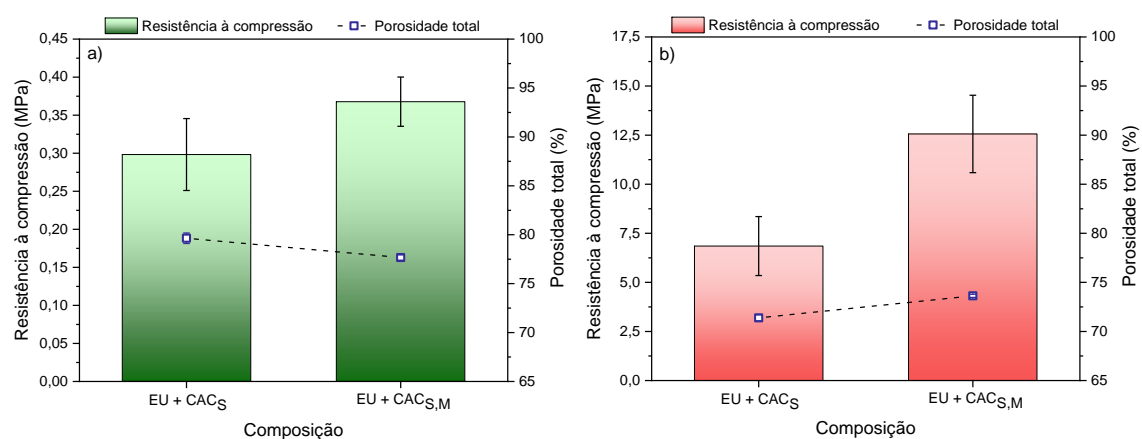


Figura 4.3 – Resistência à compressão e porosidade total de amostras macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis após (a) secagem a 110 °C por 24 h e (b) queima a 1600 °C por 5 h.

Após a queima [Figura 4.3(b)], a sinterização e a densificação puderam ser observadas para as amostras das duas composições, sendo indicadas pelo aumento significativo da resistência mecânica e pela redução da porosidade total. É possível notar que esta queda na porosidade total decorrente do

tratamento térmico (1600 °C / 5 h) foi ligeiramente menor para EU + CAC<sub>S,M</sub>, o que resultou em uma maior porosidade total para as amostras desta composição. Apesar deste resultado, sua resistência mecânica apresentou valores ~ 83 % superiores em relação à EU + CAC<sub>S</sub>. Estes fenômenos podem ser associados tanto a uma maior densificação dos *struts* das amostras de EU + CAC<sub>S,M</sub>, como também ao menor tamanho do poros desta composição (Figura 4.6 e Figura 4.7), reduzindo o tamanho do defeito crítico. Assim, o uso de partículas menores e mais reativas de CAC (CAC<sub>S,M</sub>) parece ter favorecido uma maior sinterabilidade dos *struts* da cerâmica macroporosa, além de evitar a desestabilização de bolhas de menor tamanho na espuma cerâmica precursora, como desejava-se.

Adicionalmente, ambas as composições apresentaram valores de resistência mecânica próximos aos observados para outros isolantes térmicos de alta temperatura [79], além de uma porosidade adequada para tal aplicação (> 70 %).

#### 4.1.3.2 Densidade e retração linear de queima

Como mencionado anteriormente, é possível observar que a queima das amostras a 1600 °C por 5 h resultou em sua densificação, o que fica evidente pelos valores de retração linear e pelo aumento de densidade das amostras após o tratamento térmico, ambos mostrados na Figura 4.4. Pode-se notar que os valores de densidade a verde e após queima para a composição contendo cimento moído (EU + CAC<sub>S,M</sub>) são maiores quando comparados com EU + CAC<sub>S</sub>. No primeiro caso, este fenômeno está associado à menor porosidade das amostras de EU + CAC<sub>S,M</sub>, enquanto no segundo, à maior densificação dos *struts* destas amostras. Adicionalmente, nota-se que o aumento porcentual de densidade (antes e após o tratamento térmico a 1600 °C por 5 h) foi semelhante entre as duas composições avaliadas, o que resultou também em valores de retração linear parecidos (~ 9,30 %). A densidade das amostras de

ambas as composições se manteve abaixo de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ , o que é adequado para isolantes térmicos de alta temperatura.

Quanto aos valores de retração de queima, estes ainda são elevados para aplicação comercial destes materiais em isolamento térmico a alta temperatura sem que haja uma pré-queima [24]. Apesar disso, esta redução de volume seria ainda maior caso o  $\text{CaCO}_3$  não fosse utilizado, atingindo valores quase duas vezes superiores aos observados, como mostrado em trabalhos anteriores [25]. A formação *in situ* de uma considerável quantidade de  $\text{CA}_6$ , em decorrência da adição de fontes de cálcio ( $\text{CaCO}_3$  e CAC), contrabalanceou em parte a retração volumétrica [25]. Uma maior redução na retração linear acaba sendo impossibilitada devido à dificuldade de incorporação e dispersão do  $\text{CaCO}_3$  na espuma precursora, a qual impede a formação de 100 %-p de hibonita [25]. Ademais, para verificar a quantidade de  $\text{CA}_6$  presente nas amostras queimadas destas composições e se tais valores estão em consonância com a retração de queima dos corpos de prova, análises quantitativas de difração de raios X foram realizadas.

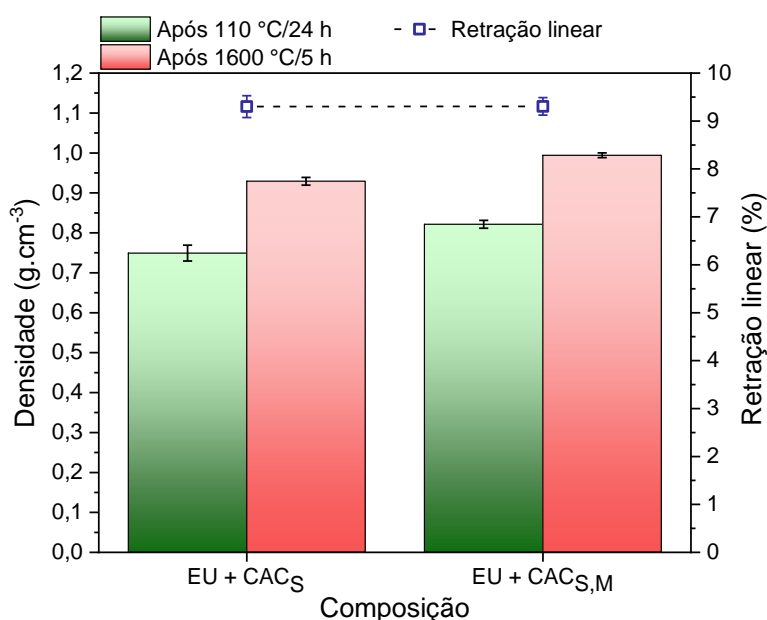


Figura 4.4 – Retração linear e densidades a verde (110 °C / 24 h) e após queima (1600 °C / 5 h) para amostras macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis.



#### 4.1.3.3 Mineralogia quantitativa

A Tabela 4.2 mostra a porcentagem em peso de cada fase cristalina presente nas amostras queimadas (1600 °C / 5 h) das composições EU + CAC<sub>S</sub> e EU + CAC<sub>S,M</sub>. Estes dados foram obtidos por meio da técnica de refinamento de Rietveld aplicada aos perfis de raios X apresentados na Figura 4.5. Observa-se que ambas as composições apresentaram frações de hibonita, grossita e corundum, apesar de terem sido projetadas para garantir a formação de 100 %-p de CA<sub>6</sub>. Este resultado está associado a dificuldade em promover a incorporação e dispersão homogênea do CaCO<sub>3</sub> em pó na espuma ultraestável, o que resulta na permanência de aglomerados de calcita, retardando as reações em alta temperatura entre CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25]. Outrossim, é válido ressaltar que adicionar o carbonato de cálcio na forma de uma suspensão poderia melhorar sua dispersão, mas resultaria em maior quantidade de água no sistema e, portanto, menor viscosidade da espuma, dando margem à atuação da drenagem. Em contrapartida, preparar uma espuma ultraestável de CaCO<sub>3</sub> e incorporá-la ao sistema pode amenizar o problema mencionado, como apontam os resultados de Santos Jr. [36]. Apesar do entrave observado, nota-se que a composição contendo CAC em suspensão moído (EU + CAC<sub>S,M</sub>) apresentou uma maior porcentagem de hibonita, o que é associado a maior reatividade das partículas do ligante após a moagem, constituindo fontes de óxido de cálcio mais reativas. Dessa forma, as reações em alta temperatura para a formação de CA<sub>6</sub> foram favorecidas. No entanto, apesar de apresentar uma maior parcela de hibonita somada a grossita, ambas as fases que promovem expansão quando formadas *in situ*, a composição EU + CAC<sub>S,M</sub> apresentou o mesmo valor de retração linear que a composição EU + CAC<sub>S</sub> [Figura 4.4], como mencionado anteriormente. Esperava-se que a composição contendo CAC em suspensão moído apresentasse uma retração dimensional inferior, visto que uma maior expansão deveria ter ocorrido durante sua queima. Isso dá origem a hipótese de que a redução no tamanho das partículas do CAC desfavoreceu a formação *in situ* de CA<sub>6</sub> com morfologia acicular, resultando em menor expansão volumétrica. De

fato, quanto menor a diferença entre o tamanho das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e daquelas que são fonte de  $\text{CaO}$ , mais favorável é a formação de hibonita com morfologia equiaxial em detrimento da morfologia acicular [80]. A combinação destes fatores, por sua vez, pode ter resultado nos valores semelhantes de retração linear entre as duas composições avaliadas.

Tabela 4.2 – Quantificação de fases baseada no método de refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas ( $1600\text{ }^\circ\text{C} / 5\text{ h}$ ) derivadas das espumas ultraestáveis.

Composição	Fase (%-p)		
	Hibonita ( $\text{CA}_6$ )	Grossita ( $\text{CA}_2$ )	Corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
EU + $\text{CAC}_s$	84,7	4,9	10,4
EU + $\text{CAC}_{s,M}$	91,9	3,5	4,6

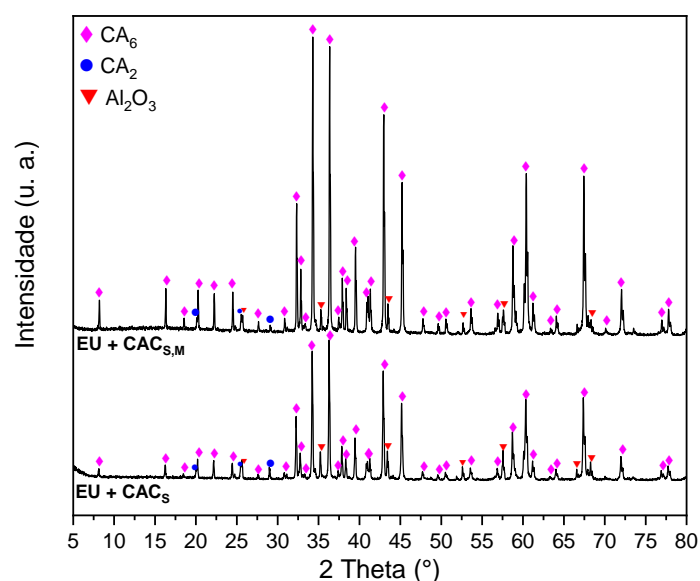


Figura 4.5 – Difratogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas ( $1600\text{ }^\circ\text{C} / 5\text{ h}$ ) derivadas de espumas ultraestáveis.

#### 4.1.3.4 Análise de tamanho de poros

As imagens (a) e (b) da Figura 4.6 mostram, respectivamente, micrografias ópticas de amostras queimadas (1600 °C / 5 h) para as composições EU + CAC<sub>s</sub> e EU + CAC<sub>s,M</sub>. Ao observar estas microestruturas, é possível notar que a amostra da composição contendo cimento de aluminato de cálcio moído (EU + CAC<sub>s,M</sub>) apresenta poros menores quando comparada com EU + CAC<sub>s</sub>. Este resultado confirma a hipótese de que as partículas mais grosseiras do CAC induzem alterações topológicas na estrutura da espuma líquida precursora, resultando no aumento do tamanho de suas bolhas e, conseqüentemente, em uma cerâmica com poros maiores [25,28]. Dessa forma, a redução do tamanho das partículas do CAC por meio da moagem possibilitou o seu uso (CAC<sub>s,M</sub>) sem conseqüências significativas para tamanho das bolhas da espuma cerâmica precursora, dando origem a uma cerâmica macroporosa com poros menores.

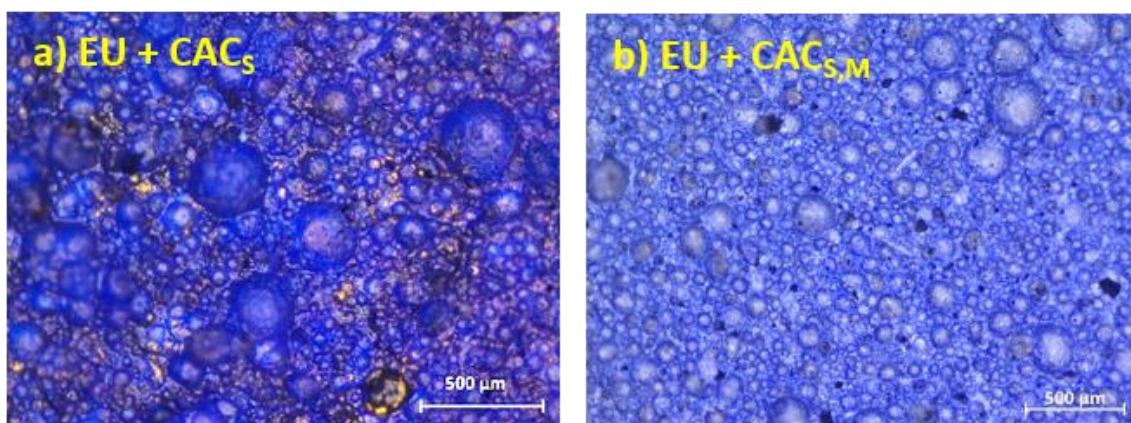


Figura 4.6 – Micrografias ópticas de amostras queimadas das composições derivadas de espumas ultraestáveis contendo (a) CAC em suspensão (CAC<sub>s</sub>) e (b) CAC em suspensão moída (CAC<sub>s,M</sub>).

Os resultados de análise de imagem estão apresentados na Figura 4.7 na forma de distribuições cumulativa e discreta de tamanho de poros, com alguns valores de corte na Tabela 4.3. É possível notar que, de fato, um menor tamanho médio de poro e uma distribuição de tamanho de poros mais estreita

foram obtidos na composição em que o CAC em suspensão moído foi utilizado, confirmando o que foi mencionado anteriormente.

Tabela 4.3 – Valores de tamanho de poros para os quais 99 %-vol ( $d_{99}$ ), 90 %-vol ( $d_{90}$ ), 70 %-vol ( $d_{70}$ ), 50 %-vol ( $d_{50}$ ), 30 %-vol ( $d_{30}$ ) e 10 %-vol ( $d_{10}$ ) dos poros medidos estão abaixo.

Composição	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{30}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{70}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{99}$ ( $\mu\text{m}$ )
EU + CAC <sub>S</sub>	36	50	62	80	148	313
EU + CAC <sub>S,M</sub>	27	38	47	60	86	185

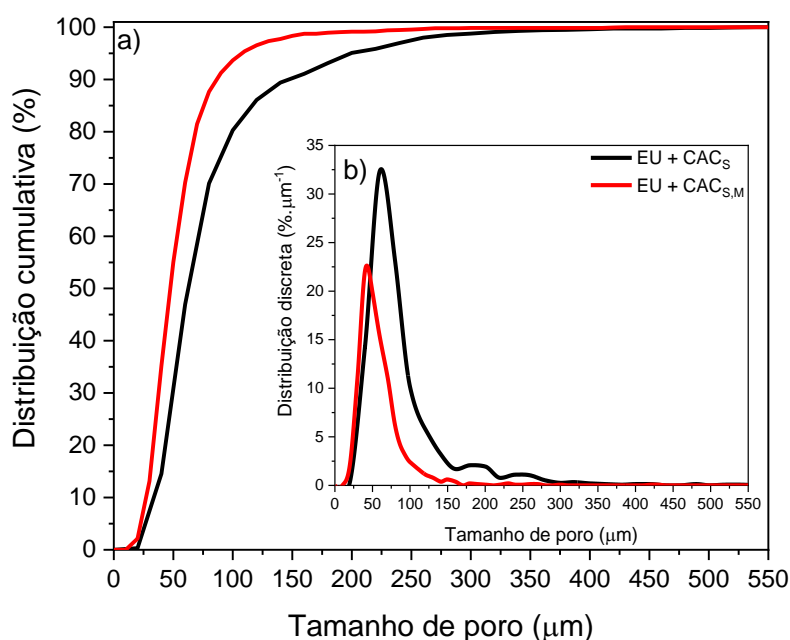


Figura 4.7 – Distribuições (a) cumulativa e (b) discreta de tamanho de poros das amostras macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis.

A moagem a úmido do cimento de aluminato de cálcio e a sua adição a espumas ultraestáveis se mostrou, portanto, um caminho eficiente para reduzir o tamanho de poros das cerâmicas macroporosas derivadas destes sistemas, apesar de o tamanho de célula ainda estar distante do ideal para otimizar as propriedades dos isolantes térmicos para alta temperatura. Adicionalmente, o menor tamanho de poros resultou em uma resistência mecânica superior após a queima, o que está associado ao menor tamanho do defeito crítico.

Observadas as vantagens proporcionadas pelo uso de CAC em suspensão moído em cerâmicas macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis, surgiu o interesse em analisar se estes mesmos benefícios também poderiam ser obtidos para sistemas derivados de espumas estabilizadas por surfactante. Tais sistemas são mais simples e podem ser projetados para resultar em refratários com porosidade e resistência mecânica adequados para aplicação em isolamento térmico. Além disso, a bibliografia reporta que o uso de  $\text{CaCO}_3$  nestes materiais possibilita eliminar completamente a sua retração linear de queima, o que é um grande diferencial [24]. No entanto, o tamanho dos poros destas cerâmicas é ainda maior, ficando muito distante do desejado. Nesse sentido, o uso de CAC moído em suspensão se mostrou um caminho para tentar reduzir o tamanho de poros destes refratários macroporosos derivados de espumas estabilizadas por surfactante. Assim, amostras deste sistema foram produzidas, caracterizadas e os resultados obtidos estão apresentados e discutidos nos tópicos seguintes.

