

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

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE OPACIFICANTES NA
MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS REFRAATÁRIAS MACROPOROSAS**

Príscylla Ferreira dos Santos

São Carlos- SP
2023

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

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE OPACIFICANTES NA
MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS REFRAATÁRIAS MACROPOROSAS**

Príscylla Ferreira dos Santos

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

Orientador: Dr. Dereck Nills Ferreira Muche

Coorientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CAPES, Processo: 88887.511893/2020-00

São Carlos-SP
2023

DEDICATÓRIA

Dedico essa conquista aos meus pais, meu irmão, meu cunhado,
minha avó e in memoriam ao meu avô.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharela em Engenharia de Materiais pela UFS- Universidade Federal de
Sergipe (2020).



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 da candidata Priscylla Ferreira dos Santos, realizada em 29/05/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche (UFSCar)

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek (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

Incrível como o conhecimento consegue mostrar novos horizontes. E pensando nisso sou imensamente grata à Deus por sempre estar comigo em todos os momentos, sejam eles bons ou não tão bons. Mesmo assim, sou grata pois são nos momentos mais difíceis que consigo um maior crescimento e consigo cada vez mais valorizar que se encontra ao meu lado. Assim destino meus agradecimentos:

Aos meus familiares por total dedicação, amor incondicional, amparo e inspiração, em especial à minha mãe Sônia, meu pai José, meu irmão Brunno, meu avô Manoel e minha avó Aparecida. Sem vocês eu não teria conseguido;

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, por toda dedicação, orientação, conselho, e principalmente por me fornecer tanto conhecimento, apoio, por sempre estar disposto a me auxiliar e ter acreditado em mim;

Ao Prof. Dr. Dereck Nills, por ter me auxiliando em diversas discussões na orientação desta dissertação;

À Prof. Dra. Vânia Regina Salvini, por sempre ter me acolhido, aconselhado, partilhado diversos momentos e por tamanha generosidade;

Aos amigos do GEMM, Ícaro, Murilo, Otávio pelos momentos de descontração e os momentos de questionamento, eles foram essenciais;

Ao Thiago Augusto, por todo carinho, companheirismo, disposição, incentivo e parceria, um grande amigo que o GEMM me proporcionou conhecer.

Aos meus amigos Júlia Seixas, Rafael Santana, Lucas Fontes, José Mayco Menezes, Chrystiana Santos, Raynando Onofre, Michel Santos, Emerson Monteiro, que mesmo distante fisicamente, sempre se fizeram presente.

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

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.511893/2020-00.

RESUMO

Os materiais cerâmicos refratários utilizados em isolamento térmico podem ser classificados em três grandes grupos: tijolos e concretos isolantes, refratários à base de fibras e cerâmicas macroporosas. Tais cerâmicas macroporosas, comumente apresentam alta porosidade, permeabilidade controlada, alta estabilidade química e dimensional em altas temperaturas, baixa densidade, e tem despertado interesse tecnológico. Geralmente são adicionadas as cerâmicas refratárias macroporosas agentes opacificadores (e.g. SiC, TiO₂, ZrSiO₄) sendo essa adição à matriz cerâmica com o intuito de aumentar a absorção de radiação infravermelho e reduzir a condutividade térmica visando a redução da transferência de calor por radiação e a condutividade térmica total em altas temperaturas. Contudo, a introdução destes aditivos pode gerar efeitos secundários às propriedades do material. Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo obter um melhor entendimento sobre a fabricação de cerâmicas macroporosas pela rota de processamento de espumação direta, bem como avaliar as propriedades de cerâmicas macroporosas a base de alumina quanto a adição dos agentes opacificantes ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ e a combinação entre eles, sendo o ZnO-TiO₂ (equimolares) em concentrações de até 2,8 mol%. Para isto, as diferentes composições foram caracterizadas quanto a sua variação linear pós-queima, porosidade total, resistência mecânica, densidade aparente, composição mineralógica quantitativa, refratariedade sob carga e análise microestrutural a partir do microscópio eletrônico de varredura.

Palavras-chave: Cerâmica refratária; Macroporosos; Opacificantes.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE EFFECT OF THE ADDITION OF OPACIFIERS ON THE MICROSTRUCTURE OF MACROPOROUS REFRACTORY CERAMICS

The refractory ceramic materials used in thermal insulation can be classified into three large groups: insulating bricks and concrete, fiber-based refractories and macroporous ceramics. Such macroporous ceramics, commonly present high porosity, controlled permeability, high chemical and dimensional stability at high temperatures, low density, and have aroused technological interest. Opacifying agents (e.g. SiC, TiO₂, ZrSiO₄) are usually added to macroporous refractory ceramics with the aim of increasing the absorption of infrared radiation and reducing the thermal conductivity in order to reduce the heat transfer by radiation and the conductivity total thermal at high temperatures. However, the introduction of these additives can generate side effects to the material properties. Thus, the present work aimed to obtain a better understanding of the manufacture of macroporous ceramics by the direct foaming processing route, as well as to evaluate the properties of macroporous ceramics based on alumina regarding the addition of opacifying agents ZnO, TiO₂, Nb₂O₅ and the combination between them, being ZnO-TiO₂ (equimolar) in concentrations of up to 2.8 mol%. For this, the different compositions were characterized according to their post-burning linear variation, total porosity, mechanical resistance, apparent density, quantitative mineralogical composition, refractoriness under load and microstructural analysis from the scanning electron microscope.

Keywords: Refractory Ceramics; Macroporous; Opacifiers.

PUBLICAÇÕES

- SANTOS, P. F.; FINHANA, I. C.; ROCHA, R. M.; BORGES O. H.; MUCHE, D. N. F.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C.; Uso de agentes opacificantes em cerâmicas refratárias macroporosas para aplicação em altas temperaturas. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICAS**, Águas de Lindóia-SP. Junho, 2022.

- FINHANA, I. C.; SANTOS, P. F.; BORGES O. H.; MUCHE, D. N. F.; PANDOLFELLI, V. C.; Wet-ground calcium aluminate cement as a binder for macroporous refractories derived from alumina-stabilised foams. **In: ASSOCIAÇÃO LATINO-AMERICANA DOS FABRICANTES DE REFRAATÓRIOS- ALAFAR**. Anais. Foz do Iguaçu, Novembro, 2022.

- FINHANA, I. C.; SANTOS, P. F.; BORGES O. H.; MUCHE, D. N. F.; PANDOLFELLI, V. C.; Wet-ground calcium aluminate cement as a binder for directly – foamed high - temperature macroporous ceramics. **Ceramics International**. Vol 49, Edição 15, 1 de Augusto 2023, pag 26057-26068.

SUMÁRIO

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1 Mecanismos de troca térmica: conceitos fundamentais	7
3.2 Espumas líquidas	19
3.3 Cerâmicas refratárias	22
3.4 Processos de fabricação para cerâmicas macroporosas	24
3.4.1 Processo de fabricação: Réplica	25
3.4.2 Processo de fabricação: Molde sacrificial	26
3.4.3 Processo de fabricação: Espumação direta	27
3.5 Uso de opacificantes	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Composição das espumas	41
4.2 Processamento das amostras.....	43
4.2.1 Suspensão Aquosa de Cimento de Aluminato de Cálcio (CACs)	45
4.2.2 Cura	46
4.2.3 Secagem	46
4.2.4 Sinterização	46
4.3 Caracterização das propriedades das amostras	47
4.3.1 Simulações termodinâmicas	47
4.3.2 Porosidade total à verde e após a queima	48

4.3.3 Porosidade fechada e aparente	49
4.3.4 Retração linear da queima	49
4.3.5 Resistência mecânica	50
4.3.6 Refratariedade sob carga	50
4.3.7 Distribuição e frequência do tamanho de poros	51
4.3.8 Difração de raio X	52
4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
6 CONCLUSÕES	79
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	81
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1- Características dos processos de fabricação disponíveis para cerâmicas macroporosas. [37]	29
Tabela 3.2- Temperatura máxima de trabalho de alguns materiais opacificadores. [15]	34
Tabela 4.1- Composição base de todas as formulações	42
Tabela 4.2- Quantidades e diferentes opacificantes utilizados	43
Tabela 4.3- Composição da solução aquosa do cimento de aluminato de cálcio	45
Tabela 5.1- Valores de $T_{0.5}$ obtidos por análise de refratariedade sob carga das formulações contendo Nb_2O_5 , TiO_2 , ZnO , $ZnO-TiO_2$ e da composição base	77

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 3.1- Transferência linear de calor através de uma placa condutora de área da face A e espessura Δx , quando as faces opostas estão em temperaturas distintas, T_H e T_C [12]	8
Figura 3.2- Gráfico ilustrativo esquemático de k_{cond} , k_{conv} , k_{rad} e k_{ef} em função da temperatura. [14]	9
Figura 3.3- Variação da condutividade térmica do monocristal de alumina em função da temperatura. [16]	11
Figura 3.4- Espectro eletromagnético. [21]	16
Figura 3.5- Potência emissiva de um corpo em função do comprimento de onda em diferentes temperaturas, considerando vácuo como o meio incidente. [17]	17
Figura 3.6- Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para materiais cerâmicos. [21]	17
Figura 3.7- Espuma líquida em repouso sobre sua solução precursora. [17]	20
Figura 3.8- Modelo polimérico (à esquerda) e espumas cerâmicas produzidas pelo método da réplica, utilizando modelo semelhante ao ilustrado. [17]	25
Figura 3.9- Ilustração do método do molde sacrificial. [22]	27
Figura 3.10- Ilustração do método do molde sacrificial. [22]	28
Figura 3.11- Coeficiente de extinção espectral de vários materiais cerâmicos opacificadores, adicionados à sílica pirolisada, medido à temperatura ambiente. [15]	33
Figura 3.12- Coeficiente de extinção espectral para 25%p de SiC adicionado em sílica pirolisada em função do tamanho de partícula, na faixa 0,9-4,3 μm , medido à temperatura ambiente. [15]	34
Figura 3.13- Diagrama esquemático da interação da radiação térmica na microestrutura dos compósitos, onde (λ_s) é a condutividade térmica sólida, (λ_g) é a condutividade térmica gasosa e (λ_r) a condutividade térmica radiativa. [42]	35
Figura 4.1- Representação da estrutura química da 1,2-Benzisotiazol-3(2H)-one	42
Figura 4.2- Foto da hélice dispersora <i>propeller</i> (à esquerda da imagem) e da hélice incorporadora de ar tipo <i>fouet</i> (à direita da imagem)	44
Figura 4.3- Curva de queima para as espumas cerâmicas	47
Figura 4.4- Representação de um equipamento RUL/CIC 421 fabricado pela empresa Netzsch	51