#### **4.1.4 Cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante**

##### **4.1.4.1 Resistência à compressão e porosidade total**

Os gráficos (a) e (b) mostrados na Figura 4.8 apresentam, respectivamente, os valores de resistência à compressão e porosidade total para amostras a verde (110 °C / 24 h) e queimadas (1600 °C / 5 h) das composições derivadas de espumas estabilizadas por surfactante. Na condição a verde, observa-se que a composição contendo cimento de aluminato de cálcio moído em suspensão (EES +  $\text{CAC}_{S,M}$ ) apresentou o maior valor de porosidade total, mostrando uma tendência contrária ao que ocorreu para os sistemas derivados de espumas ultraestáveis. No entanto, é válido ressaltar que, nos sistemas estabilizados por surfactante, a espuma produzida é menos viscosa (fator observado de forma empírica), o que permitiu uma fácil incorporação do ligante moído, ao contrário do que ocorreu para os sistemas

derivados de espumas ultraestáveis. Assim, no sistema aqui avaliado, o uso do  $CAC_{S,M}$  (EES +  $CAC_{S,M}$ ) resultou em maior porosidade, visto que sua incorporação à espuma precursora foi facilitada e sua rápida cinética de solidificação limitou a perda de porosidade decorrente de processos de envelhecimento. A composição EES +  $CAC_S$ , por sua vez, apresentou a menor porosidade total dentre as três composições avaliadas, o que é resultante da água excedente introduzida na adição do próprio ligante em suspensão. Apesar de a reologia das espumas não ter sido avaliada neste trabalho, a maior adição de água à composição EES +  $CAC_S$  resultou em visível queda na viscosidade do sistema, o que dá origem à atuação mais intensa dos fenômenos de envelhecimento, em especial a drenagem e o desproporcionamento [81,82]. Adicionalmente, tal composição não apresentou uma cinética de cura tão acelerada como na composição EES +  $CAC_{S,M}$ , o que colaborou para que os processos de envelhecimento pudessem atuar por mais tempo na espuma fresca. Por fim, a composição EES +  $CAC_P$  apresentou um valor intermediário de porosidade total. Observando os valores de resistência à compressão, nota-se uma tendência inversa em relação aos valores de porosidade, o que era esperado, visto que quanto maior a porosidade, menor tende ser a resistência mecânica. Da mesma forma que o mencionado para as composições derivadas de espumas ultraestáveis, parece que o aspecto mais influente no valor de resistência à compressão a verde é a porosidade total, e não a forma de CAC utilizada.

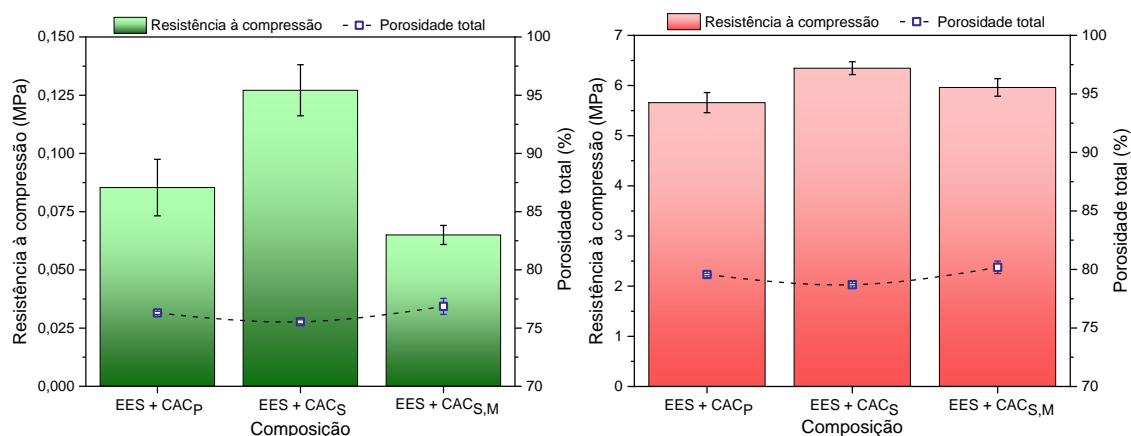


Figura 4.8 – Resistência à compressão e porosidade total de amostras macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante após (a) secagem a 110 °C por 24 h e (b) queima a 1600 °C por 5 h.

Após a queima a 1600 °C por 5 h, observou-se que as amostras de todas as composições passaram pelo processo de sinterização, o que é notado pelo aumento significativo da resistência à compressão. Comparando com a condição a verde, é possível notar que a porosidade total de todos os corpos de prova aumentou. Tal fenômeno é atribuído tanto à decomposição do  $\text{CaCO}_3$  como à formação *in situ* de ~ 100 %-p  $\text{CA}_6$ , como se esperava. A formação *in situ* dessa fase, como já mencionado, é acompanhada por uma expansão volumétrica (~ 16 %-vol), e caso a morfologia dos grãos formados seja acicular, ocorre um aumento de porosidade [24], tal qual o observado nos resultados [Figura 4.8]. Além do mais, os valores de porosidade mantiveram a tendência detectada para a condição a verde.

Quanto a resistência à compressão, todas as amostras apresentaram valores entre 5,5 MPa e 6,5 MPa, sendo que os maiores foram observados para EES + CAC<sub>s</sub>, o que é decorrente de sua menor porosidade total. As amostras da composição preparada com CAC em pó (EES + CAC<sub>p</sub>), por sua vez, mostraram os menores valores de resistência à compressão dentre as três composições, o que pode ser associado ao seu maior tamanho de poros e, conseqüentemente, maior defeito crítico. Por fim, a composição contendo cimento moído (EES + CAC<sub>s,M</sub>) apresentou valores intermediários de resistência à compressão, acompanhada de uma porosidade total superior às

outras duas composições. Tal fenômeno indica que os maiores poros dessas amostras podem ter um tamanho menor em relação os maiores poros dos corpos de prova das demais composições. A seção 4.1.4.5 apresenta os resultados da análise de tamanho de poros destes corpos de prova.

Adicionalmente, como no caso das cerâmicas macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis, todas as composições apresentaram valores de resistência mecânica próximos aos observados para outros isolantes térmicos de alta temperatura [79], além de uma porosidade adequada para tal aplicação (> 75 %).

#### 4.1.4.2 Densidade e retração linear de queima

Após a queima a 1600 °C por 5 h, ocorreu redução da densidade e expansão volumétrica (retração linear negativa) das amostras de todas as composições, como pode ser observado na Figura 4.9. Este fenômeno está associado a formação *in situ* do  $CA_6$  [24], como discutido anteriormente para o caso do aumento de porosidade após o tratamento térmico. As densidades a verde (110 °C/24 h) e após queima (1600 °C / 5 h) ficaram muito semelhantes entre as três composições, sendo que os maiores valores foram observados para EES +  $CAC_S$ , o que é consequência de sua menor porosidade. Outrossim, a densidade de todas as composições ficou abaixo de 1 g.cm<sup>-3</sup>.

Quanto aos valores de retração linear, os quais são negativos indicando expansão volumétrica, observa-se uma tendência de variação dimensional decrescente (se aproximando de 0 %) quando passamos do uso de CAC em pó (EES +  $CAC_P$ ) para CAC em suspensão (EES +  $CAC_S$ ) e, então, para CAC moído em suspensão (EES +  $CAC_{S,M}$ ). Este fenômeno aponta, novamente, para a alteração da morfologia do  $CA_6$  formado *in situ* quando reduzimos o tamanho das partículas que são fontes de óxido de cálcio (CaO). Trabalhos anteriores indicam que quanto maior é o tamanho da fonte de CaO em relação à fonte de  $Al_2O_3$ , mais aciculares são os grãos de hibonita formados durante a queima [80]. Assim, mantendo fixa a granulometria das aluminas, ao passar de



um CAC em pó para um CAC mais bem disperso ( $CAC_S$ ) e, depois, para um CAC bem disperso e moído ( $CAC_{S,M}$ ), a razão entre o tamanho de partícula dessa fonte de óxido de cálcio e das fontes de alumina é reduzida. Tal fator resulta, portanto, na formação de grãos de  $CA_6$  com morfologia mais equiaxial após a queima e, conseqüentemente, nos menores valores de expansão de EES +  $CAC_S$  e EES +  $CAC_{S,M}$ . Contudo, outra possível causa deste comportamento seria uma diferente proporção de  $CA_6$  formado nas composições, visto que o processo de fabricação da suspensão e posterior moagem podem introduzir contaminantes como  $Al_2O_3$  (proveniente de elementos de moagem) e sódio (advindo do gluconato de sódio ou mesmo da alumina). Para verificar a possibilidade de estas diferenças estarem associadas à formação de quantidades diferentes de hibonita, foram realizadas análises de quantificação de fases por meio de refinamento de Rietveld do DRX de cada composição após a queima.

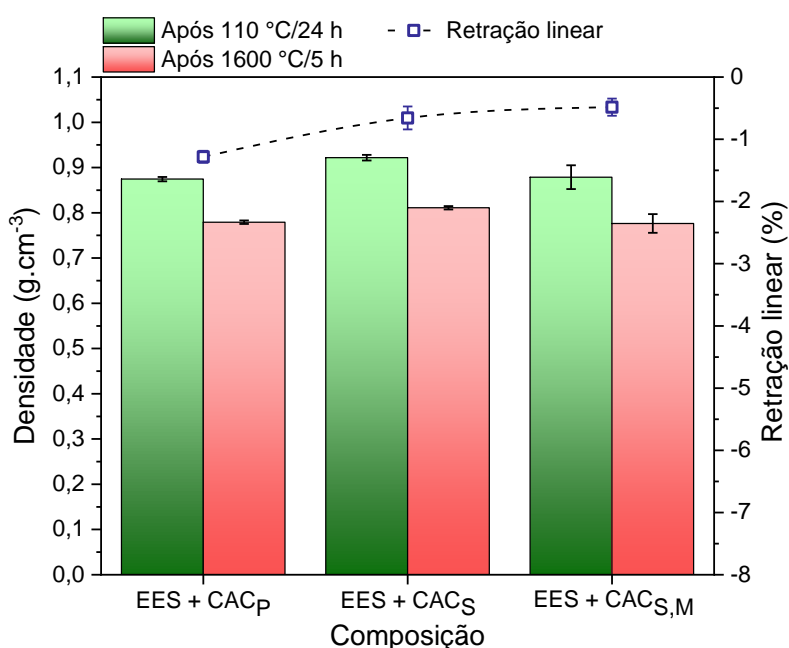


Figura 4.9 – Retração linear e densidades a verde (110 °C / 24 h) e após queima (1600 °C / 5 h) para amostras macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante.

#### 4.1.4.3 Mineralogia quantitativa

A Tabela 4.4 mostra a porcentagem em peso de cada fase cristalina presente nas amostras queimadas (1600 °C / 5 h) das composições derivadas de espumas estabilizadas por surfactante (EES + CAC<sub>P</sub>, EES + CAC<sub>S</sub> e EES + CAC<sub>S,M</sub>). Como no caso anterior, estes dados foram obtidos por meio da técnica de refinamento de Rietveld, a qual foi aplicada nos difratogramas de raios X mostrados na Figura 4.10. Observa-se que as três composições analisadas apresentaram praticamente a mesma porcentagem em peso de CA<sub>6</sub> (~ 98 %). Assim, foi descartada a possibilidade de que a variação na expansão de queima entre as amostras dessas composições tenha sido consequência da formação de diferentes quantidades de hibonita. Dessa forma, restou a suspeita da mudança na morfologia do CA<sub>6</sub> formado *in situ*, a qual foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura em amostras queimadas (1600 °C / 5 h) das composições em questão.

Tabela 4.4 – Quantificação de fases baseada no método de refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) derivadas das espumas estabilizadas por surfactante.

Composição	Fase (%-p)	
	Hibonita (CA <sub>6</sub> )	Corundum (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
EES + CAC <sub>P</sub>	97,9	2,1
EES + CAC <sub>S</sub>	97,7	2,3
EES + CAC <sub>S,M</sub>	98,3	1,7

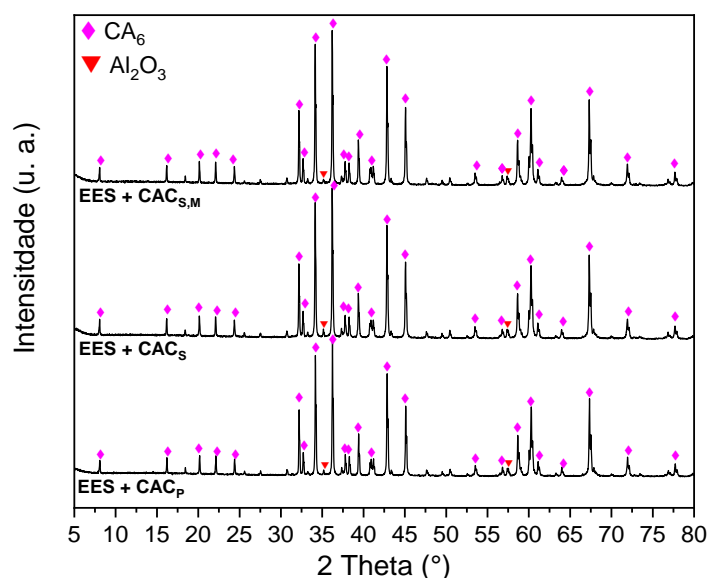


Figura 4.10 – Difratomogramas de raios X das amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) derivadas de espumas estabilizadas por surfactante.

#### 4.1.4.4 Análise microestrutural (microscopia eletrônica de varredura)

As Figura 4.11(a - f) mostra micrografias de MEV das amostras queimadas (1600 °C / 5 h) das composições EES + CAC<sub>P</sub> (a,b), EES + CAC<sub>S</sub> (c,d) e EES + CAC<sub>S,M</sub> (e,f). É possível notar que para os sistemas contendo um CAC mais bem disperso (CAC<sub>S</sub>) ou um CAC mais disperso e fino (CAC<sub>S,M</sub>), a morfologia dos grãos de CA<sub>6</sub> formados *in situ* apresentam menor razão de aspecto. Na Figura 4.11 observa-se que a composição na qual o CAC<sub>P</sub> foi usado apresentou grãos de hibonita com maior razão de aspecto (mais finos e alongados) [micrografias (a,b)], enquanto em (c,d) estes grãos já se mostraram mais largos e, por fim, em (e,f), a morfologia de agulha já não é mais tão visível. Este resultado, por sua vez, corrobora a hipótese apresentada anteriormente, mostrando que ao diminuir o tamanho das partículas que são fontes de cálcio em relação àquelas que são fontes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais equiaxiais se tornam os grãos de hibonita formados *in situ* e, portanto, menor a expansão final após queima [Figura 4.9].

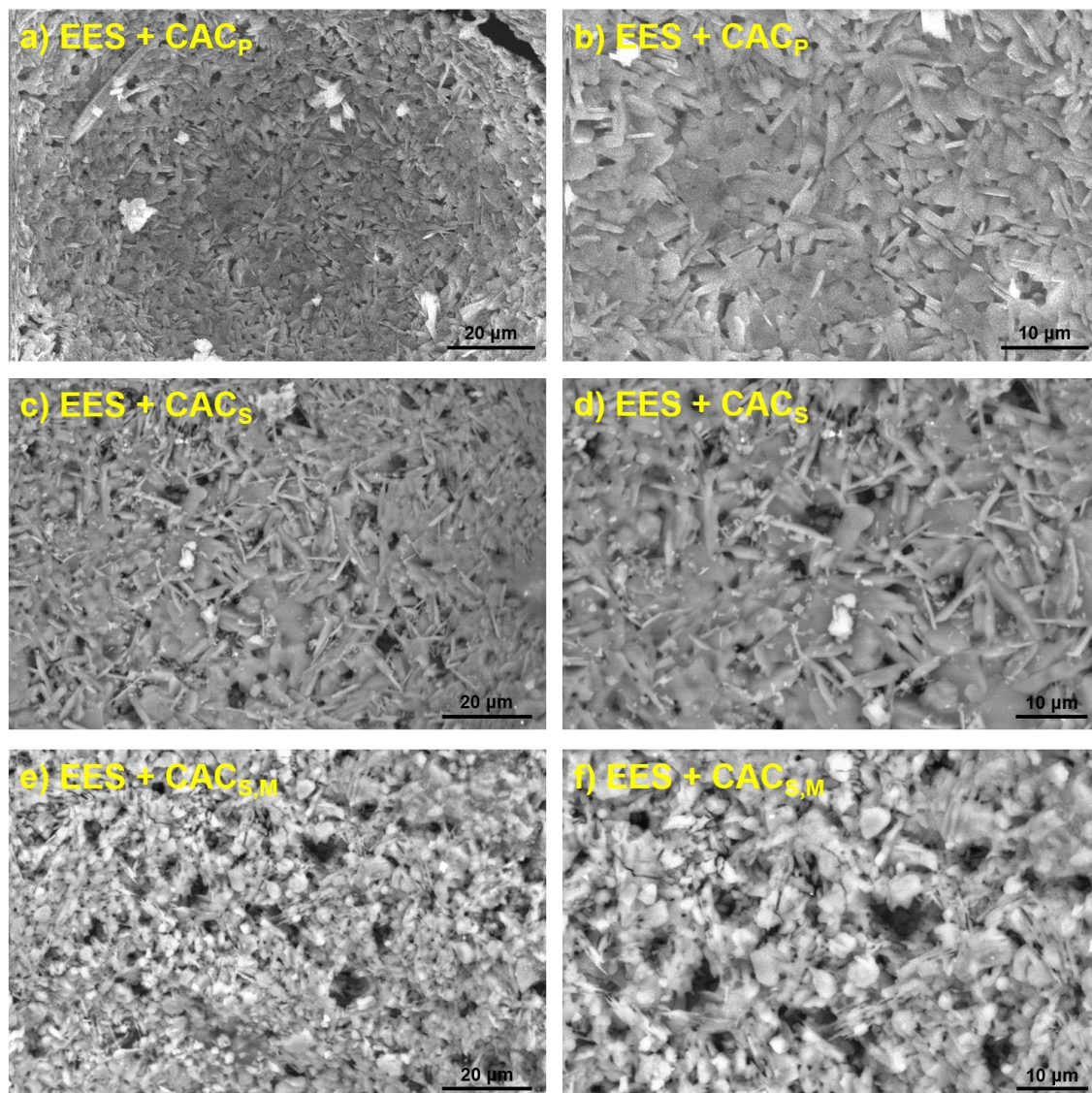


Figura 4.11 – Micrografias de MEV de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) derivadas das espumas estabilizadas por surfactante contendo (a,b) CAC em pó ( $CAC_P$ ), (c,d) CAC em suspensão ( $CAC_S$ ) e (e,f) CAC em suspensão moída ( $CAC_{S,M}$ ).

O resultado observado, por sua vez, é de grande relevância para a Engenharia de Materiais, pois mostra um caminho para otimizar a variação dimensional de queima de um material que contenha fontes de  $CaO$  e  $Al_2O_3$ . Para isto, bastaria trabalhar com a granulometria dessas matérias-primas, ajustando a razão entre seus tamanhos de partícula. Adicionalmente, também seria possível um maior controle da microestrutura do material no que diz respeito à morfologia dos grãos. A obtenção de grãos de maior razão de

aspecto, por exemplo, é uma forma de aumentar a resistência ao dano por choque térmico de um material [83].

Voltando às análises das composições estudadas, resta avaliar sua microestrutura quanto ao tamanho e distribuição de tamanho de poros. Tais resultados estão apresentados na seção seguinte.

#### 4.1.4.5 Análise de tamanho de poros

Ao comparar micrografias ópticas de amostras queimadas de cada uma das composições aqui avaliadas (EES + CAC<sub>P</sub>, EES + CAC<sub>S</sub> e EES + CAC<sub>S,M</sub>) [Figura 4.12], nota-se que não há grande variação no tamanho médio e distribuição de tamanho de poros entre elas. Assim, para proporcionar uma melhor análise, um software de imagem foi utilizado para medir manualmente 1500 poros de cada amostra. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5 e nos itens (a) e (c) da Figura 4.13 na forma de curvas de distribuição cumulativa e discreta de tamanho de poros, respectivamente. A Figura 4.13(b) apresenta uma ampliação da Figura 4.13(a). A partir destas curvas, constata-se que não houve mudança significativa no tamanho médio e distribuição de tamanho de poros entre as composições ao variar o tipo de CAC utilizado (CAC<sub>P</sub>, CAC<sub>S</sub> ou CAC<sub>S,M</sub>), ao contrário do que ocorreu para os sistemas derivados de espumas ultraestáveis. O que é possível notar é uma pequena redução no tamanho dos maiores poros da composição EES + CAC<sub>S,M</sub>, a qual é associada à rápida solidificação de sua espuma precursora, que por sua vez, é decorrente da maior reatividade do cimento moído. Por outro lado, os maiores poros da composição EES + CAC<sub>P</sub> (~ 830 μm) possuíam um tamanho superior em relação aos maiores poros das demais composições (~ 700 μm) [Figura 4.13(b)], indicando que as partículas e/ou aglomerados mais grosseiros do CAC em forma de pó (CAC<sub>P</sub>) induziram um aumento no tamanho das bolhas da espuma precursora.

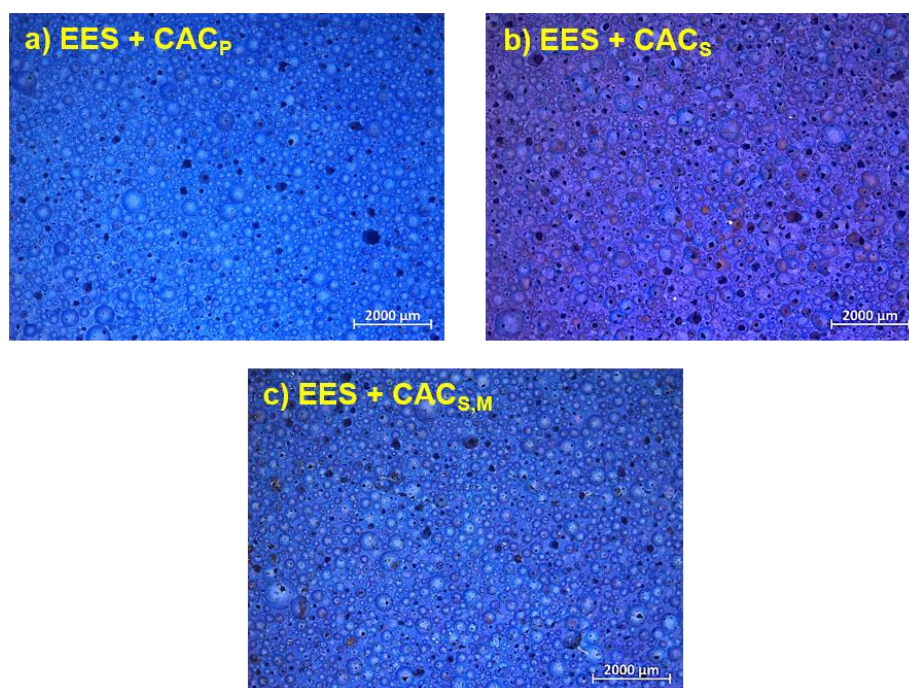


Figura 4.12 – Micrografias ópticas de amostras queimadas das composições derivadas de espumas estabilizadas por surfactante contendo (a) CAC em pó (CAC<sub>P</sub>), (b) CAC em suspensão (CAC<sub>S</sub>) e (c) CAC em suspensão moída (CAC<sub>S,M</sub>).

Tabela 4.5 – Valores de tamanho de poros para os quais 99 %-vol (d<sub>99</sub>), 90 %-vol (d<sub>90</sub>), 70 %-vol (d<sub>70</sub>), 50 %-vol (d<sub>50</sub>), 30 %-vol (d<sub>30</sub>) e 10 %-vol (d<sub>10</sub>) dos poros medidos estão abaixo.

Composição	d <sub>10</sub> (μm)	d <sub>30</sub> (μm)	d <sub>50</sub> (μm)	d <sub>70</sub> (μm)	d <sub>90</sub> (μm)	d <sub>99</sub> (μm)
EES + CAC <sub>P</sub>	78	122	165	224	325	530
EES + CAC <sub>S</sub>	84	130	182	246	357	530
EES + CAC <sub>S,M</sub>	91	143	184	231	314	470



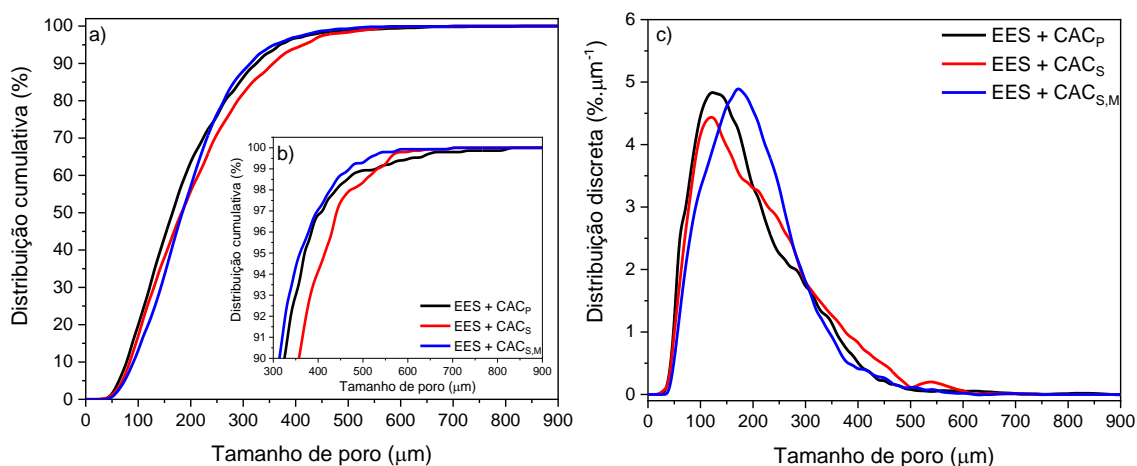


Figura 4.13 – Distribuições (a) cumulativa e (c) discreta de tamanho de poros das amostras macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante. (b) mostra uma ampliação de (a).

Essa redução pouco significativa do tamanho dos poros quando o CAC<sub>S,M</sub> foi utilizado não era esperada, visto seu efeito nas espumas ultraestáveis. Isso dá origem a hipótese de que um limite foi atingido no processo de espumação direta dessas cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante. Para avaliar tal hipótese, o uso de métodos de fabricação mais energéticos pode ser uma opção, como será sugerido na seção 6.

Adicionalmente, todas as composições avaliadas nesta seção (4.1) apresentaram valores de resistência à compressão e porosidade total adequados para isolantes térmicos para alta temperatura. O uso do CAC moído foi vantajoso para as amostras do sistema ultraestável no que tange ao tamanho médio dos poros, o qual se aproximou mais da faixa ideal. Além disso, a resistência mecânica destas amostras após a queima foi a maior dentre as composições estudadas. No entanto, seus valores de retração de queima ainda permaneceram altos, o que dificulta sua aplicação comercial sem uma queima prévia, o que envolve altos gastos com energia. Em contrapartida, as amostras estabilizadas por surfactante não apresentam este último problema, tornando sua aplicação mais viável. Apesar disso, o uso de cimento moído não levou a uma redução significativa dos poros destas amostras, ainda muito distante do ideal, mas sua porosidade superior (> 80 %) pode contrabalancear – ao menos

em parte – tal inconveniente. Tais composições, portanto, se mostraram mais promissoras, e para tentar reduzir o seu entrave restante (poros muito grandes), a alternativa utilizada foi a de “colocar os poros menores” nesses sistemas. Para tanto, esferas poliméricas ocas (Expancel) de tamanho controlado foram utilizadas como elementos de sacrifício para gerarem os poros menores nessas composições. Tal artifício foi testado individual e conjuntamente ao método da espumação direta, como explicado na seção 3.4. Os resultados obtidos estão apresentados e discutidos nas seções seguintes.

## **4.2 Avaliação de composições contendo microesferas poliméricas ocas (Expancel)**

### **4.2.1 Análise do Expancel e das primeiras amostras densas contendo tal agente porogênico**

Antes de iniciar a produção de amostras contendo Expancel, este agente de sacrifício foi caracterizado. Inicialmente, realizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas microesferas [Figura 4.14]. Os resultados revelaram a presença de algumas esferas com dimensões superiores ao tamanho médio estabelecido pelo fabricante (entre 35  $\mu\text{m}$  e 55  $\mu\text{m}$ ). Além disso, observou-se que, de fato, as partículas de Expancel apresentam a morfologia esférica proposta. Uma observação interessante foi a detecção de variações no peso atômico em regiões pontuais das cascas esféricas, o que é evidenciado pelas regiões de maior brilho nas imagens de elétrons retroespalhados (BSE) [Figura 4.14].



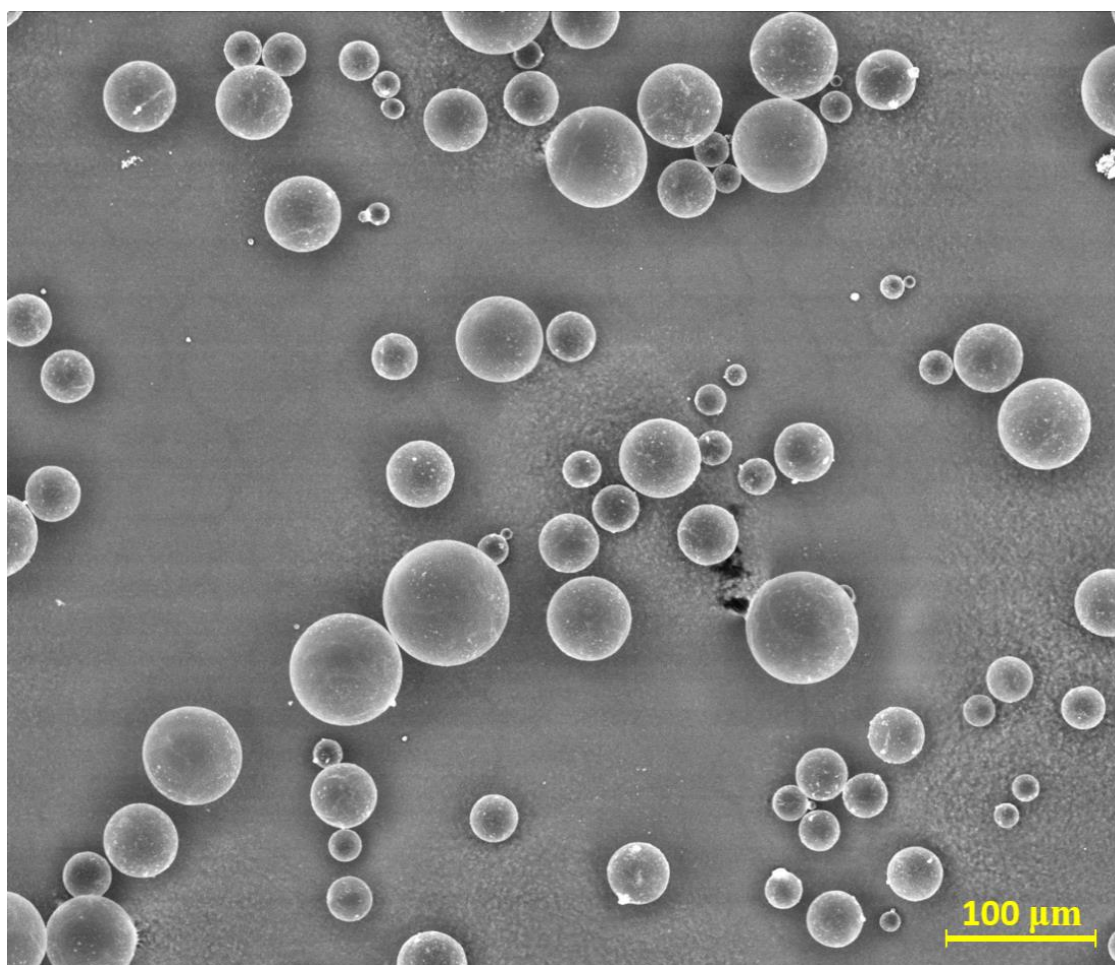


Figura 4.14 – Imagem de MEV (BSE) de uma amostra das microesferas ocas pré-expandidas utilizadas neste trabalho. Para a realização da microscopia, a amostra foi aderida sobre uma fita de carbono.

A aplicação da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) trouxe informações complementares, evidenciando a presença de átomos de silício nessas regiões com variações no peso atômico [Figura 4.15 e Figura 4.16]. Essa constatação indicou a existência de uma carga rica em sílica nas cascas esféricas das microesferas. A relevância dessa presença de sílica reside nas potenciais funções desempenhadas por essa carga, sendo apontadas como barreira à gases e reforço mecânico. Além do mais, ao contatar a empresa fornecedora do Expancel, foi esclarecido que essa presença também é resultado de um tratamento superficial aplicado para evitar aglomeração durante o processo de expansão das microesferas.

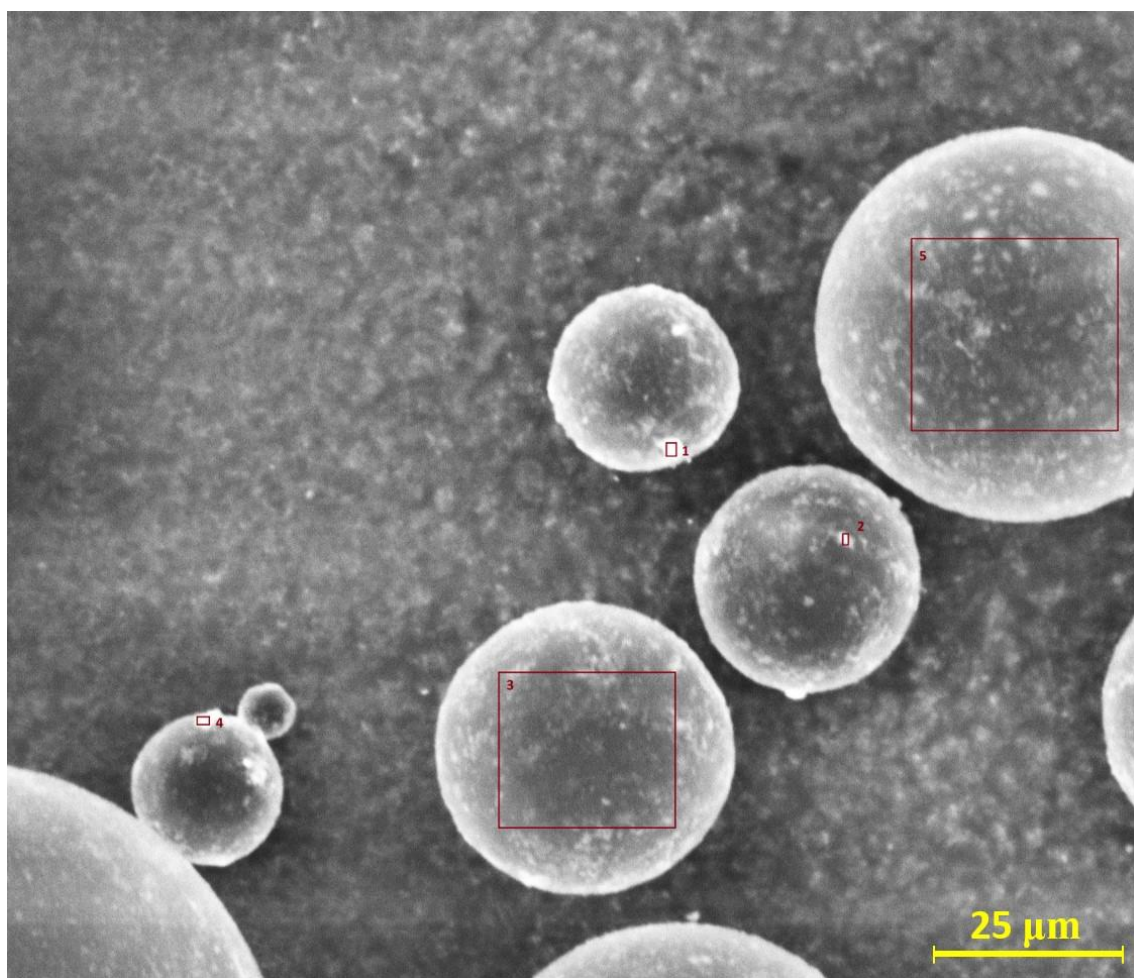


Figura 4.15 – MEV (BSE) das microesferas poliméricas pré-expandidas com as regiões nas quais foi realizado EDS destacadas por retângulos vermelhos.

Para quantificar a massa da carga rica em sílica, foi realizada uma queima a 1300 °C de uma amostra de Expancel pura. Ao comparar a massa mensurada antes e após o tratamento térmico, observou-se que a carga à base de sílica representa ~ 2,83 % em relação à massa total da amostra original. Essa informação quantitativa adicionou um aspecto importante à compreensão do conteúdo das microesferas. Outrossim, considerando a pequena porcentagem que essa carga representaria na composição final das cerâmicas macroporosas, alterações composicionais não foram necessárias.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	64.11	70.82	0.3902	1.0145	0.5998	1.0002
N K	9.70	9.19	0.0120	0.9964	0.1241	1.0004
O K	21.02	17.43	0.0431	0.9790	0.2097	1.0001
NaK	0.25	0.14	0.0014	0.9001	0.6091	1.0007
MgK	1.32	0.72	0.0091	0.9169	0.7527	1.0009
SiK	3.60	1.70	0.0299	0.9062	0.9155	1.0000
Total	100.00	100.00				

**1**

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	71.76	78.73	0.4005	1.0142	0.5502	1.0002
N K	4.72	4.44	0.0051	0.9961	0.1090	1.0003
O K	15.94	13.13	0.0321	0.9788	0.2055	1.0001
NaK	0.17	0.10	0.0010	0.8999	0.6357	1.0010
MgK	1.77	0.96	0.0126	0.9167	0.7758	1.0015
SiK	5.65	2.65	0.0473	0.9060	0.9249	1.0000
Total	100.00	100.00				

**2**

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	74.34	79.18	0.5680	1.0089	0.7571	1.0002
N K	7.75	7.08	0.0083	0.9909	0.1082	1.0003
O K	16.11	12.88	0.0303	0.9737	0.1930	1.0000
NaK	0.12	0.07	0.0007	0.8953	0.6200	1.0002
MgK	0.37	0.20	0.0026	0.9119	0.7640	1.0004
AlK	0.23	0.11	0.0018	0.8802	0.8624	1.0006
SiK	1.07	0.49	0.0089	0.9013	0.9269	1.0000
Total	100.00	100.00				

**3**

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	61.14	69.09	0.3179	1.0181	0.5106	1.0002
N K	4.66	4.51	0.0060	0.9999	0.1278	1.0005
O K	26.79	22.73	0.0625	0.9824	0.2373	1.0001
NaK	0.28	0.16	0.0015	0.9033	0.6024	1.0009
MgK	0.78	0.44	0.0054	0.9201	0.7461	1.0016
AlK	0.06	0.03	0.0005	0.8881	0.8443	1.0031
SiK	6.29	3.04	0.0523	0.9094	0.9145	1.0000
Total	100.00	100.00				

**4**

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	73.38	78.30	0.5622	1.0091	0.7590	1.0002
N K	7.99	7.31	0.0087	0.9911	0.1098	1.0003
O K	16.98	13.60	0.0322	0.9739	0.1947	1.0000
NaK	0.14	0.08	0.0008	0.8954	0.6169	1.0002
MgK	0.36	0.19	0.0025	0.9121	0.7610	1.0003
AlK	0.22	0.10	0.0017	0.8804	0.8602	1.0005
SiK	0.93	0.42	0.0077	0.9015	0.9255	1.0000
Total	100.00	100.00				

**5**

Figura 4.16 – Resultados do EDS referentes à Figura 4.15.

Após a análise do agente de sacrifício, iniciou-se o preparo das primeiras amostras densas nas quais tal aditivo foi usado, seguindo o procedimento descrito na seção 3.4. Nestes primeiros testes, a quantidade de dispersante (FS 60) ainda não havia sido reajustada, implicando em uma alta viscosidade da mistura, o que levou à certa dificuldade em moldar as amostras.