Figura 5.1- (a) Diagrama de fases do CA_6-TiO_2 ; (b) Simulação da formação de CA_6 com a inserção de TiO_2 ; (c) Diagrama de fases CA_6-ZnO e (d) Simulação da formação de CA_6 com a inserção de TiO_2	56
Figura 5.2- Simulação da formação de CA_6 com a adição de diferentes teores de TiO_2 na composição que já continha ZnO : (a) Teor de 0,3%; (b) Teor de 0,6% e (c) Teor de 1,4%	58
Figura 5.3- Diagrama de fases (a) $Al_2O_3-Nb_2O_5$ e (b) $CaO-Nb_2O_5$. [50, 58]	59
Figura 5.4- Densidade aparente a verde, densidade após a queima e retração linear de queima para amostras de referência, amostras contendo (a) ZnO e TiO_2 e (b) respectiva mistura $ZnO-TiO_2$	60
Figura 5.5- Retração linear de queima e densidade aparente das espumas cerâmicas, onde CL é a representação para Cimento Líquido (e indica que a amostra não recebeu opacificante); CL+ Nb_2O_5 em diferentes teores, variando de 0,1% a 2,8%	62
Figura 5.6- Difrátogramas de Raio X das espumas cerâmicas após tratamento térmico à (a) 1300 °C por 5 h e (b) 1500°C por 5 h	64
Figura 5.7- Microestrutura de espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de queimadas a 1600 °C por 5h analisadas com o microscópio eletrônico de varredura: (a-b) CL base; (c-d) CL+0,1% Nb_2O_5 ; (e-f) CL +0,3%; (g-h) CL+2,8% Nb_2O_5	66
Figura 5.8- Micrografias das espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de óxido de zinco queimadas a 1600 °C por 5h: a) 0,6% TiO_2 ; b) 1,2% TiO_2 ; c) 2,8% TiO_2 ; (d) distribuição do tamanho de poros	68
Figura 5.9- Micrografias das espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de óxido de zinco queimadas a 1600 °C por 5h: a) 0,6% ZnO ; b) 1,2% ZnO ; c) 2,8% ZnO ; (d) distribuição do tamanho de poros	69
Figura 5.10- Micrografias das espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de óxido de zinco queimadas a 1600 °C por 5h: a) 0,1% Nb_2O_5 ; b) 0,3% Nb_2O_5 ; c) 0,6% Nb_2O_5 ; (d) 1,2% Nb_2O_5 ; (e) 2,8% Nb_2O_5 ; (f) distribuição do tamanho de poros	72
Figura 5.11- Micrografias das espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de óxido de zinco queimadas a 1600 °C por 5h: a) 0,6% $ZnO-TiO_2$; b) 1,2% $ZnO-TiO_2$; c) 2,8% $ZnO-TiO_2$; (d) distribuição do tamanho de poros	73
Figura 5.12- Resistência mecânica e porosidade total das espumas cerâmicas (a-b) CL + ZnO e CL + TiO_2 ; (c-d) CL + $ZnO-TiO_2$; (e-f) CL + Nb_2O_5	75
Figura 5.13- Refratariedade sob carga das espumas cerâmicas contendo Nb_2O_5 , TiO_2 , ZnO , $ZnO-TiO_2$ como agente opacificante / mineralizador e da composição base (sem nenhum agente)	76

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da civilização humana, os materiais cerâmicos sempre estiveram intimamente relacionados ao desenvolvimento socioeconômico. A tecnologia de fabricação e uso de cerâmicas é uma das mais antigas, com cerca de 24.000 anos e, ao mesmo tempo, se mantém um campo moderno com desenvolvimento dinâmico e diverso. As aplicações cada vez maiores dos materiais cerâmicos em diferentes áreas, como na indústria aeroespacial, também os tornaram de extrema importância estratégica. Os materiais cerâmicos na forma de cimento, vidros, esmaltes, porcelanas, argila, etc. respondem às necessidades humanas fundamentais em muitos aspectos. Entre as diferentes classes de cerâmicas, os refratários são os materiais que podem suportar altas temperaturas mantendo suas propriedades funcionais. Em outras palavras, as cerâmicas refratárias são materiais altamente resistentes ao calor, projetadas para suportar as condições extremas exigidas por diversos processos industriais, como na siderurgia. [1]

Resistentes ao dano por choque térmico e outros fenômenos físicos relacionados à energia térmica, as cerâmicas refratárias além de suportar cargas e variações de temperatura, resistem ao desgaste das forças de atrito e corrosão por agentes químicos. Esses fenômenos podem ocorrer de modo simultâneo em um ambiente com diferentes pressões parciais de oxigênio em altas temperaturas. Sendo assim, muitos costumam mencionar que os refratários atuam como a "espinha dorsal da indústria" pois são essencialmente necessários para apoiar a produção de todas as commodities fabricadas em altas temperaturas, como ferro, aço, alumínio, cobre, cimento, vidro, produtos químicos e petroquímicos, matérias-primas cerâmicas, etc. [1, 2]

As cerâmicas refratárias englobam as cerâmicas técnicas,

cerâmicas térmicas, cerâmicas de alta temperatura (HTCs) e cerâmicas de ultra-alta temperatura (UHTCs), sendo que esta última pode suportar temperaturas superiores a 2.000°C. As aplicações para cerâmicas refratárias incluem o crescimento de cristais de semicondutores, metalurgia e produção de aço, fabricação de vidro, componentes aeroespaciais e automotivos, revestimentos cerâmicos de proteção e ferramentas industriais, reatores nucleares. [2]

A presença de porosidade é comum nos materiais cerâmicos produzidos por sinterização de pós, porém, embora prejudicial em alguns aspectos, a porosidade é desejada em refratários que são utilizados em altas temperaturas com o intuito de obter um isolamento térmico, pois os poros são preenchidos com ar estático, que é altamente isolante, resultando em um material que auxilia no aumento da eficiência térmica quando aplicado nesses processos. Muitos materiais isolantes térmicos que estão disponíveis no mercado reduzem os custos de energia em até 60%. [1, 3 - 5]

A classificação de material poroso, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), compreende três faixas de tamanhos de poro: microporoso (<2 nm), mesoporoso (2-50 nm), macroporoso (> 50 nm). Materiais cerâmicos macroporosos são conhecidos por possuírem alta permeabilidade à gases, alta superfície específica e boas características de isolamento térmico, devido à sua alta porosidade e poros superficiais bem desenvolvidos, podendo também apresentar, a depender da composição, alta refratariedade e resistência química. Graças à sua condutividade térmica equivalente (principalmente em elevada temperatura) e baixa toxicidade – ou até mesmo a atoxicidade, a depender de sua rota de processamento utilizada) quando comparados aos isolantes fibrosos (que são tóxicas quando inaladas), os isolantes refratários macroporosos vem despertando grande interesse industrial nos últimos anos. Contudo, diversos desafios ainda necessitam serem

suplantados para possibilitar sua ampla aplicação. [3, 4, 6, 7]

Os fenômenos de transporte de calor em meios porosos têm sido investigados há mais de 100 anos para aplicações em materiais. Recentemente, mais interesse têm se concentrado em processos de transferência de energia térmica, onde a condutividade térmica efetiva é um dos parâmetros mais importantes que caracterizam as propriedades de transporte de energia em meios porosos e tem sido estudada extensivamente usando abordagens teóricas e experimentais. Como é bem conhecido, a condutividade térmica de meios porosos depende não apenas da propriedade térmica e da fração de volume de cada componente constituído, mas também das microestruturas. [8]

A alta porosidade é crucial para materiais de isolamento térmico. Com alta porosidade (às vezes tão alta quanto em aerogéis), a contribuição de condução sólida também pode ser muito pequena. Assim, o transporte térmico radiativo muitas vezes se torna a principal contribuição para a condutividade térmica geral, que está na faixa de 2 – 5 $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$ para os materiais com melhor desempenho a temperatura de 300K e ainda mais relevante em temperaturas elevadas. Sílica e alumina são materiais comumente utilizados na matriz sendo que quase todos não são bons absorvedores de radiação infravermelho e, portanto, transmitem prontamente a radiação térmica. Sendo assim, opacificantes (dopantes), por vezes são adicionados à matriz cerâmica para aumentar a absorção de radiação infravermelho e reduzir a condutividade térmica. [9]

Considerando estes aspectos, esse trabalho visa um melhor entendimento sobre a fabricação de cerâmicas macroporosas pela rota de processamento de espumação direta, que viabilizem a utilização de agentes opacificantes proporcionando benefícios em tais materiais. Busca-se também a utilização de materiais que auxiliem na formação de hibonita, que é uma fase mineralógica do hexaluminato de cálcio

($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), durante a sinterização visando um contrabalanceamento da retração de queima de um isolante macroporoso a base de alumina. Com relação a contribuição dos opacificantes para o desenvolvimento destes materiais, existem vários aspectos que ainda necessitam de estudos. Assim sendo, tem-se a expectativa de que um melhor entendimento destes auxilie indústrias energointensivas, ou seja, indústrias que demandam grande quantidade de energia, a ampliarem sua eficiência energética, reduzindo impactos ambientais e custos de produção.

2 OBJETIVOS

Avaliar o efeito do uso de opacificantes em cerâmicas refratárias macroporosas produzidas via espumação direta:

- Por meio das simulações térmicas computacionais observar a formação da hibonita mediante a inserção de opacificantes;
- Avaliar experimentalmente o efeito mineralizante de distintos opacificantes (0,6%; 1,2% e 2,8% de ZnO, TiO₂, ZnO-TiO₂ e Nb₂O₅) na formação de hibonita a partir da alumina e carbonato de cálcio através das caracterizações microestruturais e de propriedades;
- Comparar o processamento via espumação direta com os dados existentes na literatura;
- Frente aos resultados observados na simulação e alcançados nos experimentos, escolher a composição que apresenta um melhor conjunto de propriedades e testá-las quanto a combinação dos aditivos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mecanismos de troca térmica: conceitos fundamentais

Considerando o isolamento térmico em elevadas temperaturas, diferentes materiais refratários atualmente podem ser utilizados para redução das perdas de calor. Entretanto, estes materiais apresentam como principal desvantagem a perda de eficiência no isolamento térmico com o avanço do tempo, além de não apresentarem microestruturas otimizadas para o bloqueio da transferência de calor. Assim sendo, se faz necessário uma breve explanação sobre os mecanismos de troca térmica para que facilite o entendimento a posteriori.

Sempre que existe uma diferença de temperatura entre dois locais distintos, a energia, na forma de calor, é transportada da região mais quente para a mais fria, sendo esse transporte de calor muito importante em diversos problemas técnicos. Em muitos casos, tenta-se maximizar o transporte de calor - como, por exemplo, para sistemas de resfriamento - porém em outros, deseja-se minimizá-lo, como para dispositivos de isolamento térmico. Existem essencialmente três mecanismos de transporte de calor: convecção, condução e radiação térmica. [10,11]

Na condução de calor, a energia térmica é transmitida por troca microscópica e quantizada de energia entre átomos vizinhos. Já na convecção, os elementos fluidos se movem para partes mais quentes ou mais frias do sistema trocando energia com a nova vizinhança. Já na transferência radiativa, a radiação eletromagnética é absorvida ou emitida pela matéria dentro do sistema. [11]

No estado estacionário, a taxa de transferência de calor depende da natureza do material e das diferenças de temperatura, sendo expressa pela lei de Fourier, como mostrado na Equação 3.1 [12]:

$$Q = -k_{ef}A \frac{dT}{dx} \quad (3.1)$$

onde Q é a taxa de transferência de calor na direção x (W); A é a área normal à direção do fluxo de calor (m^2); $\frac{dT}{dx}$ é o gradiente de temperatura na direção x (K/m); e k_{ef} é a condutividade térmica efetiva (W/m.K). Conforme mostra a Figura 3.1, considerando o fluxo de calor ao longo do eixo x entre as faces de uma placa de um material de espessura Δx e área da face A , supondo que as faces opostas sejam mantidas em diferentes temperaturas T_H e T_C , onde $T_H > T_C$, a diferença de temperatura $T_H - T_C = \Delta T$ é o que dá origem ao fluxo de calor. Sabendo que T_H possui uma temperatura superior a T_C , o fluxo de calor segue na direção de T_C , de acordo com a figura. [13]

O sinal negativo na Equação 3.1 indica que o calor flui de regiões de temperatura mais alta para mais baixa, e não o contrário, respeitando a segunda lei da termodinâmica. [12]

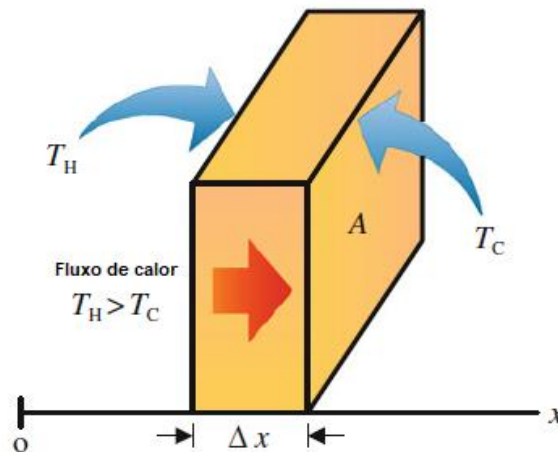


Figura 3.1- Transferência linear de calor através de uma placa condutora de área da face A e espessura Δx , quando as faces opostas estão em temperaturas distintas, T_H e T_C . [12]

A transmissão de energia térmica compreende mecanismos de condução, convecção e radiação. Portanto, a condutividade térmica geral do material, referida como efetiva (k_{ef}), pode ser apresentada como na Equação 3.2:

$$k_{ef} = k_{cond} + k_{conv} + k_{rad} \quad (3.2)$$

onde, k_{cond} , k_{conv} , k_{rad} são, respectivamente, as componentes de condução, convecção e radiação da condutividade térmica efetiva. A Figura 3.2 exibe um gráfico esquemático considerando o papel de cada mecanismo na Equação 3.2 para um material cerâmico genérico. [14]

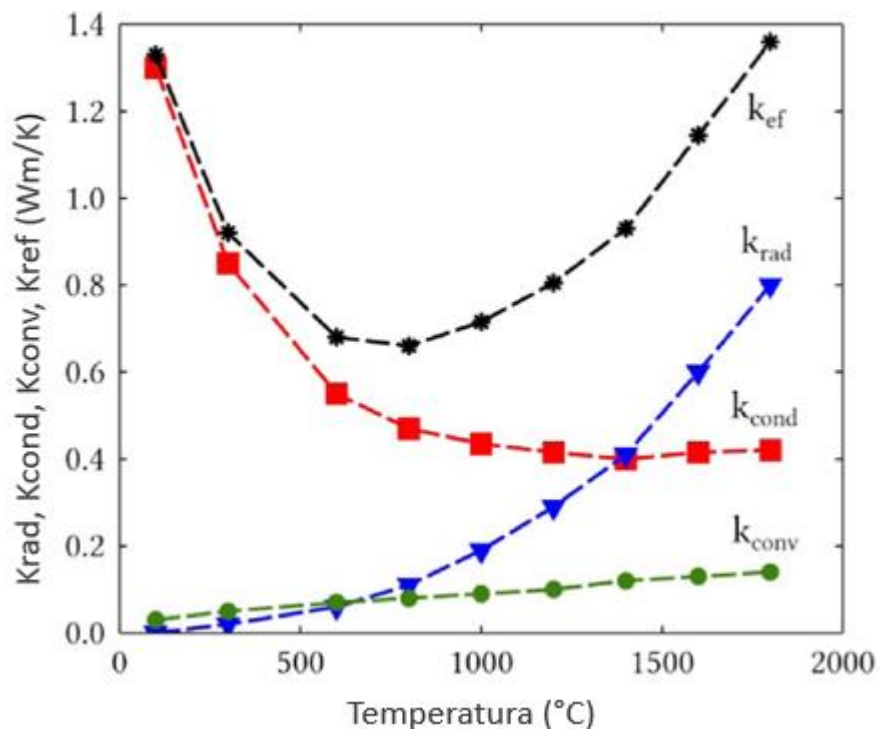


Figura 3.2- Gráfico ilustrativo esquemático de k_{cond} , k_{conv} , k_{rad} e k_{ef} em função da temperatura. [14]

Quando em *quanta* de energia térmica são propagados por meio das vibrações de vários átomos em relação à sua posição de equilíbrio, ocorre o processo da condução. Para todos os materiais, esse mecanismo ocorre por meio de vibrações na rede cristalina (associados a quantidades de energia quantizada chamada fônon) e por transporte de elétrons livres, sendo este último para o caso de materiais metálicos e alguns tipos de semicondutores. [15, 16]

As vibrações atômicas ordenadas, ao serem conduzidas através do material, transferem uma quantidade de energia (fônon) de um ponto a outro. Assim, nas regiões mais quentes do material, sua concentração é maior do que em regiões mais frias. Para cerâmicas refratárias, o processo de condução é realizado quase unicamente por fônons, a baixa temperatura (800 K), uma vez que nesses materiais não há quantidade significativa de elétrons livres. A condução por fônons pode ser descrita pela Equação 3.3 [15]:

$$K = \frac{1}{3} \int C \cdot v \cdot \tau dw \quad (3.3)$$

onde C é a capacidade calorífica específica do fônon (J/kg.K), v é a velocidade média de propagação dos fônons (m/s), τ é o tempo de relaxação dos fônons e w é a frequência de vibração dos mesmos. Tanto a velocidade média de propagação, quanto o tempo de relaxação são função da frequência de vibração. Porém o tempo de relaxação τ é proporcional ao livre caminho médio dos fônons. [15]

É a interação fônon-fônon que mais contribui para o valor da condutividade térmica nos materiais cerâmicos (800 K). Esse tipo de interação resulta no espalhamento de fônons. Além dessa interação, também haverá dispersão de fônons na rede. Isso diminui o caminho livre médio dos fônons e, portanto, reduz a condutividade térmica por

condução. O caminho livre médio dos fônons é afetado por uma variedade de processos e um dos principais fenômenos que influenciam o caminho livre médio é o efeito *Umklapp*. [14 - 16]

A Figura 3.3 ilustra a dependência da condutividade térmica por condução com a temperatura para um material dielétrico, como a alumina. Em temperaturas muito baixas, mesmo que o caminho livre médio se torne significativo, o efeito de contorno de grão predomina. Com o aumento da temperatura a condutividade térmica por condução diminui, graças à redução do livre caminho médio dos fônons, que ocorre devido às interferências destrutivas entre as diversas ondas vibracionais que percorrem a rede cristalina do material. Acima de 800 K, tem-se um valor constante de condutividade térmica uma vez que o livre caminho médio é tão pequeno quanto a distância interplanar, sendo assim independente da temperatura. [15 - 17]

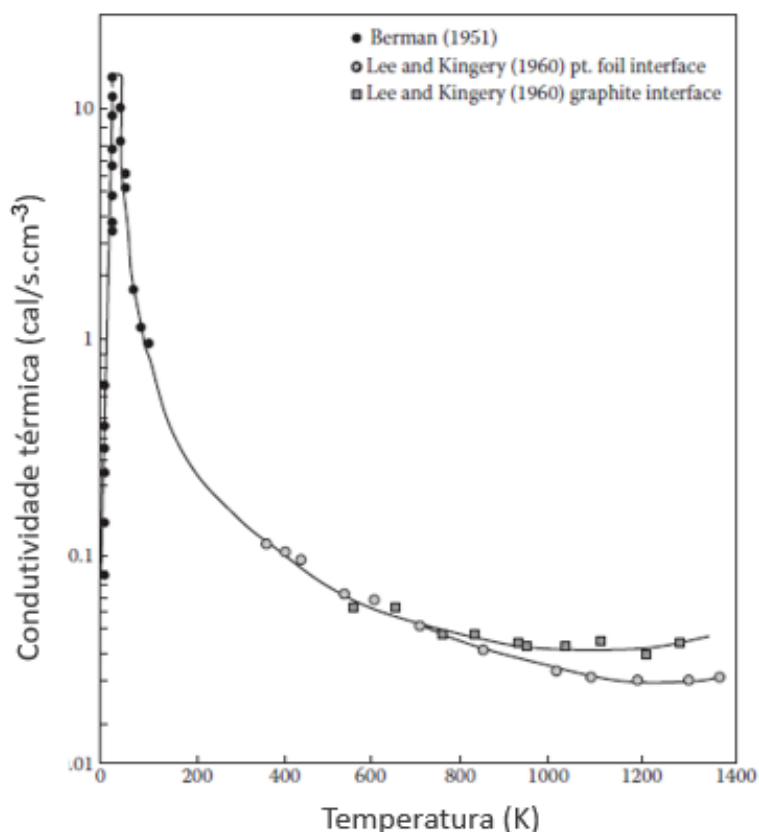


Figura 3.3- Variação da condutividade térmica do monocristal de alumina

em função da temperatura. [16]

O mecanismo de convecção, mostra sua importância para materiais compostos por poros abertos, interconectados e altamente permeáveis. No entanto, segundo Pelissari *et al.* a convecção também pode desempenhar um papel importante em microestruturas contendo poros grandes e fechados (intervalo de 4 a 10 mm), o que geralmente não é o caso de cerâmicas para isolamento térmico de alta temperatura. [14]

A condutividade térmica por convecção pode ser calculada por meio da Equação 3.4:

$$k_{conv} = k_0(Nu - 1) \quad (3.4)$$

onde, o k_0 é a condutividade do gás na ausência de convecção e Nu é o número de Nusselt, que expressa a razão entre a transferência de calor por convecção e condução através de uma barreira. Esta razão é função da permeabilidade do meio.