No entanto, os corpos de prova obtidos após a cura e secagem se mostraram visualmente adequados e sem defeitos superficiais significativos [Figura 4.17].

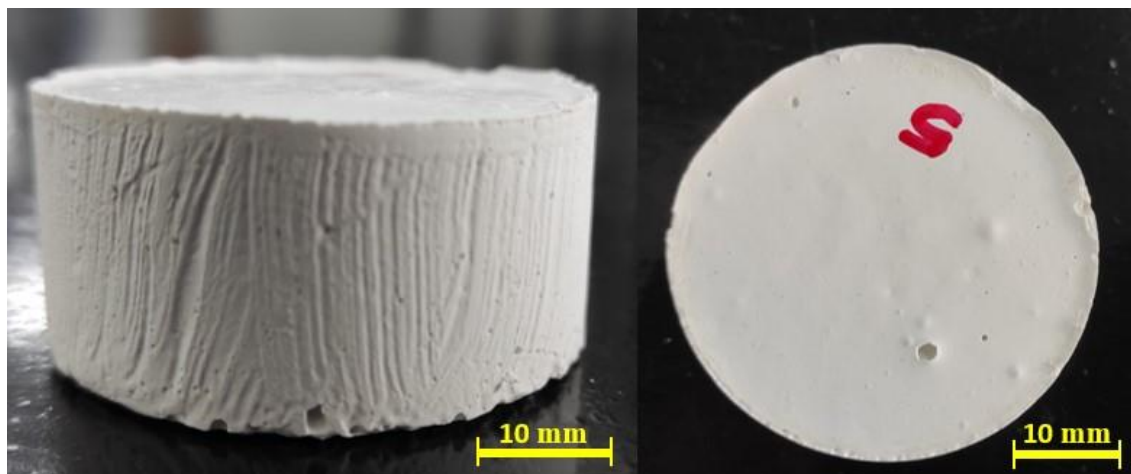


Figura 4.17 – Vistas lateral e superior de uma amostra densa contendo microesferas poliméricas ocas após cura (50 °C / 48 h) e secagem (110 °C / 24 h). Nota-se as ranhuras laterais geradas pelo desmoldante aplicado aos moldes.

As amostras de teste produzidas foram, então, submetidas a análises térmicas para avaliar a sua perda de massa e manutenção de sua integridade em condições de aquecimento de 2, 10 ou 20 °C.min<sup>-1</sup> até 850 °C, conforme descrito na seção 3.12. Após a análise, nenhuma das amostras apresentou novos defeitos que pudessem ser visivelmente percebidos, indicando que mantiveram sua integridade estrutural mesmo sob diferentes condições de aquecimento. Os resultados da análise termogravimétrica estão apresentados na Figura 4.18, mostrando que a perda de massa total corresponde ao esperado, ou seja, à decomposição do Expandel, do carbonato de cálcio e dos demais aditivos orgânicos. Adicionalmente, é possível notar que mesmo para taxas de aquecimento de até 20 °C.min<sup>-1</sup>, as microesferas poliméricas se decompõem antes de ~ 650 °C.

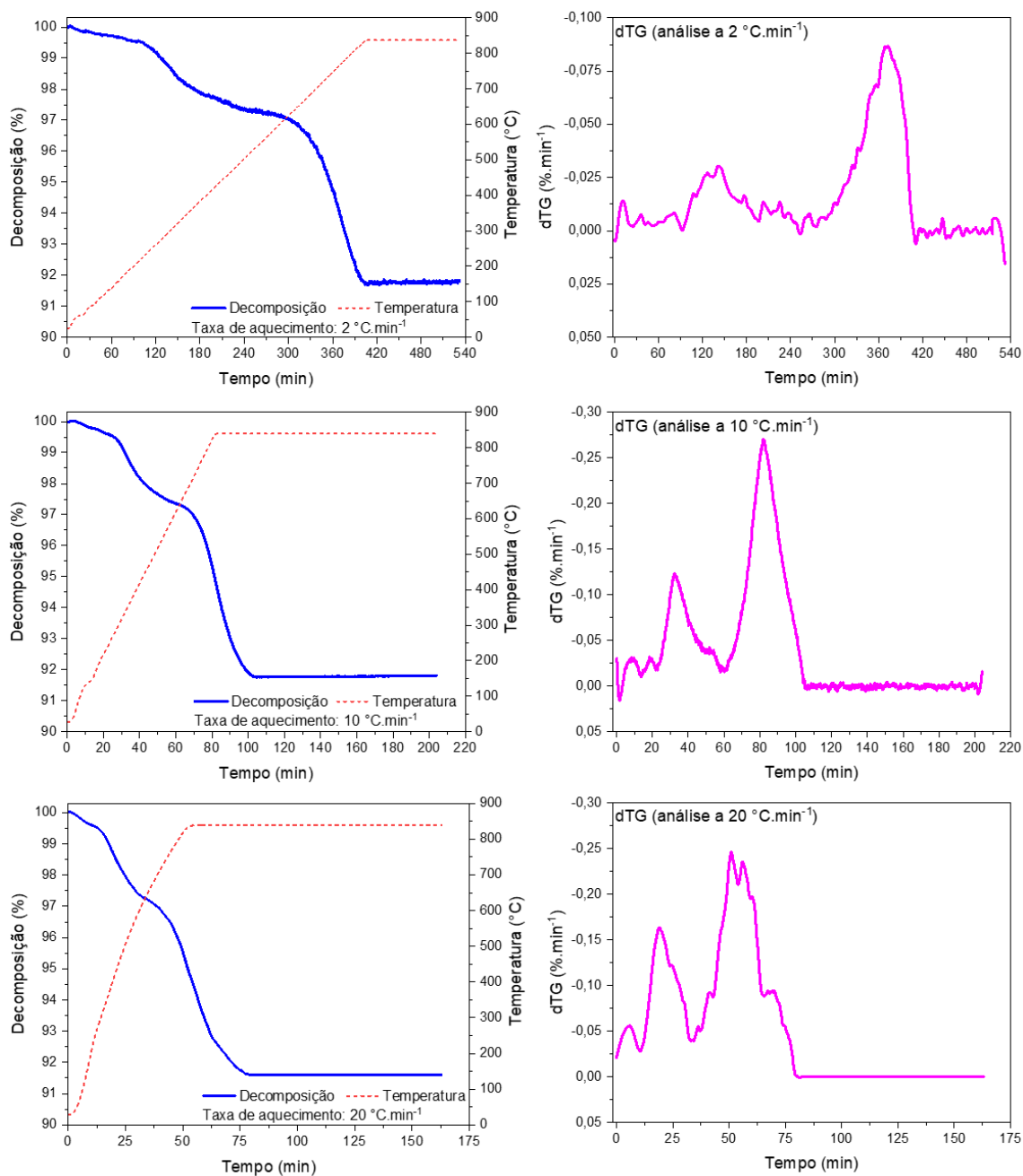


Figura 4.18 – Resultados da análise termogravimétrica (TG) de amostras densas contendo microesferas poliméricas ocas. As análises foram realizadas a 2, 10 e 20 K.min<sup>-1</sup>.

Após as análises de TG, a amostra ensaiada a 2 K.min<sup>-1</sup> foi fraturada manualmente, por flexão, no sentido perpendicular à seção transversal cilíndrica da amostra. Com isso, observou-se que a amostra parecia estar

delaminada (em camadas) no seu sentido vertical, ou seja, ela mostrou estar se destacando em lâminas cilíndricas. Para avaliar melhor este resultado, microscopia óptica confocal foi realizada na região de fratura da amostra. A Figura 4.19 apresenta a vista superior da região de fratura projetada em 2D. Imediatamente, é possível identificar poros de grande tamanho, como o destacado no círculo vermelho, e poros bem menores, como os destacados no círculo verde. Os maiores são atribuídos a alta viscosidade da suspensão contendo Expancel, o que dificultou a moldagem e eliminação completa das bolhas de ar, resultando em poros muito maiores em relação ao tamanho das microesferas. Já os poros pequenos são resultantes da decomposição do próprio Expancel, que mostrou atuar adequadamente como um agente de sacrifício, permitindo a retenção de sua geometria na estrutura da cerâmica após tratamento térmico.

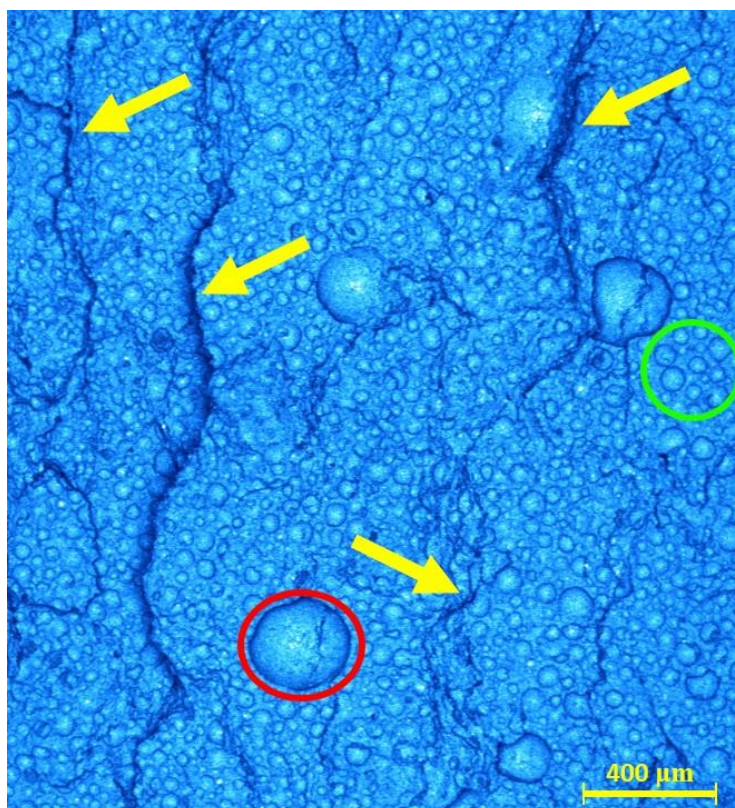


Figura 4.19 – Projeção em 2D da vista superior da região de fratura da amostra contendo Expancel após o tratamento térmico a 850 °C por 2 h. Imagem obtida por microscopia confocal.

Outro aspecto observado na micrografia são algumas ranhuras (sinalizadas por setas amarelas), as quais representam o relevo da região fraturada, indicando a delaminação já mencionada. Tal fenômeno pode ser melhor observado na imagem 3D da superfície de fratura quando analisada na vista lateral [Figura 4.20]. Esse aspecto delaminado, por sua vez, também foi atribuído à elevada viscosidade da mistura contendo o Expancel. Dessa forma, para prosseguir com a produção e análise das amostras, a quantidade de dispersante utilizada (FS 60) foi ajustada, como mencionado na seção 3.4, e a moldagem passou a ser realizada sobre mesa vibratória, visando eliminar o máximo possível das bolhas de ar. Após estes ajustes, os problemas com a delaminação foram amenizados. Por fim, os resultados das caracterizações das amostras produzidas após tais modificações serão mostrados nos itens seguintes, comparando as composições somente de espumação (EES + CACs), somente com Expancel (Exp. + CAC<sub>P</sub>) e da combinação de espumação e Expancel (EES + Exp. + CACs).

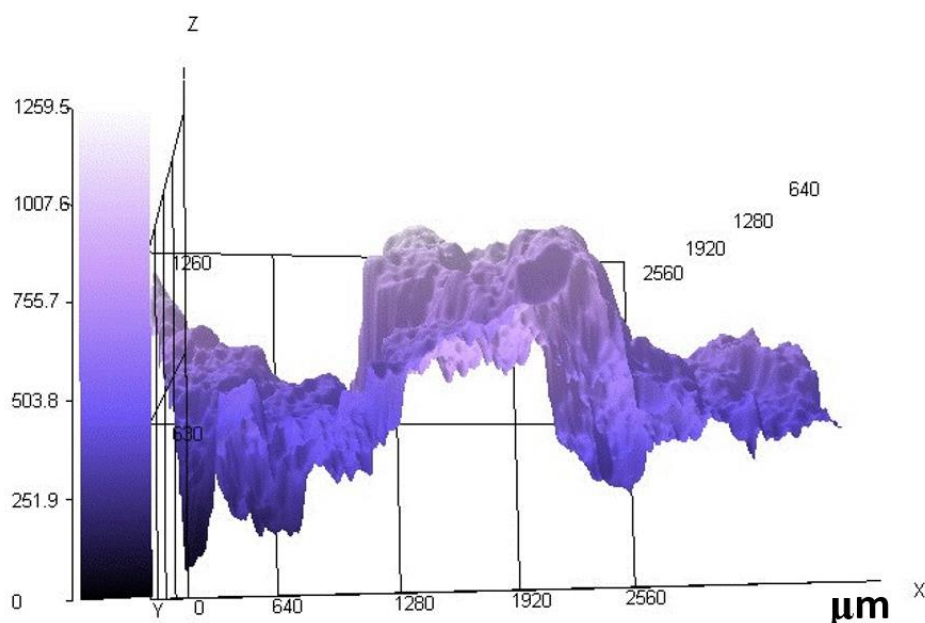


Figura 4.20 – Imagem 3D da superfície de fratura quando observada na vista lateral. Micrografia obtida por microscopia óptica confocal.

## **4.2.2 Comparação entre as composições EES + CAC<sub>s</sub>, Exp. + CAC<sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>s</sub>**

### **4.2.2.1 Resistência à compressão e porosidade total**

Os resultados de resistência mecânica e porosidade total para as amostras das composições EES + CAC<sub>s</sub>, Exp. + CAC<sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>s</sub> são apresentados na Figura 4.21, tanto para a condição (a) após secagem (110 °C / 24 h) quanto (b) após queima (1600 °C / 5 h). Observa-se uma variação significativa nas propriedades dessas amostras, tanto na condição a verde quanto após a queima.

Na condição a verde, as propriedades das amostras das composições EES + CAC<sub>s</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>s</sub> mostraram-se bastante próximas, com porosidade de ~ 75 % e resistência à compressão em torno de 0,130 MPa. Por outro lado, a composição Exp. + CAC<sub>P</sub> apresentou uma porosidade total significativamente inferior, a qual foi ~ 69 %, além de uma resistência à compressão muito superior. Esse comportamento era esperado, considerando que, na condição a verde, as amostras contendo apenas Expancel são mais densas. Adicionalmente, cabe destacar que a porosidade total a verde para as amostras contendo Expancel foi aproximada pela porosidade após calcinação dessas amostras, como mencionado na seção 3.8.

Com estes resultados, foi possível observar que a adição de espuma à composição contendo apenas Expancel (Exp. + CAC<sub>P</sub>) contribuiu para o aumento da porosidade, gerando a composição EES + Exp. + CAC<sub>s</sub>. Dessa forma, considerando a condição pós calcinação, a porosidade aumentou de ~ 69 % para ~ 75 %.

Após a queima, observou-se a sinterização de todas as amostras, evidenciada pelo aumento significativo da resistência mecânica. A tendência nos valores de porosidade total e resistência mecânica se manteve similar à condição a verde. As composições EES + CAC<sub>s</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>s</sub> apresentaram valores de porosidade total e resistência à compressão muito próximos, com cerca de 79 % de porosidade e resistência à compressão entre



6 e 6,4 MPa. Enquanto isso, a composição Exp. + CAC<sub>P</sub> manteve a menor porosidade dentre as composições, bem como uma resistência à compressão significativamente superior (~ 15,75 MPa). Esta maior resistência à compressão pode ser atribuída tanto à menor porosidade destas amostras quanto ao seu menor tamanho de poros, indicando menor tamanho de defeito crítico. Por outro lado, o tamanho dos maiores poros nas duas demais composições parece ter ficado semelhantes, visto que ambas continham espuma, o que resultou em valores próximos de resistência à compressão. Para confirmar tais hipóteses, a distribuição de tamanho de poros destas amostras foi medida e será apresentada na seção 4.2.2.4.

Por fim, todas as composições demonstraram valores de resistência à compressão e porosidade total adequados para aplicação em isolamento térmico em altas temperaturas [79]. Após a queima, observou-se um aumento geral na porosidade total, o que é atribuído à formação de ~ 100 %-p de hexaluminato de cálcio (CA<sub>6</sub>) [24], conforme esperado para as composições formuladas. Nos resultados seguintes, tal efeito será evidenciado.

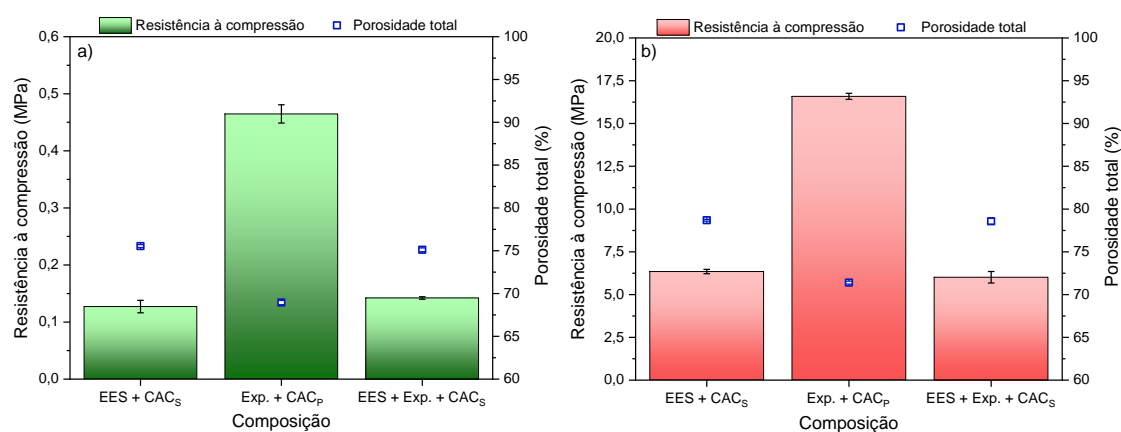


Figura 4.21 – Resistência mecânica e porosidade total (a) a verde (110 °C / 24 h) e (b) após queima (1600 °C / 5 h) para as composições EES + CAC<sub>S</sub>, Exp. + CAC<sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>. Ressalta-se que a porosidade total a verde para as composições contendo Expancel (nomenclatura “Exp.”) foram aproximadas pela porosidade após calcinação.

#### 4.2.2.2 Densidade e retração linear de queima

Após submeter as amostras das três composições a uma temperatura de 1600 °C por 5 horas, foi notada uma diminuição na densidade e uma expansão volumétrica (retração linear negativa), conforme ilustrado na Figura 4.22. Esse fenômeno está correlacionado à formação *in situ* do CA<sub>6</sub> [24], conforme previamente discutido em relação ao aumento da porosidade durante o tratamento térmico. Novamente, as duas composições contendo espuma (EES + CAC<sub>S</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>) apresentaram resultados semelhantes, como os valores de densidade, concordando os resultados de porosidade total mostrados anteriormente. Já a composição contendo apenas as microesferas poliméricas (sem espuma), por ser densa, destoou das demais, apresentando densidades a verde e após queima acima de 1 g.cm<sup>-3</sup>. Novamente, estes valores se alinham com as porosidades totais observadas para tal composição.