Em materiais cerâmicos macroporosos quanto maior a porosidade, menor será sua condutividade térmica, idealmente, o tamanho dos poros deve ser pequeno e eles devem estar uniformemente distribuídos. Um poro com tamanho maior permeia um maior volume de ar, auxiliando assim na transferência de calor por meio do mecanismo de convecção, uma vez que o calor é dissipado a partir de temperaturas mais altas para temperaturas mais baixas. Portanto, poros de tamanho pequeno uniformemente distribuídos são desejáveis para o melhor caráter de isolamento. [1]

A radiação térmica ocorre por propagação, absorção e emissão de ondas eletromagnéticas que transportam quantum de energia, chamadas de fótons. Portanto, quando a onda eletromagnética atinge a superfície do material, ela pode ser refletida, absorvida ou transmitida. Do ponto de vista macroscópico e considerando o sistema em equilíbrio térmico, o fator mais relevante é a energia transmitida, a Equação 3.5 mostra a forte dependência da temperatura na radiação [14, 18, 19]:

$$k_{rad} = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3\beta_R} \quad (3.5)$$

onde, σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$), n é o índice de refração do material, T é a temperatura absoluta (K) e β_R é o coeficiente de extinção de Rosseland (m^{-1}). A Equação 3.5 é válida para um material opaco onde foi considerado que o índice de refração é constante para diferentes valores de comprimento de onda de radiação e temperatura. [14, 18, 19]

De acordo com a literatura, a abordagem difusiva expressa na Equação 3.5 tem sido amplamente utilizada para prever a condutividade térmica radiativa de materiais porosos em alta temperatura, apesar de não haver uma abordagem unificada que se adapte a todas as possíveis aplicações de interesse. Em função da temperatura absoluta, a radiação eletromagnética emitida pelos materiais é descrita pelo espectro de emissão de corpo negro, desenvolvido por Max Planck conforme apresentada na Equação 3.6. [14, 18, 19]

$$B(T) = \frac{2hv^3}{c^2} \frac{1}{e^{\left(\frac{hv}{k_B T}\right)} - 1} \quad (3.6)$$

sendo h a constante de Planck (J.s), ν a frequência da onda eletromagnética (Hz), c a velocidade de propagação da luz (m/s), K_B a constante de Boltzmann (J/K) e T a temperatura absoluta (K). Esta faixa de radiação eletromagnética é chamada radiação térmica. [15]

Monocristais de materiais dielétricos são transparentes na região visível do espectro eletromagnético. Na região ultravioleta, eles são opacos. Isso ocorre porque a radiação ultravioleta excita os elétrons. A Figura 3.4 apresenta o espectro de radiação eletromagnético em função do comprimento de onda λ . Quando o material contém íons metálicos de transição, eles absorvem até mesmo a radiação visível por causa das transições eletrônicas, sendo assim, à medida que a temperatura aumenta, na faixa em que a condutividade por radiação é predominante, o espectro de emissão do corpo negro muda para comprimentos de onda mais baixos, ou seja, com frequência maior como pode ser observado na Figura 3.5. Apesar de ser independente da temperatura, o coeficiente de absorção e o índice de refração são diretamente dependentes da frequência. [14, 16]

As Figuras 3.5 e 3.6 exibem, respectivamente, os espectros de emissão de um corpo negro calculado pela equação de Planck para diferentes temperaturas e o coeficiente de absorção espectral para alguns materiais cerâmicos. Em consonância com a literatura, um fenômeno muito significativo pode ser observado: a contribuição de absorção (β_a) para calcular o coeficiente de extinção (β_{ext}) (Equação 3.7) diminui com o aumento da temperatura para a maioria dos materiais cerâmicos. Esse aspecto está relacionado ao deslocamento do pico de emissão de radiação térmica, à medida que a temperatura aumenta, para comprimentos de onda onde os materiais cerâmicos não absorvem bem. Portanto, em altas temperaturas, o espalhamento é o principal mecanismo que afeta o coeficiente de extinção (β_{ext}). [14, 20]

$$\beta_{ext}(\lambda) = \beta_a(\lambda) + \beta_s(\lambda) \quad (3.7)$$

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

O coeficiente de espalhamento, $\beta_s(\lambda)$, tem uma relação estreita com a microestrutura do material, uma vez que o tamanho e a forma de uma segunda fase afetam fortemente seu valor, sendo que em caso de poros esféricos, $\beta_s(\lambda)$ é função de sua quantidade, tamanho e distribuição. O coeficiente de espalhamento pode ser estimado usando as equações de Mie para poros esféricos e monodispersos e as Equações 3.8 e 3.9 mostram a dependência do coeficiente de espalhamento e da microestrutura. [14, 20]

$$\beta_s(\lambda) = Q_s(\lambda)N_{esp}\pi r^2 \quad (3.8)$$

$$N_{esp} = \frac{P}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (3.9)$$

onde Q_s é a eficiência de espalhamento (adimensional) para um único poro, r é o raio do poro (m) e N_{esp} é a densidade dos poros encontrados no material (m^{-3}).

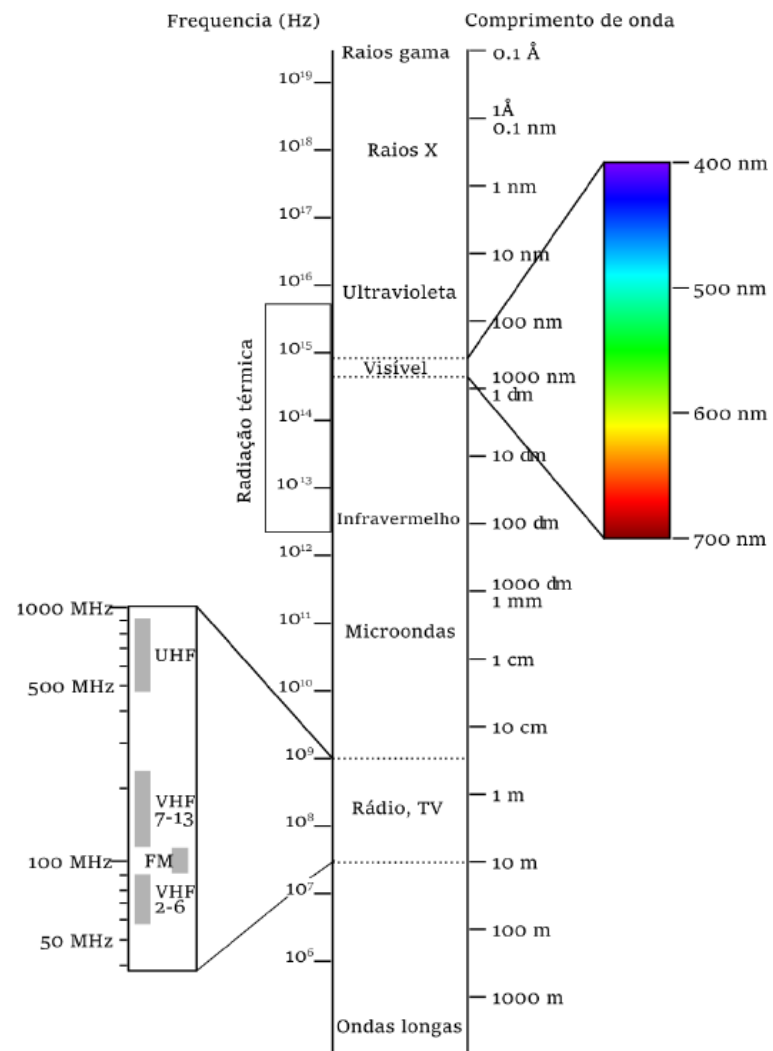


Figura 3.4- Espectro eletromagnético. [21]

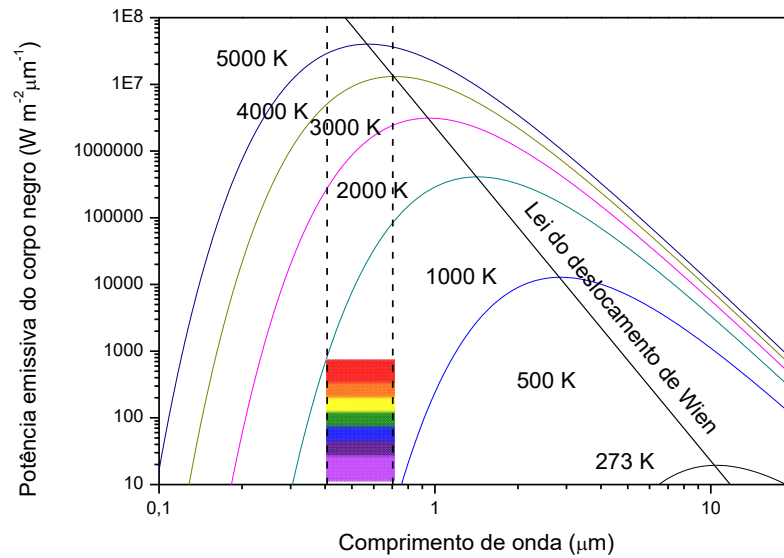


Figura 3.5- Potência emissiva de um corpo em função do comprimento de onda em diferentes temperaturas, considerando vácuo como o meio incidente. [17]

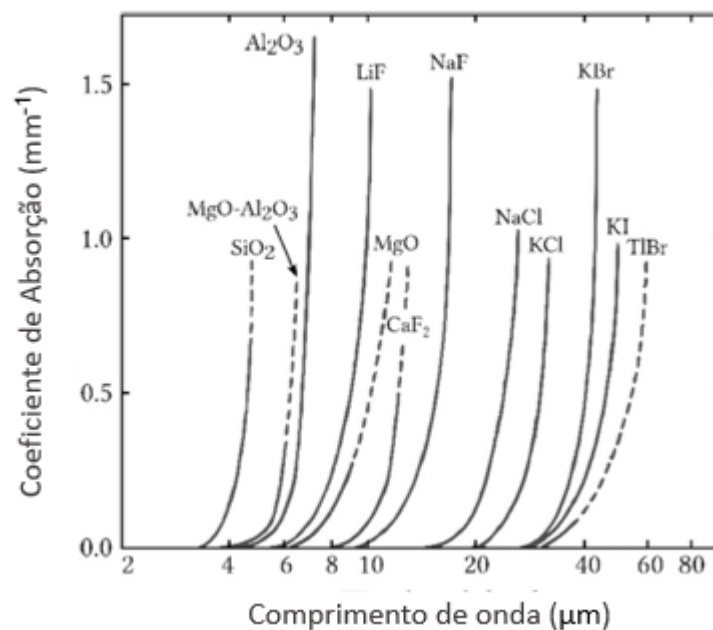


Figura 3.6- Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para materiais cerâmicos. [21]

Resolvendo a Equação 3.6 para diversas temperaturas, seriam obtidos os espectros mostrados na Figura 3.5, onde também pode-se perceber que à medida que a temperatura é aumentada, a influência da radiação na condutividade térmica dos materiais tende a aumentar, pois a intensidade de radiação emitida cresce exponencialmente e desloca o pico máximo para comprimentos de ondas menores.

Ainda observando a Figura 3.5, por meio da Lei de Wien (Equação 3.10) é possível calcular o comprimento de onda de maior emissão em uma determinada temperatura $T(K)$, ou seja, pode ser calculado o pico de emissão por esta lei. Assim, pode-se ver que, para materiais isolantes porosos cerâmicos, cuja faixa de temperatura de utilização é de $500^{\circ}C$ até $1800^{\circ}C$, o intervalo de comprimento de onda da radiação térmica seria, segundo a lei de Wien, entre 1,4 e $3,7 \mu m$. Vale salientar que este é um dos principais motivos de se querer poros desta ordem de grandeza, visto que a radiação eletromagnética só consegue interagir com obstáculos de tamanho aproximado ao seu comprimento de onda. [15]

$$\lambda_{pico} = \frac{2898}{T} \quad (3.10)$$

Conforme explanado, valores de condutividade térmica efetiva de um material dependem tanto da composição mineralógica quanto da microestrutura. Se tratando de isolamento térmico em altas temperaturas, o transporte de calor por radiação acaba por se intensificar. Logo, é imprescindível a obtenção de poros com distribuição de tamanho estreita, com dimensões próximas ao comprimento de onda da radiação de maior intensidade emitida no momento. A presença de poros isolados ou fechados propiciará a redução do transporte de calor por convecção. Poros, contornos de grão e entre outros são defeitos na microestrutura que irão atuar como espalhadores das vibrações na rede. A

microestrutura de materiais cerâmicos utilizados para isolamento térmico em elevadas temperaturas leva em conta estes aspectos. Neste trabalho, as microestruturas foram produzidas por meio da solidificação de espumas líquidas contendo partículas cerâmicas e a seguir são apresentados conceitos fundamentais sobre as espumas.