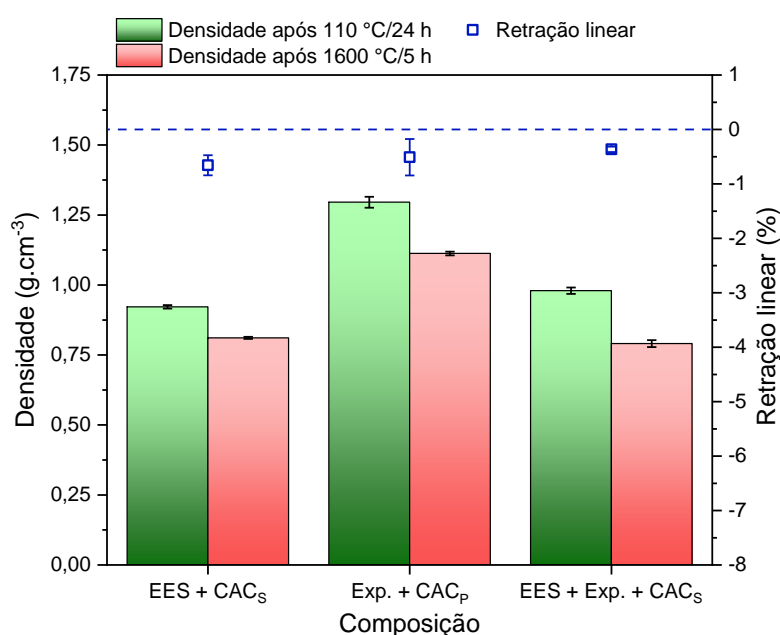


Figura 4.22 – Retração linear de queima e densidades a verde (110 °C / 24 h) e após queima (1600 °C / 5 h) para as amostras das composições EES + CAC<sub>S</sub>, Exp. + CAC<sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>.

Os resultados de retração linear de queima, por sua vez, indicam que todas as amostras expandiram, o que corrobora o aumento de porosidade verificado anteriormente para estas composições. Tal expansão é indicada pelos valores negativos para esta propriedade e pode ser atribuída à formação de uma quantidade de  $CA_6$  próxima ao que foi calculado para estas composições, ou seja,  $\sim 100$  %-p [24]. Para confirmar esta associação, efetuaram-se análises de quantificação de fases por meio de refinamento de Rietveld do DRX de cada amostra queimada.

#### 4.2.2.3 Mineralogia quantitativa

A Tabela 4.6 exibe a porcentagem em peso de cada fase cristalina presente nas amostras queimadas ( $1600$  °C / 5 horas) das composições EES +  $CAC_S$ , Exp. +  $CAC_P$  e EES + Exp. +  $CAC_S$ . Esses dados foram obtidos por meio da técnica de refinamento de Rietveld, aplicada aos perfis de raios X apresentados na Figura 4.23. É evidente que as três composições analisadas apresentaram praticamente a mesma porcentagem em peso de  $CA_6$  ( $\sim 98$  %), corroborando as discussões anteriores e concordando com a quantidade de hibonita esperada para essas amostras.

Tabela 4.6 – Quantificação de fases baseada no método de refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas ( $1600$  °C / 5 h) das composições EES +  $CAC_S$ , Exp. +  $CAC_P$  e EES + Exp. +  $CAC_S$ .

Composição	Fase (%-p)	
	Hibonita ( $CA_6$ )	Corundum ( $Al_2O_3$ )
EES + $CAC_S$	97,7	2,3
Exp. + $CAC_P$	98,8	1,2
EES + Exp. + $CAC_S$	97,3	2,7

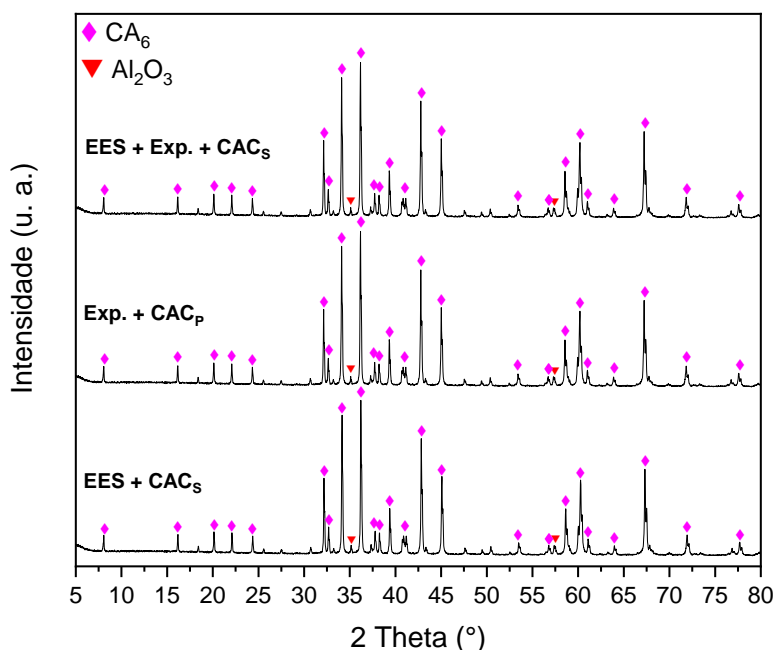


Figura 4.23 – Difratomogramas de raios X de amostras macroporosas queimadas (1600 °C / 5 h) das composições EES + CAC<sub>s</sub>, Exp. + CAC<sub>p</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>s</sub>.

#### 4.2.2.4 Análise de tamanho de poros

As imagens (a), (b) e (c) da Figura 4.24 são micrografias ópticas de amostras queimadas (1600 °C / 5 h) das composições EES + CAC<sub>s</sub>, Exp. + CAC<sub>p</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>s</sub>, respectivamente. Ao observá-las, é possível perceber uma grande diferença no tamanho dos poros e na distribuição de tamanho de poros entre as três amostras. Para a amostra somente espumada, vemos poros cujo tamanho variam muito, indicando uma larga distribuição de tamanho de células. Por outro lado, a composição produzida apenas com o Expancel (Exp. + CAC<sub>p</sub>) apresenta poros bem menores e com tamanhos mais próximos uns dos outros (distribuição de tamanho de poros estreita), enquanto a composição que combina o uso de Expancel e espuma (EES + Exp. + CAC<sub>s</sub>), por sua vez, apresenta uma grande parcela de poros pequenos e alguns poros maiores, os quais são atribuídos ao Expancel e à espuma, respectivamente. Para proporcionar uma melhor análise, um software de imagem foi utilizado

para medir manualmente 1500 poros de cada amostra. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7 e nos itens (a) e (b) da Figura 4.25 na forma de curvas de distribuição cumulativa e discreta de tamanho de poros, respectivamente. Observando estes resultados, confirma-se o que foi mencionado acima. Além do mais, nota-se que apesar da composição EES + Exp. + CAC<sub>s</sub> também ter sido produzida com espuma, o tamanho dos seus maiores poros é inferior aos de EES + CAC<sub>s</sub>. Tal resultado pode ser atribuído à maior viscosidade da composição produzida com Expancel (como mencionado na seção 4.2.1). Assim, a espuma adicionada à essa suspensão ficou mais estável do que no caso da composição EES + CAC<sub>s</sub>, limitando o aumento do tamanho das bolhas decorrente dos fenômenos de envelhecimento. Por fim, a influência das variações de porosidade total e tamanho dos poros sobre a condutividade térmica dessas cerâmicas macroporosas foi avaliada por meio da medida de tal propriedade em função da temperatura.

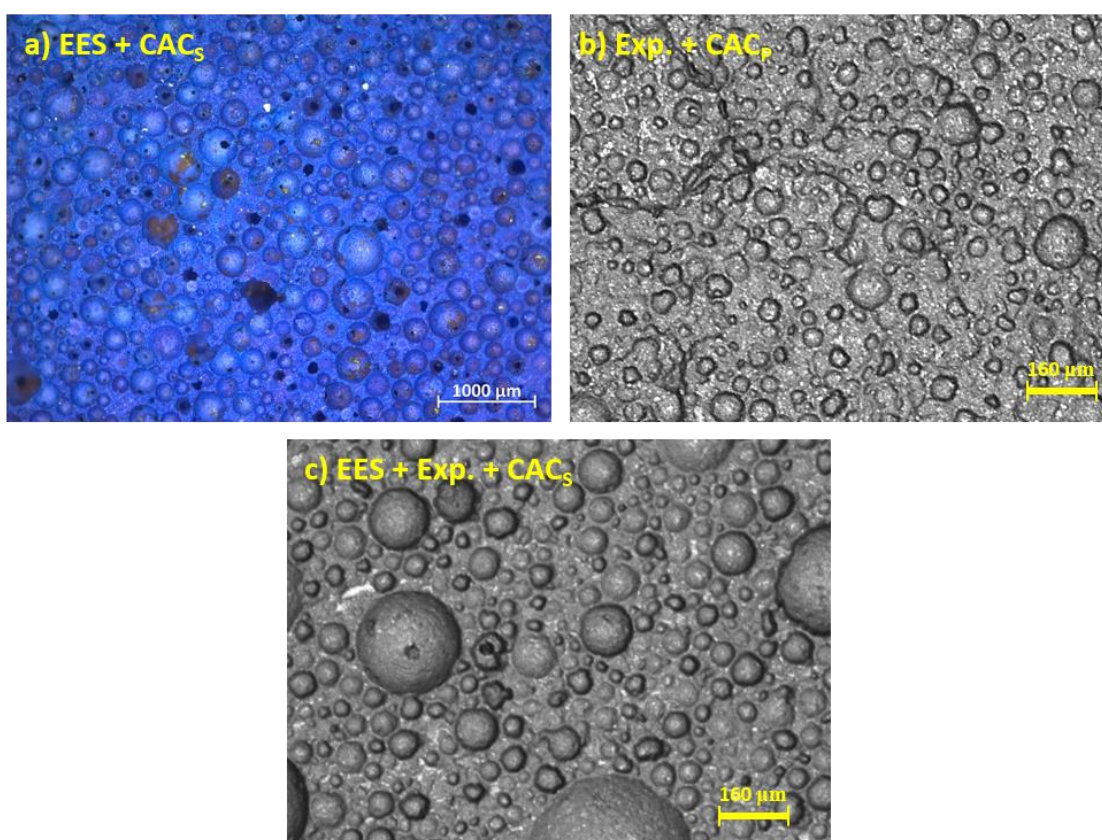


Figura 4.24 – Micrografias ópticas de amostras queimadas das composições (a) EES + CAC<sub>s</sub>, (b) Exp. + CAC<sub>P</sub> e (c) EES + Exp. + CAC<sub>s</sub>.

Tabela 4.7 – Valores de tamanho de poros para os quais 99 %-vol ( $d_{99}$ ), 90 %-vol ( $d_{90}$ ), 70 %-vol ( $d_{70}$ ), 50 %-vol ( $d_{50}$ ), 30 %-vol ( $d_{30}$ ) e 10 %-vol ( $d_{10}$ ) dos poros medidos estão abaixo.

Composição	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{30}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{70}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{99}$ ( $\mu\text{m}$ )
EES + CAC <sub>S</sub>	84	130	182	246	357	530
Exp. + CAC <sub>P</sub>	25	34	40	49	64	98
EES + Exp. + CAC <sub>S</sub>	22	30	41	50	71	243

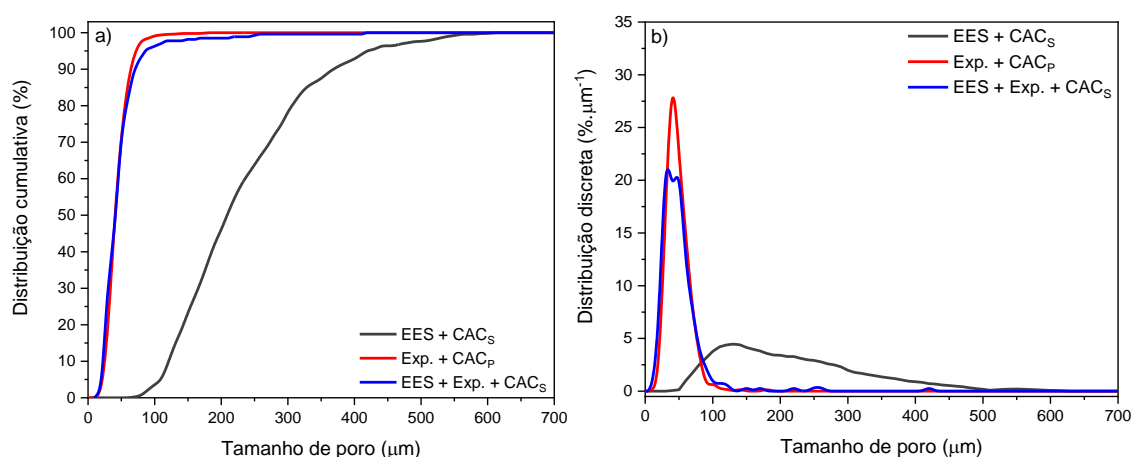


Figura 4.25 – Distribuições (a) cumulativa e (b) discreta de tamanho de poros das amostras macroporosas queimadas das composições EES + CAC<sub>S</sub>, Exp. + CAC<sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>.

#### 4.2.2.5 Condutividade térmica

A Figura 4.26 apresenta a condutividade térmica medida em função da temperatura para tijolos previamente queimados (1600 °C / 5 h) das composições EES + CAC<sub>S</sub>, Exp. + CAC<sub>P</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>. Esta propriedade é de extrema importância para isolantes térmicos em altas temperaturas, uma vez que mensura a quantidade de energia térmica que atravessa um material quando uma de suas faces é aquecida. Assim, para um isolante térmico, o valor dessa propriedade deve ser minimizado.

Ao analisar a Figura 4.26, observa-se que as composições EES + CAC<sub>S</sub> e Exp. + CAC<sub>P</sub> apresentam valores de condutividade térmica muito semelhantes em toda a faixa de temperaturas avaliada. Essa similaridade pode ser atribuída a uma compensação entre essas duas composições. Em outras palavras, EES + CAC<sub>S</sub> exibe uma porosidade total superior (~ 79 %), mas com poros de maior tamanho ( $d_{50} = 182 \mu\text{m}$ ), enquanto a Exp. + CAC<sub>P</sub> possui poros de tamanho menor ( $d_{50} = 40 \mu\text{m}$ ), mas uma porosidade total inferior (~ 71 %). Esses fatores parecem equilibrar suas influências sobre a condutividade térmica.

Por outro lado, é crucial notar que para Exp. + CAC<sub>P</sub> e, especialmente, para EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>, ou seja, as duas composições que continham Expancel, a condutividade térmica é menor em baixas temperaturas. Isso pode ser atribuído à presença de uma maior quantidade de poros nessas composições. Dado que seus poros são consideravelmente menores em relação aos de EES + CAC<sub>S</sub>, e que sua porosidade total é um pouco inferior (Exp. + CAC<sub>P</sub>) ou muito próxima (EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>) à porosidade de tal composição, torna-se evidente que o número de poros é maior. Portanto, há mais descontinuidades em sua microestrutura, o que reduz o livre caminho médio dos fônons, impondo uma barreira mais eficaz ao transporte de energia térmica por condução, o qual predomina em baixas temperaturas [14,36].

Adicionalmente, cabe destacar que o aumento de  $k_{\text{ef}}$  em altas temperaturas para todas as composições é um comportamento esperado, visto que nem todos os seus poros estão dentro da faixa ideal (0,5 - 3  $\mu\text{m}$ ) para barrar eficientemente a radiação. Conforme mencionado anteriormente,  $k_{\text{rad}}$  cresce exponencialmente com a temperatura [36].

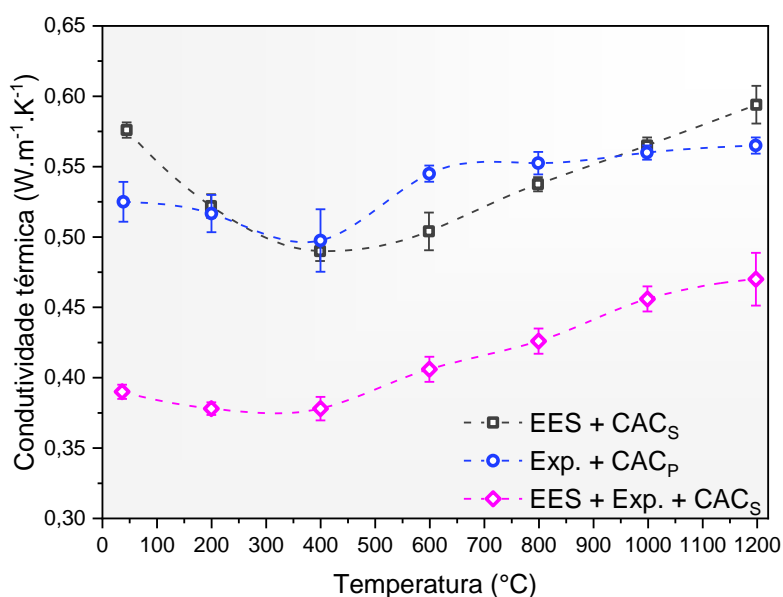


Figura 4.26 – Condutividade térmica medida em função da temperatura para tijolos previamente queimados (1600 °C / 5 h) das composições EES + CAC<sub>s</sub>, Exp. + CAC<sub>p</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>s</sub>.

Por fim, mesmo com uma porosidade total praticamente igual entre EES + CAC<sub>s</sub> e EES + Exp. + CAC<sub>s</sub>, esta última revelou valores de condutividade térmica significativamente inferiores, emergindo como a mais promissora dentre as três composições. Tal desempenho é atribuído ao fato de que a composição EES + Exp. + CAC<sub>s</sub> apresenta uma elevada porosidade composta predominantemente por poros pequenos, ou seja, um volume de poros próximo ao de EES + CAC<sub>s</sub>, mas com poros de tamanho muito inferior. Este resultado ressalta a relevância da porosidade total e da distribuição de tamanho dos poros na determinação dessa importante propriedade térmica.

Em resumo, a combinação do uso de microesferas polimérica como agente de sacrifício e da técnica da espumação direta para a produção de espumas macroporosas se mostrou eficiente, resultando em amostras com elevada porosidade, baixa densidade, resistência mecânica adequada para isolantes térmicos, ligeira expansão após a queima e condutividade térmica significativamente inferior. Este conjunto de propriedades, por sua vez, está mais próximo ao ideal para isolantes térmicos para aplicação em altas temperaturas. Contudo, sua etapa de queima ainda é muito dispendiosa,



necessitando de altas temperaturas por prolongados períodos, visando garantir a adequada formação da fase desejada ( $CA_6$ ) e sua estabilização dimensional. Assim, uma alternativa que surge ao método tradicional de queima é a sinterização por meio do uso de micro-ondas, as quais aceleram processos difusionais e reacionais, reduzindo o tempo e energia gastos nesta etapa. Para avaliar a factibilidade do uso de micro-ondas na sinterização de cerâmicas macroporosas, amostras da composição base (EES + CACs), a qual foi estudada e comparada com as demais composições desta pesquisa, foram produzidas e submetidas ao aquecimento por meio da aplicação desse tipo de ondas eletromagnéticas.

#### **4.3 Sinterização de amostras macroporosas utilizando micro-ondas**

A composição EES + CACs foi escolhida para ser avaliada no que diz respeito à factibilidade de sua sinterização por meio da utilização de micro-ondas. Tal composição foi estudada e comparada com os demais sistemas nas etapas anteriores deste estudo, o que motivou a sua escolha para mais esta análise. O resultado desta avaliação, por sua vez, foi positivo, sendo possível sinterizar amostras macroporosas dessa composição utilizando micro-ondas seguindo as condições descritas na seção 3.5. A seguir, os resultados da caracterização dessas amostras serão apresentados e discutidos. Além disso, é importante ressaltar que, para permitir uma melhor comparação, um lote único de amostras nas dimensões necessárias (seção 3.5) foi produzido para este estudo. Visto que os corpos de prova são bem menores em relação aos demais utilizados ao longo deste trabalho, a preparação foi realizada de forma a resultar em uma menor quantidade final de composição. Tal fator acabou gerando pequenos desvios em algumas propriedades das amostras (densidade e porosidade total) quando comparadas com suas versões de maiores dimensões. Isso ocorreu pois, ao fazer a preparação em menor quantidade, a etapa da espumação acabou não sendo tão otimizada, visto as dimensões do agitador e recipiente de agitação em comparação com a quantidade de

surfactante utilizada. Dito isto, as comparações feitas nas seções seguintes são apenas entre as amostras pequenas desse mesmo lote único preparado para esta etapa do estudo.

#### **4.3.1 Resistência à compressão diametral, porosidade total, densidade e retração linear de queima**

A Figura 4.27 apresenta de forma comparativa os resultados de (a) porosidade total e resistência à compressão diametral e (b) densidade e retração de queima para as amostras da composição EES + CAC<sub>s</sub> na condição a verde (após 110 °C / 24 h) e sinterizadas em forno convencional a 1600 °C por 5 h (Sint. C.) ou por micro-ondas (identificadas como “MO” seguido pela temperatura de sinterização).

A observação inicial revela que a utilização de micro-ondas resultou, de fato, na sinterização das amostras para todas as temperaturas avaliadas. Tal resultado é indicado pelo aumento significativo da resistência à compressão diametral após o tratamento térmico das amostras utilizando micro-ondas.

Voltando-se para a porosidade total, é possível observar que os maiores valores foram atingidos pelas amostras sinterizadas pelo método convencional (1600 °C / 5 h). Já no caso das amostras sinterizadas por micro-ondas, a porosidade diminuiu à medida que a temperatura de sinterização aumentou, indicando um possível processo de densificação. A resistência à compressão diametral dessas amostras, por sua vez, parece ter aumentado em consonância com a redução da porosidade. Neste ponto, vale destacar que estes valores de resistência mecânica ficaram abaixo daqueles obtidos para as amostras ensaiadas por compressão uniaxial. Tal fenômeno era esperado, visto que sob compressão diametral, as tensões exercidas no corpo de prova são distribuídas de forma a gerar maior tração, o qual é um modo de aplicação de força para qual as cerâmicas são menos resistentes. Retomando à análise dos valores obtidos, observou-se um desvio para as amostras tratadas termicamente a 1500 °C, que apresentaram uma resistência à compressão

diametral menor comparada às demais, mesmo tendo uma porosidade total muito próxima. Neste caso, foi observado um trincamento nos corpos de prova sinterizados em tal temperatura [Figura 4.30(e)], o que impactou negativamente sua resistência mecânica. Tal fenômeno foi atribuído ao choque térmico durante o resfriamento, visto a dificuldade em realizar um controle preciso da temperatura nesta etapa.

A ocorrência de choque térmico e conseqüente trincamento das amostras suscita uma questão crucial: o tamanho do corpo de prova. É primordial que, independentemente das dimensões da amostra, seu aquecimento durante a sinterização seja uniforme, a fim de evitar gradientes de temperatura e, portanto, de retração e/ou expansão, os quais podem resultar em tensões e eventual trincamento do corpo de prova. No caso de amostras maiores, por exemplo, a promoção de um aquecimento homogêneo por micro-ondas torna-se mais desafiador. Quando susceptores são necessários no aquecimento inicial, sua disposição adequada ao redor da amostra é essencial. Nas sinterizações por micro-ondas realizadas neste estudo, o uso de corpos de prova de pequenas dimensões facilitou a montagem e a disposição do sistema, conforme exemplificado na Figura 3.3. Para amostras maiores, no entanto, seria necessário posicionar um maior número de susceptores ao redor da amostra, o que, por sua vez, apresenta desafios adicionais, como o controle eficaz da temperatura desses susceptores. Assim, a sinterização de amostras grandes por micro-ondas revela-se um processo mais complexo, exigindo a consideração cuidadosa de múltiplas variáveis.

Voltando à análise dos resultados obtidos, observa-se que as amostras sinterizadas pelo método convencional (Sint. C.) apresentaram os menores valores de densidade, além de terem expandido após a queima Figura 4.27(b). Por outro lado, as amostras sinterizadas por micro-ondas demonstraram um aumento na densidade à medida que a temperatura de sinterização aumentava. Quanto à retração de queima, as amostras sinterizadas a 1350 °C apresentaram uma ligeira expansão, enquanto houve uma retração crescente conforme a temperatura aumentou para além de 1350 °C. Esses resultados sugerem que as amostras sinterizadas por micro-ondas estão densificando

conforme a temperatura de sinterização aumenta, o que está em consonância com a queda da porosidade. No entanto, as porosidades totais e as densidades das amostras sinterizadas nas temperaturas mais altas (1450 °C e 1500 °C) parecem estar mais próximas umas das outras quando comparadas com os resultados das temperaturas mais baixas. Nesse sentido, é possível que estas propriedades atingissem um patamar caso a temperatura de sinterização fosse aumentada. Adicionalmente, é crucial ressaltar a necessidade de verificar se todo o  $CA_6$  que deveria ser formado foi efetivamente gerado, garantindo a expansão volumétrica que acompanha tal processo. Nesse sentido, foi realizada a quantificação das fases presentes em cada amostra por meio da técnica de refinamento de Rietveld aplicado ao seus respectivos difratogramas de raios X.

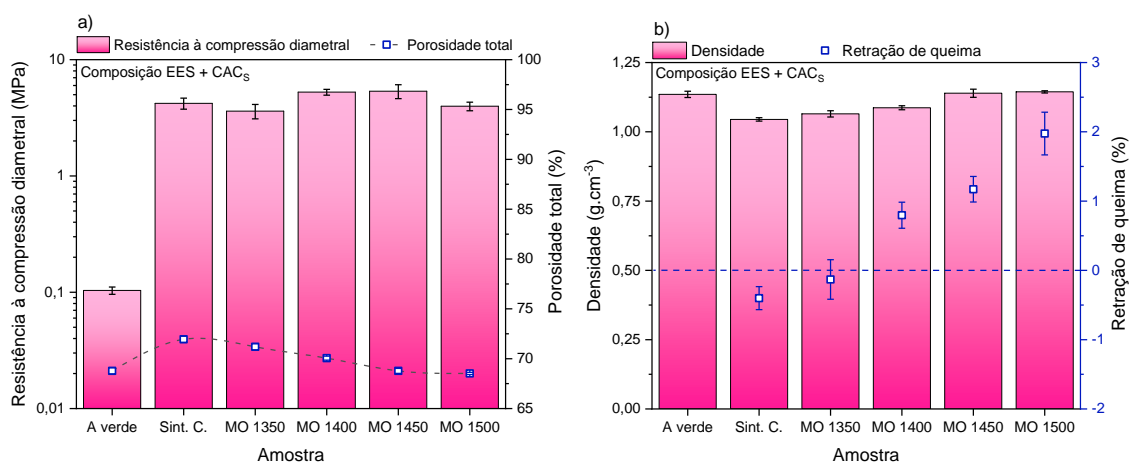


Figura 4.27 – Resultados de a) porosidade total e resistência à compressão diametral e b) densidade e retração de queima para as amostras da composição EES + CAC<sub>s</sub> sinterizadas sob diferentes condições. Nos gráficos, estão comparadas as amostras na condição a verde (após 110 °C / 24 h) e sinterizadas em forno convencional a 1600 °C por 5 h (Sint. C.) ou por micro-ondas (“MO” seguido pela temperatura de sinterização).

Ademais, todas as amostras sinterizadas por micro-ondas e avaliadas nesta etapa apresentaram resistência à compressão diametral muito semelhante ou um pouco superior em relação às amostras sinterizadas de forma convencional. Tal observação indica que o uso de micro-ondas para a

sinterização dessas cerâmicas macroporosas resulta em propriedades próximas àquelas obtidas com a sinterização convencional, mas com menor tempo e energia no processo. Como consequência, pode-se dizer que essas amostras sinterizadas em micro-ondas possuem resistência mecânica e porosidade adequadas para isolantes térmicos para aplicação em elevadas temperaturas [79], similarmente ao apresentado pelas amostras sinterizadas em forno convencional.

#### 4.3.2 Mineralogia quantitativa

A Tabela 4.8 apresenta a porcentagem em peso de cada fase cristalina identificada nas amostras provenientes da composição EES + CACs após sua sinterização pelo método convencional a 1600 °C por 5 horas (Sint. C.) ou por micro-ondas ("MO") em diferentes temperaturas. Estes dados foram adquiridos por meio da aplicação da técnica de refinamento de Rietveld nos perfis de raios X demonstrados na Figura 4.28. De imediato, nota-se que todas as amostras, com exceção àquelas sinterizadas por micro-ondas a 1350 °C, apresentaram praticamente a mesma quantidade de  $CA_6$  (~ 98 %-p) e  $Al_2O_3$  (~ 2 %-p), como esperado. Por outro lado, as exceções (amostras sinterizadas por micro-ondas a 1350 °C) apresentaram uma fração ligeiramente inferior de hibonita (~ 94 %-p), além de uma porcentagem muito pequena de grossita ( $CA_2$ ) e o restante de corundum (~ 5 %-p). Apesar disso, este resultado é extremamente notável, considerando que para esta composição (EES + CACs), tal quantidade de hexaluminato de cálcio ( $CA_6$ ) só é atingida no método de queima tradicional em temperaturas muito próximas a 1600 °C e com tempos de patamar tão longos quanto 5 h [20]. De fato, tomando como exemplos a curva de queima convencional e a sinterização por micro-ondas com patamar de 15 min a 1400 °C utilizadas neste trabalho, temos que o tempo para o tratamento térmico foi reduzido de ~ 18 h para ~ 1 h (considerando desde o início do aquecimento até o início do resfriamento). Portanto, o uso de micro-ondas se mostrou capaz de reduzir em ~ 200 °C a temperatura necessária para a geração de ~ 100 %-p de

CA<sub>6</sub>, além de possibilitar este feito em tempo muito menor. Tal observação mostra que o uso de micro-ondas tem potencial para aplicação na produção de hibonita, a qual é muito onerosa por vias tradicionais.

Retomando a análise das amostras, a mineralogia quantitativa apresentada na Tabela 4.8 e os dados de retração de queima apresentados na Figura 4.27(b) nos indicam que as amostras sinterizadas por micro-ondas estão, de fato, densificando conforme a temperatura de sinterização aumenta, ou que a morfologia do CA<sub>6</sub> gerado *in situ* está se modificando e se tornando menos acicular. Tal hipótese advém do fato de que as amostras estão retraindo com o aumento da temperatura do tratamento térmico, mesmo que suas quantidades de CA<sub>6</sub> formado *in situ* sejam praticamente iguais. Outrossim, nota-se que, apesar de as amostras sinterizadas a 1350 °C terem atingido uma quantidade de CA<sub>6</sub> ligeiramente inferior às demais, estas ainda mostraram uma pequena expansão após o tratamento térmico. No entanto, tal expansão é sutilmente inferior àquela observada para os corpos de prova sinterizados de maneira convencional. Tais fatores indicam que, entre 1350 °C e 1400 °C, pode existir uma condição em que a expansão volumétrica de sinterização seja igual àquela apresentada pelas amostras da queima convencional. Por outro lado, também pode indicar que o processo de densificação está sendo mais intenso do que a expansão promovida pela formação da hibonita. Adicionalmente, MEV foi realizado em cada amostra visando obter um maior esclarecimento acerca destas questões, além de verificar se a morfologia do CA<sub>6</sub> está se alterando conforme a temperatura de sinterização em micro-ondas e se tal morfologia é distinta da apresentada para as amostras sinterizadas de forma convencional.

Tabela 4.8 – Quantificação de fases baseada no método de refinamento de Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X de amostras macroporosas da composição EES + CAC<sub>s</sub> sinterizadas pelo método convencional (Sint. C.) ou por micro-ondas ("MO") em diferentes temperaturas.

Sinterização	Fase (%-p)		
	Hibonita (CA <sub>6</sub> )	Grossita (CA <sub>2</sub> )	Corundum (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Sint. C.	97,7	0	2,3
MO 1350	94,5	0,5	5,0
MO 1400	97,6	0	2,4
MO 1450	98,1	0	1,9
MO 1500	98,6	0	1,4

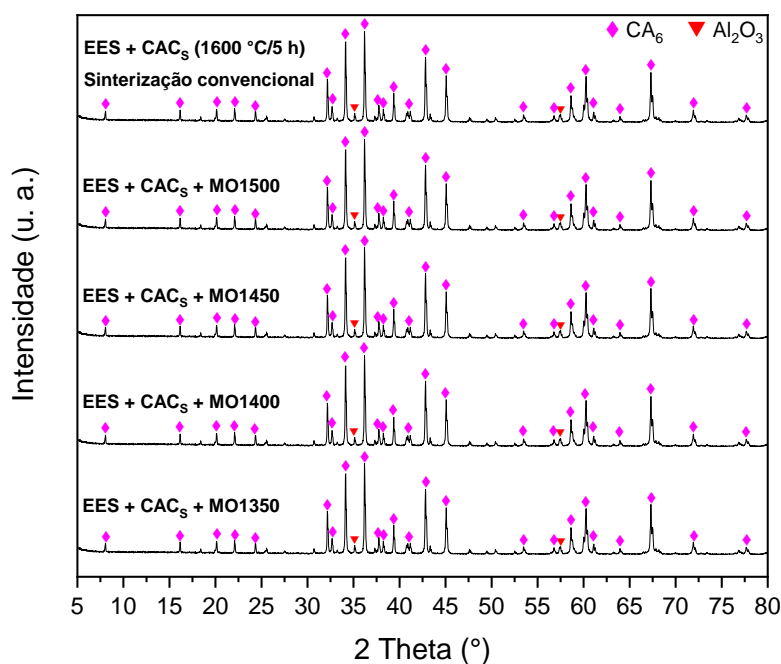


Figura 4.28 – Difratogramas de raios X de amostras macroporosas da composição EES + CAC<sub>s</sub> sinterizadas pelo método convencional (Sint. C.) ou por micro-ondas ("MO") em diferentes temperaturas.

### 4.3.3 Análise microestrutural - MEV

A Figura 4.29 apresenta micrografias obtidas por MEV das amostras da composição EES + CAC<sub>s</sub> sinterizadas em (a) forno convencional a 1600 °C por 5 h (Sint. C.) ou (b,c,d,e) por meio do uso de micro-ondas (“MO”), variando-se a temperatura. Observando as micrografias, é possível notar que a microestrutura de todas as amostras é composta majoritariamente por grãos com morfologia alongada ou acicular. No entanto, pode-se perceber que as amostras sinterizadas pelo método convencional e aquelas sinterizadas por micro-ondas a 1350 °C e 1400 °C possuem grãos mais próximos do formato de agulhas, ou seja, alongados, finos e mais pontiagudos. Além disso, as amostras representadas nas micrografias (b) e (c) possuem uma microestrutura mais refinada, o que é uma característica observada em cerâmicas sinterizadas por micro-ondas [34]. Por outro lado, observando a microestrutura das amostras sinterizadas por micro-ondas em maiores temperaturas (1450 °C e 1500 °C), é possível perceber um alargamento dos grãos alongados, enquanto suas pontas passam a ser mais arredondadas, indicando um crescimento dos grãos acompanhado por uma sutil mudança na morfologia do CA<sub>6</sub>. Além do mais, é possível notar um menor número de vazios entre os grãos conforme a temperatura de sinterização por micro-ondas aumentou, indicando a ocorrência de densificação. Em contrapartida, as amostras sinterizadas de forma convencional parecem apresentar uma maior presença desses vazios. Essas observações estão em linha com os resultados de retração de queima previamente apresentados [Figura 4.27], sugerindo que quanto maior a presença de vazios, menos densa se tornou a amostra durante o processo de sinterização, resultando em uma maior retração de queima. Todos esses fatores, por sua vez, confirmam as hipóteses levantadas anteriormente, tanto de que as amostras estão densificando cada vez mais conforme o aumento da temperatura de sinterização por micro-ondas, como também de que a morfologia dos grãos de hibonita é alterada com este aumento. Dessa forma, pode-se inferir que tais condições de sinterização por micro-ondas (1450 °C e 1500 °C com patamar de 15 min) já são mais do que o suficiente para garantir



às amostras características semelhantes às aquelas observadas para corpos de prova sinterizados de forma convencional a 1600 °C por 5 h.

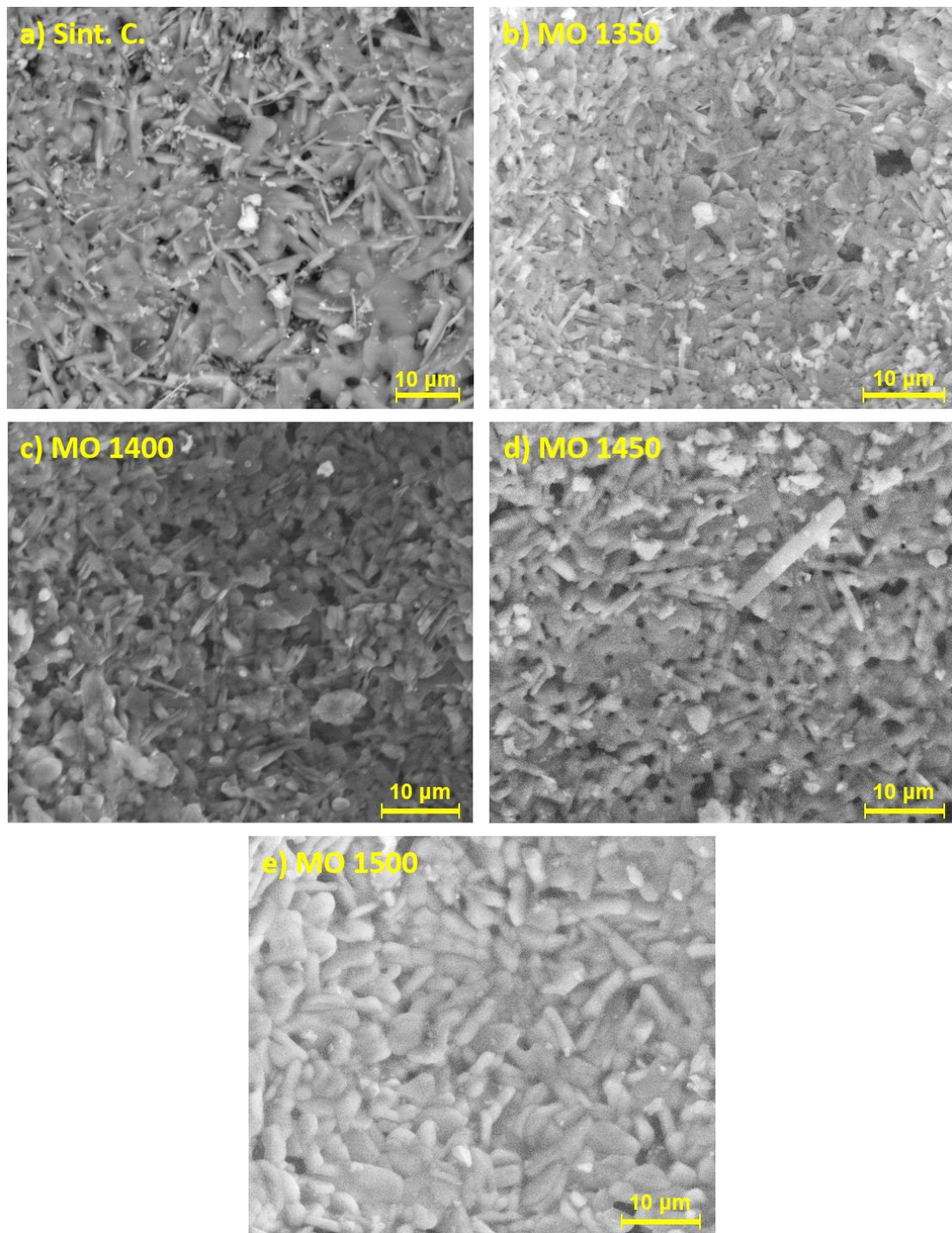


Figura 4.29 – Micrografias de MEV de amostras da composição EES + CACs sinterizadas pelo (a) método convencional (1600 °C / 5 h) ou por (b,c,d,e) micro-ondas ("MO") a (b) 1350 °C, (c) 1400 °C, (d) 1450 °C e (e) 1500 °C.