3.2 Espumas líquidas

As espumas líquidas são sistemas termodinamicamente instáveis devido à sua elevada área interfacial gás-líquido, onde vários processos físicos ocorrem em espumas úmidas para diminuir a energia livre geral do sistema, levando à desestabilização da espuma. Os principais mecanismos de desestabilização são a drenagem (crescimento), a coalescência (ruptura do filme) e o Ostwald ripening (desproporcionamento). [22]

A drenagem é a separação física entre as fases gasosa e líquida da espuma devido ao efeito da gravidade. Nas espumas drenantes, as bolhas leves de gás se movem para cima formando uma camada de espuma mais densa na parte superior, enquanto a fase líquida mais pesada concentra-se na parte inferior, conforme ilustrado na Figura 3.7. As bolhas acumuladas no topo geralmente se reorganizam e se deformam para formar espumas altamente compactadas com células poliédricas. A espuma resultante exibe uma microestrutura tridimensional caracterizada por filmes finos (ou lamelas) entre as faces das células que se tocam e as chamadas bordas do platô na interseção de três filmes finos vizinhos (Figura 3.7). [17, 22]

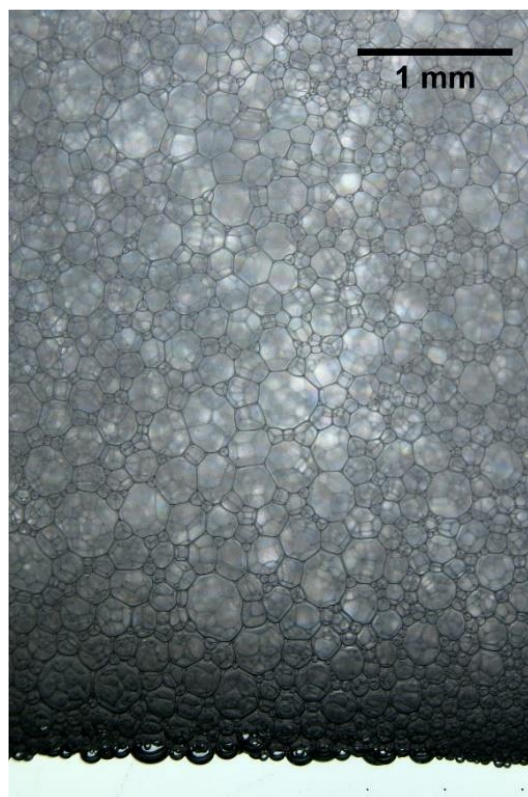


Figura 3.7- Espuma líquida em repouso sobre sua solução precursora. [17]

A coalescência ocorre quando os filmes finos formados após a drenagem não são estáveis o suficiente para manter as células em contato separadas, resultando na associação de bolhas vizinhas. A estabilidade dos filmes finos é determinada pelas interações atrativas e repulsivas entre as bolhas. As forças atrativas de van der Waals tendem a empurrar as bolhas umas contra as outras (pressão de separação negativa) e são, portanto, a principal força motriz para o colapso do filme fino. A coalescência só pode ser impedida pelo fornecimento de forças repulsivas eletrostáticas e/ou estéricas suficientemente fortes para superar as forças atrativas de van der Waals. Isso pode ser transmitido por moléculas ou partículas de surfactante ligadas à interface ar-água. [22, 23]

As espumas podem ser adaptadas para prevenir eficientemente os processos de drenagem e coalescência, mas raramente podem resistir ao amadurecimento ou desproporção de Ostwald a longo prazo. Este

mecanismo de desestabilização é impulsionado pela diferença na pressão de Laplace entre bolhas de tamanhos diferentes. A pressão de Laplace dentro de uma bolha de gás surge da curvatura da interface ar-água. Para bolhas esféricas de raio R e energia interfacial gás-líquido γ , a pressão de Laplace ΔP é dada por $2\gamma/R$. A diferença na pressão de Laplace entre bolhas de tamanhos distintos (R) leva ao desproporcionamento das bolhas e ao amadurecimento de Ostwald por causa da constante difusão de moléculas de gás de bolhas menores para bolhas maiores ao longo do tempo. O surfactante e as biomoléculas adsorvidas na interface gás-líquido podem desacelerar esse processo de engrossamento, diminuindo a energia interfacial γ . [22-24]

A ação combinada de todos esses processos físicos pode colapsar a espuma em poucos segundos após a incorporação do ar. A vida útil da espuma pode ser aumentada para alguns minutos ou várias horas adsorvendo surfactantes de cadeia longa ou proteínas na interface ar-água. Espumas notavelmente estáveis exibindo vida útil de vários dias e semanas foram recentemente preparadas através da adsorção de partículas coloidais na superfície de bolhas de ar. [17, 22, 23]

Várias moléculas anfífilas de cadeia longa e biomoléculas como lipídios e proteínas podem ser usados como agentes tensoativos para estabilizar espumas aquosas úmidas. Essas moléculas retardam a coalescência e a desproporção das bolhas, adsorvendo na superfície da bolha de ar e reduzindo a energia interfacial ar-água. No entanto, devido à baixa energia de adsorção dos surfactantes na interface gás-líquido, os surfactantes de cadeia longa e as biomoléculas não podem impedir a desestabilização a longo prazo das espumas. Espumas úmidas estabilizadas com surfactantes de cadeia longa colapsam em poucos minutos após a formação de espuma, enquanto aquelas estabilizadas por proteínas exibem desproporcionamento de bolhas em poucas horas. [22]

Muitas abordagens e agentes de configuração de espuma são expostos na literatura visando consolidar a estrutura da espuma. Relatos contam que partículas de cerâmica revestidas com moléculas anfífilas

de cadeia curta podem ajustar a estabilidade da bolha no sistema aquoso enquanto as partículas são mantidas na interface ar-líquido. Esta situação favorável resulta na estabilidade a longo prazo das espumas, que são capazes de permanecer porosas por vários dias antes de serem sinterizadas. [25]

3.3 Cerâmicas refratárias

Os materiais cerâmicos refratários utilizados em isolamento térmico podem ser classificados em três grandes grupos: tijolos e concretos isolantes, refratários à base de fibras e cerâmicas macroporosas. Embora seja possível de apontar semelhanças em suas microestruturas, apesar de existirem diferenças em seus modos de processamento, estes materiais são bons isolantes térmicos. [26]

Usualmente, a microestrutura do refratário isolante possui poros pequenos (da ordem de micra) preenchidos com ar. Este ar dentro do material dificulta que o calor seja conduzido, contudo, a matriz densa do refratário, não. Assim, para se ter a propriedade de isolamento exigida, mantendo outras propriedades estruturais, um equilíbrio deve ser feito entre a proporção de matriz densa e os espaços de ar (poros). Os tijolos isolantes são os refratários para isolamento térmico mais utilizados em indústrias, sendo aplicados em diversos setores, como na produção de materiais cerâmicos ou metalurgia. São normalmente produzidos com matérias-primas naturais, chamote leves e materiais baseados em diatomita, vermiculita, perlita e silicato de cálcio, com rotas de processamento simples, sendo a prensagem e a extrusão as mais aplicadas. O principal motivo da preferência dada a esses materiais é a sua superior resistência à fluência, sendo capazes de suportar cargas mecânicas de longo prazo sem deformação, em temperaturas de até 900°C. [1, 17, 27]

Geralmente, a porosidade dentro do refratário é criada intencionalmente pela adição de materiais orgânicos finos à mistura, como serragem, palha, casca de arroz, etc. durante o processo de mistura de fabricação. A seguir a mistura é conformada, cuidadosamente seca e queimada. Os materiais orgânicos são combustíveis por natureza, decompondo-se durante a queima dos refratários e, assim, criando poros internos. Existem algumas maneiras especiais de criar porosidade dentro do refratário, geralmente usadas para obter um alto nível de porosidade apenas para fins de aplicações específicas, são estas [1]:

1. Uso de materiais que se expandem após um tratamento térmico.
2. Uso de materiais orgânicos voláteis como naftaleno, poliestireno, amido, etc.
3. Uso de técnica de expansão química (como a combinação de pó de alumínio com solução de NaOH).
4. Uso de materiais porosos ou texturizados abertos, como vermiculita, diatomita, chamote isolante, etc.
5. Uso de agentes espumantes, entre outros

Uma outra classificação dos refratários que não contém fibras é chamada de celular. Este termo “celular” a princípio tem o mesmo significado que “poroso”, mas, com o aumento da fração de volume vazios, o sólido começa a assumir as características microestruturais de uma espuma. Estes refratários celulares foram estabelecidos na linha de produtos isolantes muito antes do advento das fibras refratárias modernas. O tijolo refratário isolante ou “IFB” data do século 19, e alguns de seus predecessores históricos são de séculos anteriores. Os refratários celulares modernos são feitos usando, individualmente ou em combinação, agregado expandido e uma matriz expandida. [28]

Materiais refratários isolantes apresentam uma classe, as fibras cerâmicas que podem ser fiadas e fabricados em tecidos, cobertores,

feltros, placas, blocos ou quaisquer outras formas desejadas. Estas possuem baixa condutividade térmica, são leves, resistentes ao dano por choque térmico, etc. Como todo material, existem vantagens e desvantagens, sendo assim as principais vantagens das fibras cerâmicas: melhor economia de combustível devido à baixa massa térmica, armazenamento de calor reduzido e melhor isolamento térmico, maior produtividade para a indústria de usuários devido ao aquecimento mais rápido e sequências de resfriamento, e facilidade de instalação. [1]

As principais desvantagens desses materiais: retração em altas temperaturas e mesmo em aquecimento prolongado pode causar abertura (lacuna) do revestimento refratário, baixa resistência mecânica (requerendo assim suporte adequado para qualquer projeto e uso estrutural), uma crescente tendência à deformação em alta temperatura, não pode suportar qualquer presença de líquidos como escória, vidro e metais fundidos, são mais caros do que os refratários convencionais, apresentam toxicidade caso a fibra não seja biodegradável, bem como elevação da condutividade térmica em altas temperaturas devido à microestrutura não interagir eficientemente com a radiação térmica. [1]

Considerando tais desvantagens das fibras cerâmicas, nas últimas décadas, cerâmicas porosas foram desenvolvidas para resistir a altas temperaturas ou ambientes corrosivos. Segundo relatos da literatura existem alguns tipos principais de processos para a fabricação de cerâmicas macroporosas: sinterização parcial, técnica de réplica, molde sacrificial e espumação direta.

3.4 Processos de fabricação para cerâmicas macroporosas

Espumas cerâmicas porosas com uma microestrutura complexa e heterogênea são produzidas principalmente por meio de técnicas de réplica, sinterização parcial, modelagem sacrificial, espumação direta.