Por fim, resta avaliar e comparar o tamanho dos poros entre as amostras sinterizadas sob diferentes condições. Os resultados dessa análise, por sua vez, são apresentados na seção seguinte.

#### **4.3.4 Análise de tamanho de poros**

A Figura 4.30 apresenta a micrografias ópticas das amostras provenientes da composição EES + CAC<sub>s</sub> após sua sinterização pelo método convencional a 1600 °C por 5 horas (Sint. C.) ou por micro-ondas ("MO") em diferentes temperaturas. Observando estas micrografias, nota-se que não há grande variação no tamanho médio e distribuição de tamanho de poros entre as amostras. Dessa forma, para proporcionar uma melhor análise, um software de imagem foi utilizado para medir manualmente 1500 poros de cada amostra. Os resultados são apresentados na Tabela 4.9 e nos itens (a) e (b) da Figura 4.31 na forma de curvas de distribuição cumulativa e discreta de tamanho de poros, respectivamente. A partir destes resultados, confirma-se que não houve mudança significativa no tamanho médio e distribuição de tamanho de poros entre as amostras ao mudar o tipo de sinterização de convencional para micro-ondas, e nem mesmo ao variar a temperatura de patamar para esta última. É possível destacar apenas uma ligeira redução no tamanho dos maiores poros para as amostras sinterizadas por micro-ondas a 1500 °C, o que pode ser atribuído à sua maior densificação. Adicionalmente, é notável o trincamento gerado durante o resfriamento destas amostras.

Tabela 4.9 – Valores de tamanho de poros para os quais 99 %-vol ( $d_{99}$ ), 90 %-vol ( $d_{90}$ ), 70 %-vol ( $d_{70}$ ), 50 %-vol ( $d_{50}$ ), 30 %-vol ( $d_{30}$ ) e 10 %-vol ( $d_{10}$ ) dos poros medidos estão abaixo.

Sinterização	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{30}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{70}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{99}$ ( $\mu\text{m}$ )
Sint. C.	121	165	209	273	368	540
MO 1350	89	143	189	241	346	528
MO 1400	105	151	198	244	339	500
MO 1450	98	144	190	251	353	525
MO 1500	90	133	179	244	322	432

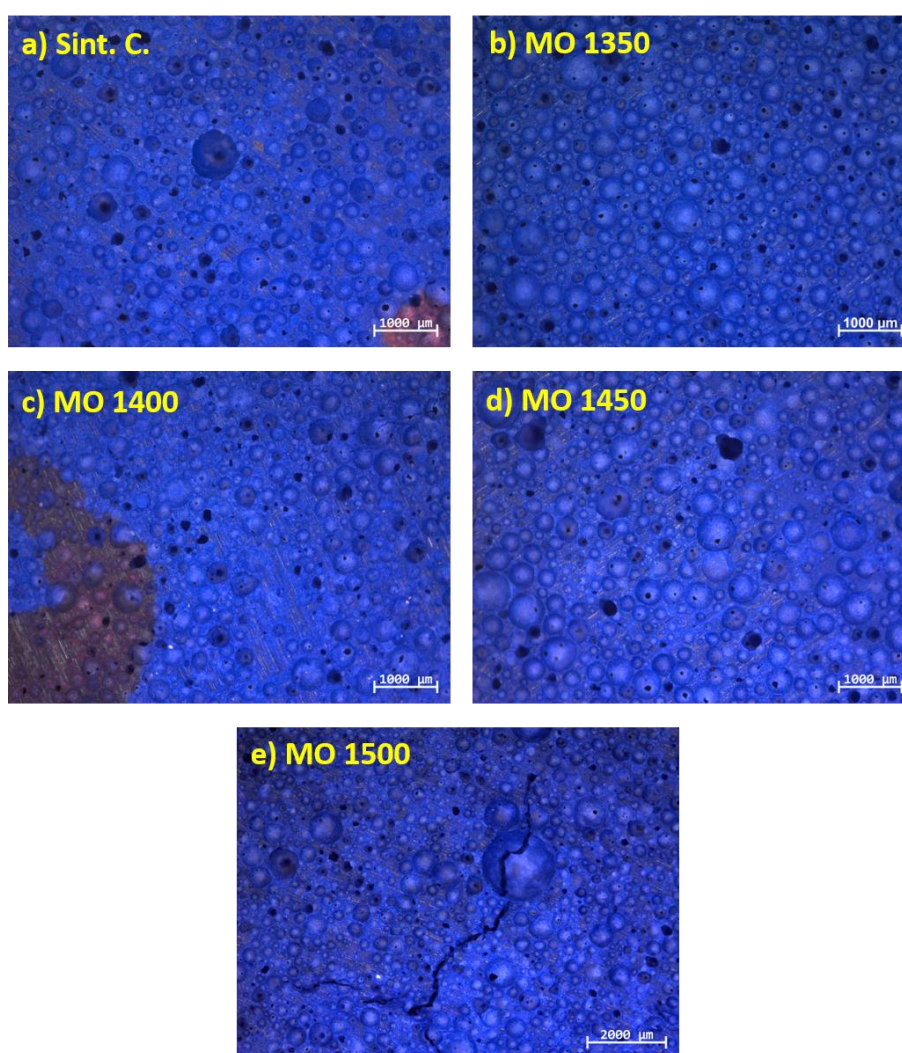


Figura 4.30 – Micrografias ópticas de amostras da composição EES + CACs sinterizadas pelo (a) método convencional (1600 °C / 5 h) ou por (b,c,d,e) micro-ondas ("MO") a (b) 1350 °C, (c) 1400 °C, (d) 1450 °C e (e) 1500 °C.

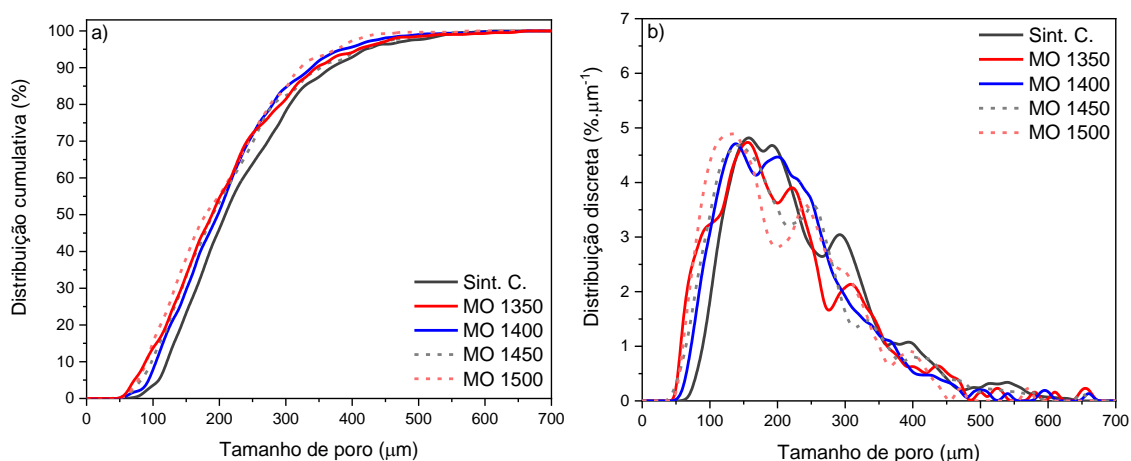


Figura 4.31 – Distribuições (a) cumulativa e (b) discreta de tamanho de poros das amostras macroporosas da composição EES + CACs sinterizadas pelo método convencional a 1600 °C por 5 h ou por micro-ondas em diferentes temperaturas.

Por fim, é possível concluir que a sinterização por micro-ondas é factível para amostras da composição estudada (EES + CACs). Tal processo possibilitou obter amostras com características semelhantes às obtidas no método de sinterização convencional, mas com um tempo muito inferior e com menor gasto de energia. Adicionalmente, o uso de micro-ondas parece ser um caminho para a produção mais eficiente de hexaluminato de cálcio, o qual é obtido de forma bem mais onerosa pelas vias tradicionais.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 Moagem do CAC e seu uso na produção de cerâmicas macroporosas

O uso de gluconato de sódio para a produção de suspensões aquosas estáveis de cimento de aluminato de cálcio permitiu a moagem por via úmida deste ligante, a qual se mostrou mais efetiva do que pela via seca. A condição de moagem úmida por 6 h utilizando 1% de gluconato de sódio se mostrou a mais promissora, visto que a quantidade de gluconato é suficiente para não permitir a pega do cimento neste tempo de moagem, bem como pela observação de que após este período, a moagem já não é mais tão efetiva. O uso de cimento moído em suspensão ( $CAC_{S,M}$ ) levou a uma cinética de solidificação mais acelerada, o que permitiu a consolidação dos corpos macroporosos antes de sofrerem grandes perdas de porosidade por ação de fenômenos de envelhecimento da espuma.

Para as amostras macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis, o uso de cimento moído em suspensão ( $CAC_{S,M}$ ) promoveu uma significativa redução do tamanho dos poros, o que pode ser associado a uma melhor acomodação das partículas deste ligante moído na estrutura da espuma precursora, evitando que esta sofresse alterações topológicas significativas e a consequente desestabilização de bolhas pequenas. Como consequência do menor tamanho dos poros, os valores de resistência mecânica após queima foram ~ 83 % superiores quando comparados aos das amostras com o ligante não moído.

No caso das amostras macroporosas derivadas de espumas estabilizadas por surfactante, não houveram mudanças significativas quando o CAC em suspensão moído ( $CAC_{S,M}$ ) foi utilizado. O uso deste ligante após moagem promoveu apenas uma ligeira redução no tamanho dos maiores poros. Assim, suspeita-se que o processo de espumação direta para estes sistemas (realizado com agitadores mecânicos) atingiu um limite no que diz respeito à redução do tamanho de bolhas.

Um dos principais aspectos observados ao utilizar o CAC<sub>S,M</sub> foi a influência de sua granulometria na morfologia do CA<sub>6</sub> formado *in situ* durante a queima das amostras macroporosas. O refinamento da granulometria do CAC devido a moagem reduziu a razão entre o tamanho médio de partícula dessa fonte de CaO e das partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favorecendo a formação de hibonita com morfologia mais equiaxial. Com isso, ao ser utilizado nas amostras derivadas de espumas estabilizadas por surfactante, o CAC moído em suspensão (CAC<sub>S,M</sub>) reduziu a expansão de queima dessas cerâmicas, gerando uma tendência em direção a uma variação dimensional de queima nula.

Adicionalmente, todas as composições avaliadas apresentaram valores de resistência à compressão próximos aos observados para outros materiais aplicados em isolamento térmico a alta temperatura, além de porosidade total adequada para tal objetivo. O uso do CAC moído trouxe vantagem para as amostras do sistema estabilizado por partículas no que tange ao tamanho médio dos poros, o qual se aproximou um pouco mais da faixa ideal. Além disso, a resistência mecânica após queima destas amostras foi a maior dentre as composições estudadas. No entanto, seus valores de retração de queima ainda permaneceram altos, o que dificulta sua aplicação comercial sem uma queima prévia, a qual implicaria em gastos com energia. Em contrapartida, as amostras estabilizadas por surfactante não apresentam este último problema, tornando sua aplicação mais viável. Apesar disso, o uso de cimento moído não levou a uma redução significativa dos poros destas amostras, ainda muito distante do ideal, mas sua porosidade superior (> 80 %) pode contrabalancear – ao menos em parte – tal inconveniente. Visto que tais composições se mostraram mais promissoras, foi utilizada uma alternativa para tentar reduzir o seu entrave restante (poros muito grandes). Tal artifício se baseou em “colocar os poros menores” nesses sistemas. Para tanto, esferas poliméricas ocas (Expancel) de tamanho controlado foram utilizadas como elementos de sacrifício para gerarem poros menores nesses sistemas estabilizados por surfactante.



## 5.2 Uso de microesferas poliméricas ocas (Expancel) como elemento de sacrifício na produção de cerâmicas macroporosas

O uso isolado de Expancel (Exp. + CAC<sub>P</sub>) para a produção de cerâmicas macroporosas a partir da suspensão base da composição EES + CAC<sub>S</sub> resultou em amostras com resistência mecânica significativamente superior, tanto na condição a verde quanto após queima a 1600 °C / 5 h. No entanto, tal composição acabou exibindo uma porosidade total inferior, a qual, mesmo com poros consideravelmente menores, levou a valores de condutividade térmica próximos aos da composição produzida apenas por espumação direta (EES + CAC<sub>S</sub>).

A introdução de espuma à composição contendo apenas Expancel (Exp. + CAC<sub>P</sub>) revelou-se uma estratégia eficaz para aumentar a porosidade das amostras, culminando na formação da composição EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>. Apesar disso, observou-se que a porosidade final, em grande parte, resultou da decomposição do Expancel, manifestando-se em poros consideravelmente menores quando comparada à composição contendo apenas espuma.

Na composição EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>, a presença do Expancel na suspensão e o conseqüente aumento da viscosidade parecem ter desempenhado um papel crucial na estabilidade da espuma adicionada, resultando em uma redução no tamanho dos maiores poros. Esta observação ressalta a importância do controle preciso dos parâmetros de processamento na obtenção das propriedades desejadas nas cerâmicas macroporosas, destacando a complexa interação entre os diferentes componentes na determinação das características finais das amostras.

Em relação às propriedades finais, a composição que combina Expancel e espuma (EES + Exp. + CAC<sub>S</sub>) apresentou características especialmente promissoras para aplicações como isolantes térmicos. Sua condutividade térmica se destacou como a mais adequada entre as composições analisadas, indicando um potencial significativo para o desempenho térmico desejado.

No entanto, é importante mencionar que, embora o conjunto de propriedades obtidas esteja mais próximo ao ideal para isolantes térmicos em

altas temperaturas, a etapa de queima ainda se mostra dispendiosa. O processo tradicional exige temperaturas elevadas por períodos prolongados, visando garantir a adequada formação da fase desejada ( $CA_6$ ) e sua estabilização dimensional.

Nesse contexto, uma alternativa é a sinterização por meio do uso de micro-ondas, um método que acelera processos difusionais e reacionais, reduzindo tanto o tempo quanto a energia necessários para essa etapa. A fim de avaliar a factibilidade do uso de micro-ondas na sinterização de cerâmicas macroporosas, amostras da composição EES +  $CAC_s$  foram produzidas e submetidas ao aquecimento por meio da aplicação desse tipo de ondas eletromagnéticas. Essa abordagem inovadora busca otimizar o processo, tornando-o mais eficiente e sustentável, contribuindo para avanços significativos na produção de isolantes térmicos de alto desempenho. As conclusões acerca desta etapa do presente estudo estão descritas a seguir.

### **5.3 Sinterização de cerâmicas macroporosas utilizando micro-ondas**

As investigações em torno da sinterização por micro-ondas da composição EES +  $CAC_s$  revelaram resultados promissores, contribuindo significativamente para a compreensão dos efeitos desse método sobre as propriedades das amostras cerâmicas macroporosas. A escolha da composição EES +  $CAC_s$  para avaliação da factibilidade de sinterização por micro-ondas resultou em amostras macroporosas sinterizadas com sucesso, conforme evidenciado pelo aumento significativo da resistência à compressão diametral após tal tratamento térmico.

As tendências de redução da porosidade e aumentos na densidade e retração de queima, observadas para as amostras sinterizadas por micro-ondas à medida que a temperatura desse processo era elevada, indicaram a possível ocorrência de densificação mais intensa nestas amostras e/ou a alteração da morfologia do  $CA_6$  gerado *in situ*. A análise microestrutural das amostras sinterizadas, por sua vez, confirmou ambas as hipóteses.



A observação das micrografias das amostras sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas mais altas (1450 °C e 1500 °C) revelou características distintas em comparação com o método convencional e com as amostras sinterizadas à 1350 °C e 1400 °C. A morfologia dos grãos de hibonita ( $CA_6$ ) formada *in situ* mostrou-se sensível ao aumento da temperatura de sinterização por micro-ondas, evidenciando um processo de densificação acompanhado por uma sutil modificação na morfologia do  $CA_6$ , na qual os grãos inicialmente em formato de agulhas se tornaram mais alargados e com pontas mais arredondadas. Essa observação é crucial para compreender os efeitos da utilização de micro-ondas sobre a microestrutura final das amostras.

Além disso, a comparação entre as amostras sinterizadas por micro-ondas e as sinterizadas de forma convencional enfatiza a eficiência do método de micro-ondas, permitindo a obtenção de características semelhantes em um tempo consideravelmente inferior e com menor consumo de energia. Essa constatação implica em benefícios econômicos e ambientais associados ao uso do método de sinterização por micro-ondas.

Em síntese, os resultados obtidos nesta investigação respaldam a sinterização por micro-ondas como uma abordagem promissora para a produção de cerâmicas macroporosas, oferecendo *insights* valiosos para futuras pesquisas e aplicações práticas nesse campo. Adicionalmente, este estudo mostrou que o uso de micro-ondas também pode ser um caminho para a produção mais eficiente de hibonita, visto que foi possível obter tal fase em tempo muito inferior ao que é observado em um processo convencional, permitindo um menor aporte energético.



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O prosseguimento do estudo aqui apresentado pode seguir conforme os caminhos apresentados abaixo:

- Avaliação de composições que possam dar origem a isolantes cerâmicos macroporosos que possuam as características desejadas para este tipo de material, ou seja, elevada porosidade constituída por poros com tamanho médio próximo à faixa de 0,5 - 3  $\mu\text{m}$ , baixa condutividade térmica e ligeira expansão após a queima. Neste último caso, testar composições que resultem em fases expansivas, como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , é um caminho a ser avaliado;
- Estudar outros meios de otimizar as propriedades dos isolantes térmicos cerâmicos macroporosos, como ajustar o empacotamento de partículas da composição utilizada em sua produção;
- Avaliar o uso de outros tipos de ligantes para a produção deste tipo de isolante;
- Avaliar o uso do Expancel e de outros tipos de agentes porogênicos em diferentes composições que possam ser usadas na produção de isolantes térmicos macroporosos;
- Avaliar a factibilidade de produção de  $\text{CA}_6$  por meio da utilização de micro-ondas;
- Estudar rotas para a produção de isolantes térmicos próprios para a utilização em micro-ondas, garantindo um melhor controle de temperatura e a otimização de procedimentos como o de sinterização;

- Avaliar e/ou desenvolver novas rotas de processamento para a produção de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas, com o objetivo de imprimir maior cisalhamento sobre estes sistemas e garantir uma redução mais efetiva no tamanho das bolhas;
- Estudar a reologia de espumas líquidas contendo partículas cerâmicas com o objetivo de otimizar a quantidade de água necessária para produzi-las e definir tensões de escoamento para diferentes aplicações desses sistemas;
- Estudar a influência da morfologia e do tamanho dos grãos nas propriedades térmicas das cerâmicas, principalmente no que diz respeito à condutividade térmica.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANEEL, **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2008. 236 p. ISBN: 978-85-87491-10-7. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>. Acesso em 06 jan. 2024.
- [2] Scott, R. **INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: Origins and Structure**. Paris: OECD Publications/IEA, 1994. v. 1. 428 p. Disponível em: <https://www.iea.org/about/history/>. Acesso em: 07 jan. 2024.
- [3] EPE. **Atlas da Eficiência Energética do Brasil 2019: Relatório de Indicadores**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2019. 149 p. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/atlas-da-eficiencia-energetica-brasil>. Acesso em: 07 jan. 2024.
- [4] IEA. **Russia's War on Ukraine**. Paris: International Energy Agency, 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/topics/russias-war-on-ukraine>. Acesso em: 7 jan. 2024.
- [5] Emiliozzi, S.; Ferriani, F.; Gazzani, A. **The European energy crisis and the consequences for the global natural gas market**. Centre for Economic Policy Research (CEPR), 2024. Disponível em: <https://cepr.org/voxeu/columns/european-energy-crisis-and-consequences-global-natural-gas-market>. Acesso em: 5 jan. 2024.
- [6] Oliveira, A. **Cenário Energético Internacional: Implicações Para o Brasil**. Editora Brasil Energia: Cenários Petróleo, 2020. Disponível em: <https://cenariospetroleo.editorabrasilenergia.com.br/cenario-energetico-internacional-implicacoes-para-o-brasil/>. Acesso em: 5 dez. 2023.
- [7] Datacenter Dynamics. **KPMG Lista 5 Tendências Globais Para o Setor de Energia e Recursos Naturais**. Espanha: Data Centre Dynamics, 2023. Disponível em: <https://www.datacenterdynamics.com/br/not%C3%ADcias/kpmg-lista-5-tendencias-globais-para-o-setor-de-energia-e-recursos-naturais/>. Acesso em: 5 dez. 2023.