3.4.1 Processo de fabricação: Réplica

O método de réplica é uma das rotas comumente empregadas para obter poros altamente abertos. Uma desvantagem primária desta técnica é que a resistência mecânica dos *scaffolds* porosos não é favorável, pois é difícil evitar a formação de microfissuras nas escoras durante o processo de retirada do molde. Na Figura 3.8 é possível observar um modelo polimérico utilizado no preparo de filtros cerâmicos, juntamente com algumas esponjas cerâmicas adquiridas pelo método da réplica, sendo notada a diferença no tamanho das células entre as duas cerâmicas. [30,17]

Em particular, a resistência das espumas de réplica se correlaciona com o tamanho dos poros e a espessura dos suportes e, portanto, com a porosidade. As aplicações técnicas das espumas cerâmicas são múltiplas, desde filtros cerâmicos para metais fundidos, estruturas de suporte para suportes de catalisadores, componentes para estruturas leves e isolantes térmicos em aplicações de alta temperatura até estruturas de andaime para engenharia de tecidos. A caracterização das propriedades físicas, principalmente mecânicas e térmicas das espumas cerâmicas (altamente) porosas é realizada principalmente seguindo métodos para materiais densos, como o ensaio de compressão à temperatura ambiente. [29]

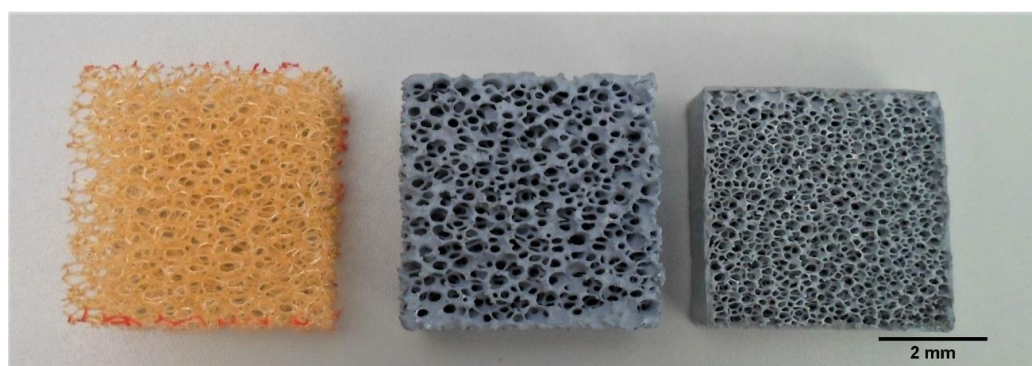


Figura 3.8- Modelo polimérico (à esquerda) e espumas cerâmicas

produzidas pelo método da réplica, utilizando modelo semelhante ao ilustrado. [17]

3.4.2 Processo de fabricação: Molde sacrificial

A técnica do molde de sacrifício geralmente consiste na preparação de um compósito bifásico que compreende uma matriz contínua de partículas de cerâmica ou precursores de cerâmica e uma fase de sacrifício dispersa que é inicialmente distribuída homogeneamente por toda a matriz e é finalmente extraída para gerar poros dentro da microestrutura (Figura 3.9). Este método leva a materiais porosos exibindo uma réplica negativa do modelo de sacrifício original, em oposição à morfologia positiva obtida com a técnica de réplica descrita acima. [22]

O compósito bifásico é comumente preparado por (i) prensagem de uma mistura em pó dos dois componentes, (ii) formação de uma suspensão bifásica que é subsequentemente processada por rotas coloidais úmidas, como deslizamento, fita ou fundição direta, ou (iii) impregnação de pré-formas previamente consolidadas do material de sacrifício com um polímero pré-cerâmico ou suspensão de cerâmica. A maneira como o material de sacrifício é extraído do compósito consolidado depende principalmente do tipo de formador de poros empregado. Uma grande variedade de materiais de sacrifício tem sido usada como formadores de poros, incluindo orgânicos naturais e sintéticos, sais, líquidos, metais e compostos cerâmicos. [31, 32, 22]

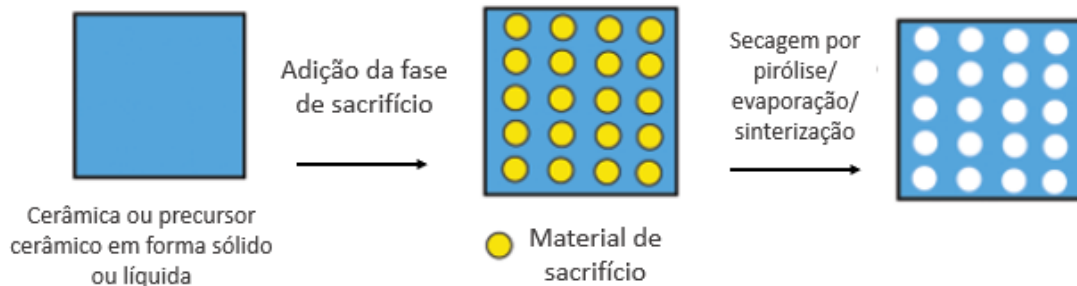


Figura 3.9- Ilustração do método do molde sacrificial. [22]

3.4.3 Processo de fabricação: Espumação direta

A porosidade na cerâmica feita pelo método de formação de espuma é gerada soprando ar na suspensão ou meio líquido ou por misturador de alta velocidade. A porosidade e o tamanho da célula do produto poroso final dependem muito da quantidade e da estrutura das bolhas de ar geradas durante o processo de formação de espuma. Como é bem conhecido, o método de espumação direta é caracterizado por alto nível de porosidade e estrutura de poros fechados, e é geralmente escolhido para os campos de isolamentos térmicos e componentes estruturais leves. Na maioria dos casos, as espumas consolidadas são posteriormente sinterizadas a altas temperaturas a fim de obter uma cerâmica porosa de alta resistência. [25, 30, 17]

A porosidade total da cerâmica espumada diretamente é proporcional à quantidade de gás incorporado na suspensão ou meio líquido durante o processo de formação de espuma (Figura 3.10). O tamanho do poro, por outro lado, é determinado pela estabilidade da espuma úmida antes que ocorra o endurecimento. As espumas úmidas são sistemas termodinamicamente instáveis que passam por processos contínuos de amadurecimento e coalescência de Ostwald para diminuir a energia livre total da espuma. Esses processos de desestabilização aumentam significativamente o tamanho das bolhas incorporadas,

resultando em grandes poros na microestrutura celular final. Portanto, a questão mais crítica nos métodos de formação direta de espuma é a abordagem usada para estabilizar as bolhas de ar incorporadas na suspensão inicial ou meio líquido. [22]

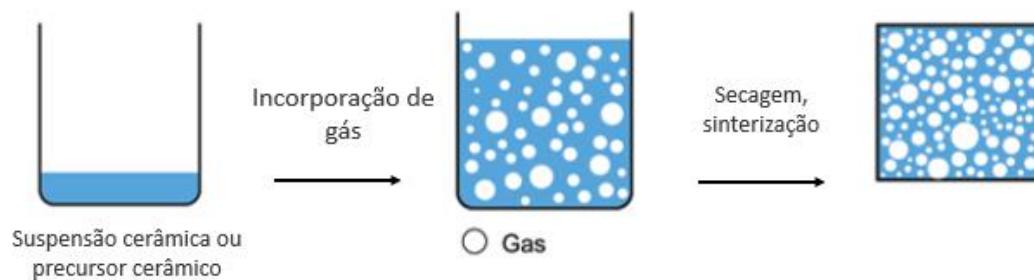


Figura 3.10- Ilustração do método do molde sacrificial. [22]

Por meio das técnicas apresentadas nas secções anteriores deste capítulo, percebe-se que espumas cerâmicas macroporosas com diferentes propriedades podem ser obtidas. Eles exibem alta área de superfície, estabilidade em altas temperaturas, resistência a choques térmicos e baixa condutividade térmica. Embora as estruturas de células fechadas não sejam permeáveis, a permeabilidade em estruturas de células abertas pode ser adaptada por meio da fabricação, por exemplo, pelo conteúdo dos formadores de poros ou pela estrutura do modelo. [29] A Tabela 3.1 apresenta de forma resumida os processos de fabricação, suas respectivas estruturas porosas e fatores de processamento. [4, 33 – 37]

Tabela 3.1- Características dos processos de fabricação disponíveis para cerâmicas macroporosas. [37]

Processo de fabricação	Faixa de porosidade	Morfologia	Topologia	Fatores de processamento
Molde sacrificial	50% - 80%	Esférico e / ou lamelar	Majoritariamente aberto	Agentes formadores de poros (aditivos orgânicos sintéticos ou naturais, metálicos e inorgânicos) e sua forma e tamanho
Técnica de réplica	> 90%	Esférico	Altamente aberto	Esponjas celulares (modelos sintéticos ou naturais) e aditivos reológicos
Espumação direta	60% - 90%	Esférico	Parcialmente fechado	Incorporação de bolhas de gás (agitação, alta pressão ou reação química) e estabilizadores de espuma

Em altas temperaturas, espumas cerâmicas macroporosas refratárias (materiais sólidos com tamanho e quantidade de poro acima de 50 nm e 40 v%, respectivamente) podem ser utilizadas como isolantes térmicos, desempenhando um papel muito importante na conservação de energia de processos industriais. O desenvolvimento de tais materiais requer a produção de espumas líquidas com boa estabilidade (quando produzidas por espumação direta) o que é uma propriedade chave para a produção de espumas cerâmicas reproduzíveis com baixa condutividade térmica. Visando minimizar a transferência de energia térmica da face quente para a fria dos materiais, as cerâmicas refratárias macroporosas termoisolantes devem apresentar alto volume de poros fechados pequenos e esféricos. Com base na Tabela 3.1, a espumação direta é o método mais recomendado para a fabricação dessas cerâmicas isolantes. [37, 38]

Conforme a Tabela 3.1, o método da espumação direta requer estabilizadores de espuma sendo que existem diferentes substâncias químicas capazes de reduzir a tensão superficial de líquidos e desta forma, favorecer a produção de bolhas estáveis. Entre as classes mais conhecidas de estabilizadores de bolhas, estão os surfactantes de

pequeno tamanho de molécula e estrutura anfifílica, algumas proteínas e partículas sólidas parcialmente hidrofóbicas. [17]

As espumas cerâmicas estabilizadas por partículas vêm despertando atenção, pois podem fornecer uma grande quantidade de pequenas bolhas com um longo intervalo de tempo de estabilidade. Este conjunto de propriedades torna as espumas estabilizadas por partículas adequadas para produzir refratários macroporosos para aplicações em alta temperatura, uma vez que permite um melhor espalhamento da radiação emitida acima de 1000°C, pois possuem poros de reduzido tamanho. No entanto, enquanto as espumas estabilizadas por partículas resultam em bolhas menores do que as estabilizadas por surfactante ou por proteína, essa faixa de tamanho de poro ainda é difícil de ser alcançada, pois um material de alta área de superfície é gerado, que é termodinamicamente instável, tornando-o complexo, com impossibilidade de uso de dispersantes, gerando grande retração de queima. [39]

3.5 Uso de opacificantes

Conforme mencionado anteriormente, opacificantes, por vezes são adicionados à matriz cerâmica vislumbrando um aumento na absorção de radiação infravermelho, buscando também reduzir a condutividade térmica do material ao qual ele se encontra, e que proporcione um benefício quanto a formação de hibonita em matrizes de alumina.

São geralmente adicionadas as cerâmicas refratárias macroporosas pós minerais (como o negro de fumo, TiO_2 e SiC) como agentes opacificadores para reduzir a transferência de calor por radiação e a condutividade térmica total em altas temperaturas. Assim, propriedades de isolamento térmico em altas temperaturas podem ser melhoradas maximizando os coeficientes de extinção dos opacificadores. O tamanho de partícula, tipo e forma dos opacificantes podem afetar

significativamente o coeficiente de extinção sendo que as determinações experimentais do coeficiente de extinção do opacificante podem fornecer dados para amostras específicas carregadas com opacificantes de composições, tamanhos e morfologias específicas. [40]

A teoria de espalhamento de Mie, como dito anteriormente, pode ser usada para calcular os coeficientes de extinção de opacificadores com base no índice de refração complexo. Assim, os efeitos do tipo e tamanho do opacificante nas propriedades radiativas podem ser investigados teoricamente assumindo que os opacificantes são esféricos e uniformemente dispersos. No entanto, resultados otimizados não podem ser fornecidos devido à falta de dados espectrais dos índices de refração complexos na região do infravermelho para vários opacificadores. [41]

Segunda relatos da literatura, opacificadores são adicionados à matriz para bloquear a radiação infravermelha em alta temperatura. Aqueles opacificantes com alta absorção ou refletividade na região do infravermelho, como dióxido de titânio, negro de fumo e carbetos, podem reduzir significativamente a transmissão infravermelha, o que diminui a condutividade térmica radiativa em alta temperatura. [41]

Vivaldini *et al.* mencionam que a absorção de fótons também é uma componente fundamental para a extinção. Sendo assim, um dos mecanismos que aumenta a capacidade de extinção da microestrutura seria a adição dos agentes opacificadores, uma vez que esses agentes possuem alta capacidade de absorção de fótons de radiação térmica nas faixas de comprimento de onda próximos ao pico de emissão nas temperaturas de uso dos isolantes. Desse modo, para selecionar o melhor agente opacificante para a devida finalidade, além da temperatura de trabalho do material, também se deve conhecer a capacidade de extinção da microestrutura do material da matriz, como por exemplo, alumina, sílica, magnésia, etc. [14, 15]

Sabendo que o coeficiente de extinção varia em função do

comprimento de onda, a Figura 3.11 mostra essa relação para vários materiais cerâmicos opacificadores, adicionados numa concentração de 20% em peso em uma matriz de sílica pirolisada pura. A eficiência da opacificação não é apenas função da densidade e da espessura da amostra de material, mas também do tamanho de partícula do opacificador, uma vez que a extinção das ondas eletromagnéticas é mais intensa quando a diferença entre o índice de refração da matriz e do agente opacificante é elevada. Com isso, a partícula de opacificante atua também como um centro de espalhamento de fótons, e esse efeito pode ser observado na Figura 3.12. [15]

Quanto maior for a porosidade do material isolante, mais adequado o uso de opacificadores. Sendo assim, para microestruturas com redução na condução através do sólido a contribuição da radiação torna-se mais relevante, em outras palavras, à proporção que a radiação assume na condutividade total do material torna-se elevada. [15]

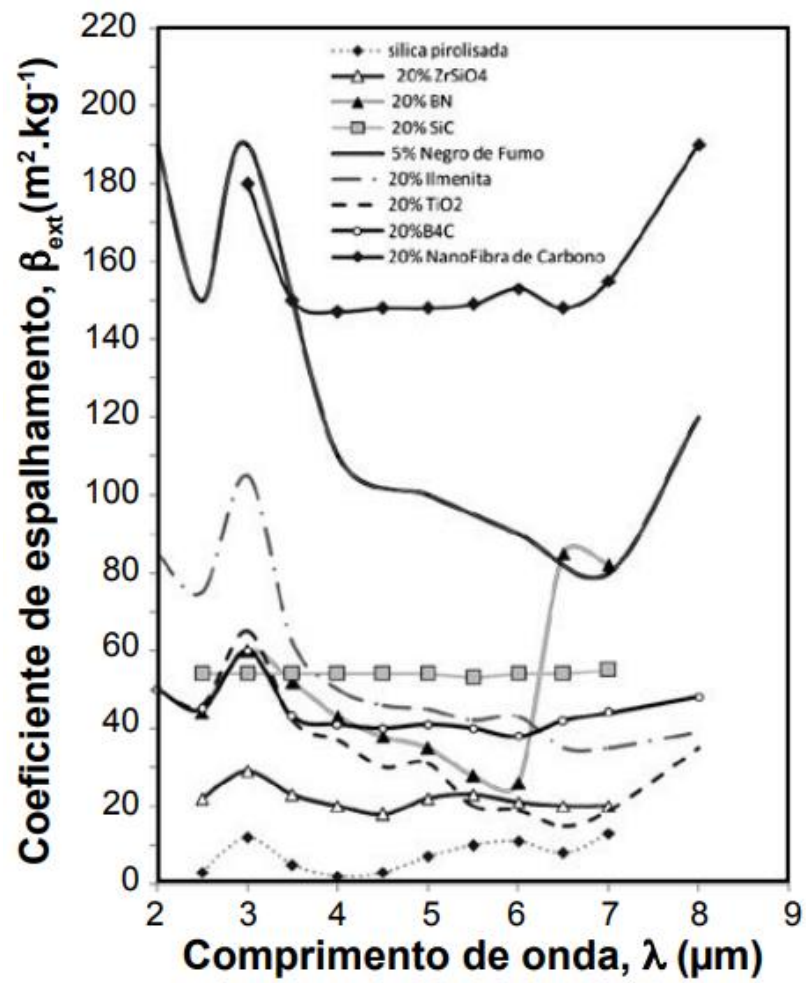


Figura 3.11- Coeficiente de extinção espectral de vários materiais cerâmicos opacificadores, adicionados à sílica pirolisada, medido à temperatura ambiente. [15]

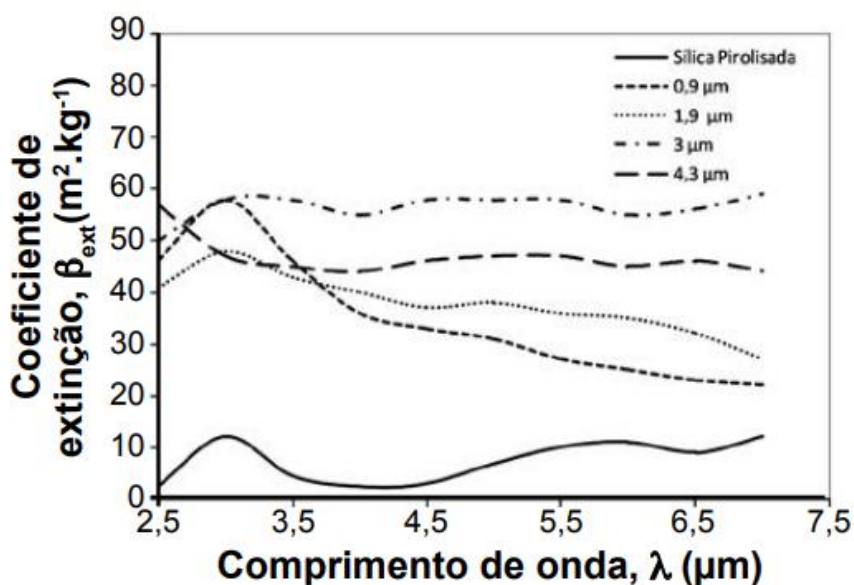


Figura 3.12- Coeficiente de extinção espectral para 25%p de SiC adicionado em sílica pirolisada em função do tamanho de partícula, na faixa 0,9-4,3 μm , medido à temperatura ambiente. [15]

Um outro fator imprescindível para a seleção de materiais opacificadores é a temperatura na qual este será utilizado. A Tabela 3.2 apresenta a temperatura máxima de trabalho de alguns materiais apresentados na Figura 3.11.

Tabela 3.2- Temperatura máxima de trabalho de alguns materiais opacificadores. [15]

Material	ZrSiO ₄	BN	B ₄ C	Ilmenita	SiC	Nanofibra de C	TiO ₂
Tmáx (°C)	1500	1000	2700*	1300	1600*	500	1800

*Em atmosfera não oxidante.

Sabendo que a radiação térmica é realizada por propagação, absorção e emissão de fótons, então, quando a onda eletromagnética atinge e interage com o agente opacificante contido no material, ela pode ser refletida, absorvida ou transmitida. É possível observar essa interação na Figura 3.13. Com isso a condutividade térmica total efetiva de

materiais porosos geralmente é dividida em três partes, conforme dito anteriormente, condução, convecção e radiação.

A transferência de calor por radiação depende da temperatura, cuja contribuição para a condutividade térmica total pode ser desprezível à temperatura ambiente. Assim, a condutividade térmica total é principalmente dominada pela condutividade térmica sólida e pela condutividade térmica do gás. Segundo Zhang *et al.* a adição de opacificadores desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas, visto que segundo os autores, depois de adicionar opacificadores como é o caso de TiO_2 , em aerogéis revestidos em partículas de óxido de titânio, ocorreu um aumento na área de contato da superfície interfacial de condução de tensão e benefícios para melhorar as propriedades mecânicas, assim aumentando a capacidade de carga dos aerogéis de Y_2SiO_5 . [42]

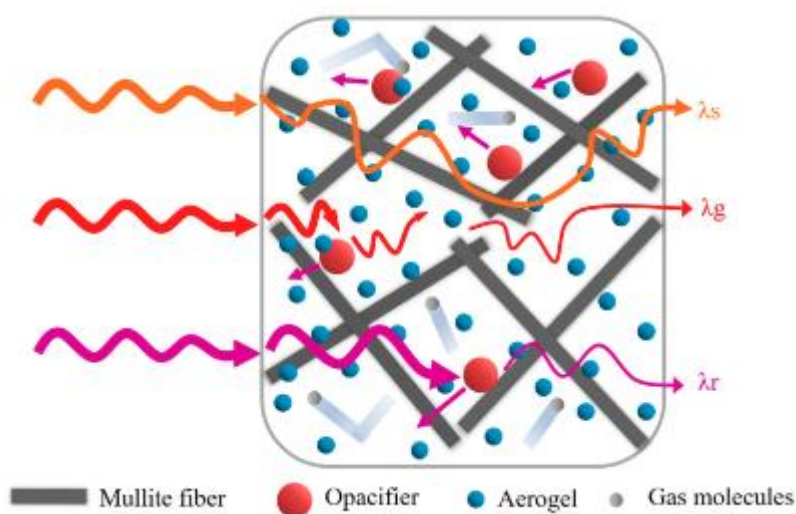


Figura 3.13- Diagrama esquemático da interação da radiação térmica na microestrutura dos compósitos, onde (λ_s) é a condutividade térmica sólida, (λ_g) é a condutividade térmica gasosa e (λ_r) a condutividade térmica radiativa. [42]

Sabendo disso, para materiais cerâmicos isolantes buscam-se

aqueles que possuem uma menor condutividade térmica em temperaturas elevadas, porém existem poucos relatos são encontrados na literatura. Entretanto, algumas descrições parecem bastante promissoras e, sendo assim, serão expostas a seguir.