- [8] IEA, **Energy Statistics Data Browser**, (2022). <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20consumption&indicator=TFCSshareBySector>. Acesso em: 4 dez. 2023.
- [9] IEA. **World energy balances 2020: Overview**. Paris: International Energy Agency, 2020. 59 p. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-balances#energy-balances>. Acesso em: 16 set. 2022.
- [10] EPE. **Balço Energético Nacional 2023: Ano base 2022**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2022. 274 p. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2023>. Acesso em: 8 dez. 2023.
- [11] Borges, O.H.; Santos Jr., T.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO macroporous ceramics containing hydrocalumite-like phases. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 5929–5936, 2020.
- [12] Chan, Y.; Kantamaneni, R. **Study on energy efficiency and energy saving potential in industry and on possible policy mechanisms**. London: ICF Consulting Limited, 2015. 461 p. Disponível em: [https://energy.ec.europa.eu/publications/study-energy-efficiency-and-energy-saving-potential-industry-and-possible-policy-mechanisms\\_en](https://energy.ec.europa.eu/publications/study-energy-efficiency-and-energy-saving-potential-industry-and-possible-policy-mechanisms_en). Acesso em: 5 dez. 2023.
- [13] Schierning, G. Bring on the heat. **Nature Energy**, v. 3, n. 2, p. 92–93, 2018.
- [14] 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.
- [15] IUPAC. Macropore in catalysis. In: IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")**. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. Online version (2019-) created by CHALK, S. J. ISBN 0-9678550-9-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

- [16] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.M.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.
- [17] Pelissari, P.I.B.G.B.; Angélico, R.A.; Salvini, V.R.; Vivaldini, D.O.; Pandolfelli, V.C. Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13356–13363, 2017.
- [18] Santos Jr., T.; Pereira, C.I.; Gonçalves, R.; Fernandes, C.H.M.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Amino acid-driven hydrophobization of alumina and production of particle stabilised foams in a broader pH range. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 12, p. 4243–4252, 2020.
- [19] Huo, W.L.; Qi, F.; Zhang, X.Y.; Ma, N.; Gan, K.; Qu, Y.N.; Xu, J.; Yang, J.L. Ultralight alumina ceramic foams with single-grain wall using sodium dodecyl sulfate as long-chain surfactant. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4163–4170, 2016.
- [20] Borges, O.H.; Santos Jr., T.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. CA<sub>6</sub>-based macroporous refractory thermal insulators containing mineralizing agents. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 6141–6148, 2020.
- [21] Li, X.; Yan, L.; Zhang, Y.; Yang, X.; Guo, A.; Du, H.; Hou, F.; Liu, J. Lightweight porous silica ceramics with ultra-low thermal conductivity and enhanced compressive strength. **Ceramics International**, v. 48, n. 7, p. 9788–9796, 2022.
- [22] Huo, W.; Zhang, X.; Chen, Y.; Hu, Z.; Wang, D.; Yang, J. Ultralight and high-strength bulk alumina/zirconia composite ceramic foams through direct foaming method. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, p. 1464–1467, 2019.
- [23] Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Macroporous Ceramics from particle-stabilized wet foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 16–22, 2007.

- [24] Borges, O.H.; Santos Jr., T.; Oliveira, R.R.B.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Macroporous high-temperature insulators physical properties by *in situ*  $CA_6$  formation: Does the calcium source matter? **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 10, p. 3679–3686, 2020.
- [25] Finhana, I.C.; Borges, O.H.; Santos Jr., T.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Direct foaming of  $Al_2O_3$ -based macroporous ceramics containing pre-foamed colloidal alumina, calcite and CAC suspension. **Ceramics International**, v. 47, n. 16, p. 22717–22724, 2021.
- [26] 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.
- [27] Juillerat, F. K.; Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Gauckler, L.J. Self-setting particle-stabilized foams with hierarchical pore structures. **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1468–1470, 2010.
- [28] Santos Jr., T.; Machado, V.V.S.; Borges, O.H.; Salvini, V.R.; Parr, C.; Pandolfelli, V.C. Calcium aluminate cement aqueous suspensions as binders for  $Al_2O_3$ -based particle stabilised foams. **Ceramics International**, v. 47, n. 6, p. 8398–8407, 2021.
- [29] Studart, A.R.; Gonzenbach, U.T.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Processing routes to macroporous ceramics: A review, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.
- [30] Andersson, L.; Jones, A.C.; Knackstedt, M.A.; Bergström, L. Three-dimensional structure analysis by X-ray micro-computed tomography of macroporous alumina templated with expandable microspheres, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 12, p. 2547–2554, 2010.
- [31] Hooshmand, S.; Nordin, J.; Akhtar, F. Porous alumina ceramics by gel casting: Effect of type of sacrificial template on the properties, **International Journal of Ceramic Engineering and Science**, v. 1, n. 2, p. 77–84, 2019.
- [32] Andersson, L.; Bergström, L. Gas-filled microspheres as an expandable sacrificial template for direct casting of complex-shaped macroporous



- ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 15, p. 2815–2821, 2008.
- [33] Biggemann, J.; Stumpf, M.; Fey, T. Porous alumina ceramics with multimodal pore size distributions, **Materials**, v. 14, n. 12, 2021.
- [34] Menezes, R.R.; Souto, P.M.; Kiminami, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 1–10, 2007.
- [35] Laughlin, D.E. Magnetic Transformations and Phase Diagrams, **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 50, p. 2555–2569, 2019.
- [36] Santos Jr., T. **Cerâmicas refratárias macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis estabilizadas com partículas cerâmicas**. 142f. 2020. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.
- [37] Incropera, F.P.; Dewitt, D.P.; Bergman, T.L.; Lavine, A.S. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 644 p.
- [38] Sabol, R. High-Temperature Insulating Wools: Classification (part 1). **Industrial Heating**, 2016. Disponível em: <https://www.industrialheating.com/articles/93085-high-temperature-insulating-wools-classification-part-1>. Acesso em: 17 set. 2022.
- [39] R. Sabol, High-Temperature Insulating Wools: Application (part 2). **Industrial Heating**, 2017. Disponível em <https://www.industrialheating.com/articles/93324-high-temperature-insulating-wools-application-part-2>. Acesso em: 17 set. 2022.
- [40] Schumann, M.; San Miguel, L. Fiber-free ceramic insulation foam for highest temperatures – a new generation of HSE-friendly refractory products with multiple application possibilities. **Refractories Worldforum**, v. 9, n. 2, p. 50–58, 2017.
- [41] Colonetti, V.C. **Cerâmicas celulares obtidas a partir da emulsificação de suspensões de alumina com óleo de soja/colágeno e gordura vegetal/colágeno**. 2017. 79f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

- [42] Salvo, L.; Martin, G.; Suard, M.; Marmottant, A.; Dendievel, R.; Blandin, J.J. Processing and structures of solids foams. **Comptes Rendus Physique**, v. 15, n. 8–9, p. 662–673, 2014.
- [43] Eom, J.H.; Kim, Y.W.; Raju, S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, n. 3, p. 220–242, 2013.
- [44] Drenckhan, W.; Saint-Jalmes, A. The science of foaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 228–259, 2015.
- [45] Perrin, A.; Perente, A. **Foaming Device**. Applicant: NESTEC S.A. US no. 0110372 A1. PCT Date: 15 Jun. 2016. Pub. Date: 26 Apr. 2018. United States, 2018.
- [46] Walstra, P.; Smulders, I. Making emulsions and foams: An overview. In: **Food Colloids**. Elsevier, 2004. p. 367–381. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9781845698263.6.367>.
- [47] Huo, W.L.; Zhang, X.Y.; Chen, Y.G.; Lu, Y.J.; Liu, W.T.; Xi, X.Q.; Wang, Y.L.; Xu, J.; Yang, J.L.; Gauckler, L. Highly porous zirconia ceramic foams with low thermal conductivity from particle-stabilized foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 11, p. 3512–3515, 2016.
- [48] Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Ultrastable Particle-Stabilized Foams. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 21, p. 3526–3530, 2006.
- [49] Rio, E.; Drenckhan, W.; Salonen, A.; Langevin, D. Unusually stable liquid foams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 205, p. 74–86, 2014.
- [50] Binks, B.P. Colloidal particles at a range of fluid–fluid interfaces. **Langmuir**, v. 33, n. 28, p. 6947–6963, 2017.
- [51] Wang, J.; Nguyen, A.V.; Farrokhpay, S. A critical review of the growth, drainage and collapse of foams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 55–70, 2016.

- [52] Fameau, A.L.; Salonen, A. Effect of particles and aggregated structures on the foam stability and aging. **Comptes Rendus Physique**, v. 15, n. 8–9, p. 748–760, 2014.
- [53] Zhang, L.; Tian, L.; Du, H.; Rouzière, S.; Wang, N.; Salonen, A. Foams stabilized by surfactant precipitates: Criteria for ultrastability. **Langmuir**, v. 33, n. 29, p. 7305–7311, 2017.
- [54] Haffner, B.; Khidas, Y.; Pitois, O. The drainage of foamy granular suspensions, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 458, p. 200–208, 2015.
- [55] Parr, C.; Auvray, J.M.; Szepizdyn, M.; Wöhrmeyer, C.; Zetterstrom, C. A review of bond systems for monolithic castable refractories. **Refractories Worldforum**, v. 7, n. 2, p. 63-72, 2015.
- [56] Finhana, I.C.; Machado, V.V.S.; Santos Jr., T.; Borges, O.H.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Direct foaming of macroporous ceramics containing colloidal alumina. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 15237–15244, 2021.
- [57] Santos Jr., T.; Pereira, C.I.; Gonçalves, R.; Salvini, V.R.; Zetterström, C.; Wöhrmeyer, C.; Parr, C.; Pandolfelli, V.C. Gluconate action in the hydration of calcium aluminate cements: Theoretical study, processing of aqueous suspensions and hydration reactivation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 8, p. 2748–2759, 2019.
- [58] Lee, W.E.; Vieira, W.; Zhang, S.; Ahari, K.G.; Sarpoolaky, H.; Parr, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.
- [59] Li, Y.; Xiang, R.; Xu, N.; Wang, Q.; Li, S.; Wu, M.; Yang, C. Fabrication of calcium hexaluminate-based porous ceramic with microsilica addition. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 15, n. 4, p. 1054–1059, 2018.
- [60] Zhao, F.; Ge, T.; Zhang, L.; Xu, E.; Gao, J.; Liu, X. A novel method for the fabrication of porous calcium hexaluminate (CA<sub>6</sub>) ceramics using pre-fired CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets as calcia source. **Ceramics International**, v. 46, n. 4, p. 4762–4770, 2020.

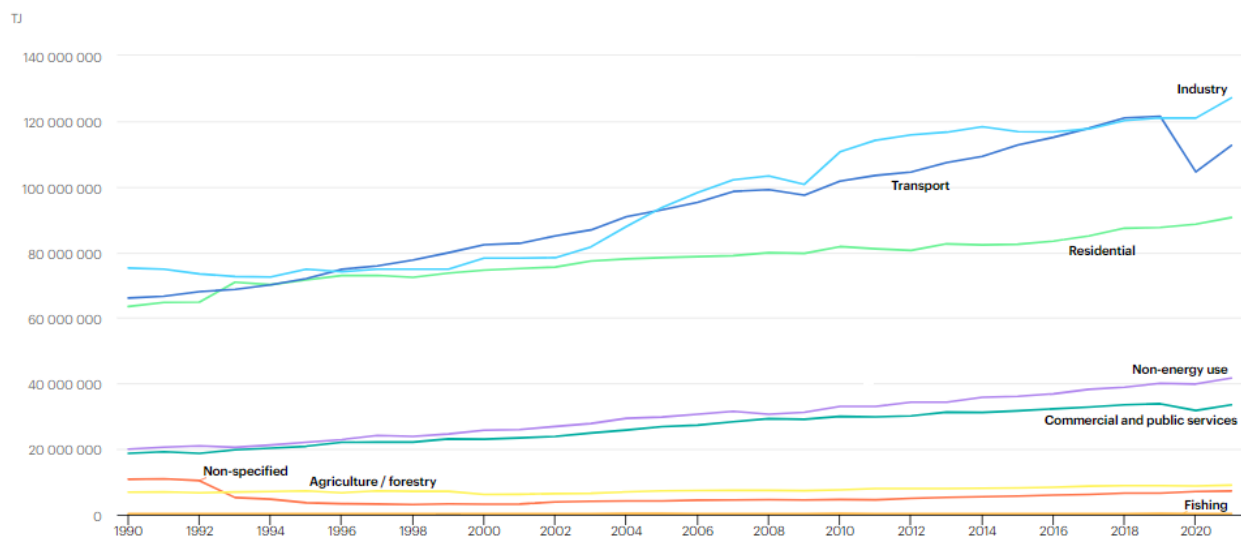
- [61] Salomão, R.; Ferreira, V.L.; de Oliveira, I.R.; Souza, A.D.V.; Correr, W.R. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate ( $CA_6$ ) ceramics formed *in situ* from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4225–4235, dez. 2016.
- [62] Borges, O.H. **Formação de hexaluminato de cálcio *in situ* em refratários macroporosos: caminhos para o desenvolvimento de isolantes térmicos mais eficientes e ecológicos**. 91 f. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.
- [63] Domínguez, C.; Chevalier, J.; Torrecillas, R.; Fantozzi, G. Microstructure development in calcium hexaluminate, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 3, p. 381–387, 2001.
- [64] Uehara, J.L.H.S. **Porogênese em hexaluminato de cálcio ( $CaAl_{12}O_{19}$ ): processamento, microestrutura e propriedades termomecânicas**. 56 f. 2019. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.
- [65] Luz, A.P.; Consoni, L.B.; Pagliosa, C.; Aneziris, C.G.; Pandolfelli, V.C. Sintering effect of calcium carbonate in high-alumina refractory castables. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10486–10497, 2018.
- [66] Lin, P.W.; Shen, P. Onset sintering-coarsening-coalescence kinetics of calcite powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15–16, p. 3265–3272, 2013.
- [67] Tyowua, A.T.; Binks, B.P. Growing a particle-stabilized aqueous foam, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 561, p. 127–135, 2020.
- [68] Callister Jr., W.D.; Rethwisch, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 820 p.
- [69] Si, Y.; Fan, S.; Wang, H.; Xia, M.; Li, L.; Liu, G.; Li, H.; Zhang, R.; Fan, B.; Chen, Y. Preparation of lightweight corundum-mullite thermal insulation materials by microwave sintering. **Processing and Application of Ceramics**, v. 15, n. 2, p. 170–178, 2021.

- [70] Salvini, V.R.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. High temperature  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CA}_6$  insulating foamed ceramics: processing and properties. **INTERCERAM - Refractories Manual**, v. 59, n. 6, p. 335–339, 2012.
- [71] Salvini, V.R.; Rodrigues, J.A.; Neto, W.T.; Pandolfelli, V.C. Designing insulating ceramic foams for high temperature furnace lining. **Refractories Worldforum**, v. 9, n. 2, p. 1–10, 2017.
- [72] Salvini, V.R.; Lasso, P.R.O.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Nontoxic processing of reliable macro-porous ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 13, n. 3, p. 522–531, 2016.
- [73] ASTM. **ASTM C597-16: Standard test method for pulse velocity through concrete**. West Conshohocken: ASTM International, 2016. 4 p.
- [74] Sayers, C.M.; Dahlin, A.; Propagation of ultrasound through hydrating cement pastes at early times. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 1, p. 12–21, 1993.
- [75] Karaiskos, G.; Deraemaeker, A.; Aggelis, D.G.; van Hemelrijck, D. Monitoring of concrete structures using the ultrasonic pulse velocity method. **Smart Materials and Structures**, v. 24, n. 11, p. 113001, 2015.
- [76] ASTM. **ASTM C133-97(2021): Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories**. West Conshohocken: ASTM International, 2021. 6 p.
- [77] ASTM. **ASTM C1113 / C1113-09(2019): Standard test method for thermal conductivity of refractories by hot wire (Platinum Resistance Thermometer Technique)**. West Conshohocken: ASTM International, 2019. 6 p.
- [78] Gu, W.; Zhu, L.; Shang, X.; Ding, D.; Liu, L.; Chen, L.; Ye, G. Effect of particle size of calcium aluminate cement on volumetric stability and thermal shock resistance of CAC-bonded castables, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 637–641, 2019.
- [79] Deshmukh, G.; Birwal, P.; Datir, R.; Patel, S. Thermal insulation materials: A tool for energy conservation, **Journal of Food Processing and Technology**, v. 8, n. 4, p 1–4, 2017.

- [80] Wang, F.; Li, X.; Chen, P.; Kale, G.M.; Zhu, B. The adjustment of CA<sub>6</sub> morphology and its effect on the thermo-mechanical properties of high temperature composites, **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 126, n. 12, p. 977–983, 2018.
- [81] Bergeron, V.; Walstra, P. 7 - Foams, in: **Fundamentals of Interface and Colloid Science**, v. 5, pp. 7.1-7.38, 2005.
- [82] Cantat, I.; Cohen-Addad, S.; Elias, F.; Graner, F.; Höhler, R.; Pitois, O.; Rouyer, F.; Saint-Jalmes, A.; Flatman, R. **Foams: Structure and Dynamics**, 1. ed. New York: Oxford University Press, 2013. 265 p.
- [83] Cintra, G.B.; Braulio, M.A.L.; Bittencourt, L.R.M.; Pandolfelli, V.C. Teor de cimento e seus efeitos sobre a resistência ao choque térmico de concretos espinelizados *in-situ*, **Cerâmica**, v. 54, n. 332, p. 427–434, 2008.

## ANEXO A

Total final consumption (TFC) by sector, World 1990-2021



IEA. All rights reserved.

● Industry ● Transport ● Residential ● Commercial and public services ● Agriculture / forestry ● Fishing ● Non-specified ● Non-energy use

Anexo A – Consumo final total global de energia por setor entre os anos de 1990 e 2021. Retirado de [8].