Liu X. *et al.* consideraram aumentar ainda mais o desempenho do isolamento de cerâmicas porosas à base de mulita em altas temperaturas, efetuando assim a adição do pó de $ZrSiO_4$ e investigando-o como um opacificante infravermelho (IR). Com uma técnica baseada em espuma-gelcasting desenvolvida e usada para preparar a cerâmica de mulita modificada com $ZrSiO_4$ altamente porosa, eles relataram o uso de Isobam-104, carboximetil celulose (CMC) e lauril sulfato de trietanolamina (TLS) como agentes dispersantes/gelificantes, estabilizadores de espuma e formadores de espuma, respectivamente, bem como o uso de diversos teores deste opacificante. Porém, os melhores resultados foram encontrados com a amostra de mulita porosa queimada contendo 8% em peso de $ZrSiO_4$, exibindo uma porosidade de até 77,4%, resistência à compressão de até 7,35 MPa e baixa condutividade térmica: 0,160 e 0,277 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ a 200°C e 1000°C, respectivamente. Os autores relataram ainda que a adição de $ZrSiO_4$ foi benéfica para a redução efetiva da condutividade térmica, em particular em alta temperatura. [43]

Utilizando do método do molde sacrificial, Hashimoto S. *et al.* estudaram a imersão de um molde poroso de alumina numa solução de nitrato de magnésio 8 mol/L sendo seca e reaquecida a 1400°C por 2 h para a obtenção do espinélio de magnésio, analisando assim a influência do número de tratamentos na porosidade, taxa de conversão em espinélio, resistência à compressão e condutividade térmica. Observaram que a taxa de conversão foi de 30% na razão molar com resistência à compressão de 13MPa, porosidade de 61% e condutividade térmica de 1,8 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, sendo que esses valores foram obtidos a temperatura ambiente. [44]

Por meio da confecção de compósitos ternários de aerogel (TFA) composto de TiO_2 como agente opacificador, fibra de mulita e alumina, Zou W. *et al.* estudaram o efeito do opacificante na condutividade térmica do material. Constataram que condutividade térmica do composto TFA é significativamente reduzida pelo opacificador TiO_2 devido ao bloqueio da radiação infravermelha em alta temperatura. Os compósitos de TFA obtidos exibem módulo de Young de até 3,58 MPa e baixas condutividades térmicas em alta temperatura de $0,129 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 800°C e $0,168 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 1000°C . Segundo os autores, essa baixa condutividade térmica em alta temperatura e excelente estabilidade, junto com o alto módulo elástico, tornam o composto TFA um candidato promissor como superisolante térmico de temperatura ultra-alta para setor aeroespacial e economia de energia. [45]

Já Yu H. *et al.* estudaram um composto de fibra de quartzo, nanobastões de TiO_2 com crescimento *in situ* e aerogéis de Alumina-Sílica, onde, especificamente, nanobastões de TiO_2 (rutilo) alinhados verticalmente foram cultivados *in situ* na superfície das fibras por meio de duas etapas: o método hidrotérmico e através da oxidação diretamente substratos de Ti com solução de H_2O_2 . O composto formado exibiu condutividade térmica de $0,071 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 1100°C , desempenho de proteção contra radiação infravermelha, com coeficiente de extinção maior que 150 cm^{-1} e refletividade infravermelha maior que 95%, resistência ao fogo em uma temperatura superior a 1200°C e com resistência à compressão de 0,37 MPa e 10% de deformação. Relatam que o crescimento *in situ* dos nanobastões de TiO_2 pode reduzir a condutividade térmica gasosa, aumentando a força de adesão interfacial entre as fibras e os aerogéis. [46]

Borges O. H. *et al.* estudaram os efeitos da adição de diferentes teores e agentes mineralizantes (ZnO , SiO_2 e TiO_2), que também atuam como opacificadores, em isoladores macroporosos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ produzidos pelo método de formação de espuma direta. Observaram que

a composição 2,8 mol% de TiO_2 e de 2,8 mol% de ZnO apresentaram porosidade de aproximadamente 83%, e até a temperatura de 800°C resultam em valores de k_{eff} quase iguais. Porém, acima de 800°C , a condutividade térmica da composição de 2,8 mol% de ZnO tornou-se significativamente maior do que a da composição 2,8 mol% de TiO_2 com valores de $0,59 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e $0,55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 1200°C , respectivamente, sugerindo que um provável efeito opacificante induzido pelo TiO_2 na radiação térmica emitida em altas temperaturas pode ter favorecido a diminuição do k_{eff} . Segundo os autores, esses valores de condutividade térmica podem ser atribuídos à formação de CA_6 altamente assimétrico, que apresentam poros micrométrico capaz de melhor espalhar a radiação térmica emitida nas temperaturas testadas. [47]

De acordo com Hsu Y. *et al.* pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanométricos dopado com nióbio promoveram significativamente o crescimento do grão da alumina durante a sinterização e o tamanho do grão da alumina aumentou com o aumento da quantidade de dopante na faixa adicionada [48]. Em um outro trabalho do Hsu Y. *et al.* eles relatam que a temperatura de sinterização poderia ser reduzida em cerca de $100 - 150^\circ\text{C}$ por dopagem de uma pequena quantidade de Nb_2O_5 para sinterização no mesmo período. Além disso, o dopante Nb_2O_5 promoveu o crescimento de grãos de alumina e partículas de AlNbO_4 de segunda fase foram geradas nas amostras dopadas. [49]

Em um estudo realizado por Santos *et al.* foi investigado o efeito de aditivos de óxido de nióbio na condutividade térmica da alumina sinterizada a 1673 K e a 1723 K . As concentrações de nióbio adicionadas variaram de 1 a 6% em peso e a difusividade térmica foi medida na faixa de temperatura $373 - 1273 \text{ K}$ usando o método de flash a laser. As amostras sinterizadas a 1723 K contendo $\geq 3\%$ de Nb_2O_5 apresentam uma microestrutura contínua contendo pouca porosidade. Nas adições de Nb_2O_5 na faixa de 3-6% resultam em aumentos na condutividade térmica, sendo o maior aumento observado para a adição de 5% em peso. Foi

observado também que não há tendência sistemática de densidade versus conteúdo de nióbio, então nessa temperatura, não foi esperado que nenhuma fase líquida fosse formada para auxiliar na sinterização e na densificação. Portanto, o efeito das adições de Nb_2O_5 foi de introduzir o Nb como uma impureza na rede de alumina, o que resulta no aumento do espalhamento de fônons. [50]

Considerando o comportamento promissor desses opacificantes, este projeto de dissertação visa utilizar teores iguais de TiO_2 e ZnO aos que constam na literatura, bem como a composição ZnO- TiO_2 de modo equimolar utilizando cimento de aluminato de cálcio (CAC) líquido a fim de comparar com o CAC sólido que foi relatado em estudos anteriores. Adicionalmente, busca avaliar o efeito que o Nb_2O_5 pode proporcionar a um sistema com formação de hibonita. Em ambos os estudos que foram realizados, busca-se que os opacificantes apresentem formação da hibonita em temperaturas mais baixas, que promovam uma resistência a verde para possibilitar o manuseio de modo que não ocorram fraturas, bem como que os opacificantes apresentem uma interação com a radiação fornecendo assim uma baixa condutividade térmica nas cerâmicas macroporosas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Composição das espumas

Para a fabricação das cerâmicas macroporosas, foi utilizada uma composição padrão, exibida na Tabela 4.1, onde as suspensões de alumina foram preparadas com 15,79%-p de água destilada e 81,78%-p de α -alumina, sendo que parte desta alumina (76,06%-p) é do tipo reativa (CL370, $d_{50} = 2.5\mu\text{m}$, Almatis, Ludwigshafen, Germany) e a outra (5,72%-p) calcinada (CT3000SG, $d_{50} = 0.5\mu\text{m}$, Almatis, Ludwigshafen, Germany). Foram adicionados nessas suspensões 0,11%-p do dispersante iônico comercial Castament® FS 60 (BASF, Trostberg, Germany), 0,12%-p do surfactante não iônico comercial Lutensol® AT 50 Pulver (BASF, Trostberg, Germany), 12,9%-p de carbonato de cálcio comercial (CaCO_3 , RHI Magnesita, Contagem, Brasil), 2%-p de suspensão aquosa estável de cimento de aluminato de cálcio, que corresponde à 1% da matéria-prima sólida (Secar 71, Imerys Aluminates, Le Teil, França) que será produzida conforme os procedimentos descritos por Santos Jr. et al. que consta na seção 4.2.1. [51]

À suspensão descrita acima serão incorporadas espumas produzidas a partir de um surfactante comercial à base de 1,2-benzisothiazol-3(2H)-one (Vinapor GYP 2680, BASF, Trostberg, Alemanha), cuja estrutura molecular está representada na Figura 4.1, e um espessante orgânico à base de hidróxi-propil-etil celulose (Cellulosize® 100 CG FF, Dow, Midland, USA).

Todas as amostras tiveram a composição base descrita na Tabela 4.1 e o que as diferi é apenas as quantidades de diferentes opacificantes, que constam na Tabela 4.2. Pode-se notar que a composição totaliza 100% com a suspensão de alumina e a espuma, sendo assim, os opacificantes são adicionados sobre essa porcentagem, ou seja, essa

massa não entra para a conta da porcentagem das matérias-primas utilizadas.

Foram testados os óxidos de zinco (PA, $D_{50} = 0,8 \mu\text{m}$, Synth, Brasil), de titânio (Aeroxide® P90, área superficial específica = $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Evonik, Alemanha) e de nióbio (HP (High Purity) Submicron da CBMM, $D_{50} = 1,0 - 3,0 \mu\text{m}$) onde as concentrações variaram em relação ao CA_6 teoricamente formado na composição $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 4.1- Composição base de todas as formulações.

COMPOSIÇÃO BASE		
Componente	Matéria-prima	%p
Suspensão de Al_2O_3	CL370	76,06
	CT3000SG	5,72
	FS60	0,11
	Lutensol AT50	0,12
	Água destilada	15,79
Espuma	Vinapor GYP2680	3,46
	HPMC	0,0056
Aditivos	Secar 71	1
	CaCO_3	12,9

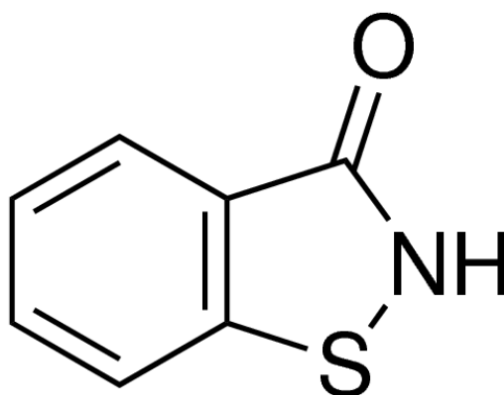


Figura 4.1- Representação da estrutura química da 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-

one.

Tabela 4.2- Quantidades e diferentes opacificantes utilizados.

Composição (mol %)	Opacificantes/mineralizadores (%-p)			
	ZnO	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	ZnO-TiO ₂
0.1	-	-	0,0397	-
0.3	-	-	0,1192	-
0.6	0,06871	0,0674	0,2165	0,1360
1.2	0,1373	0,1347	0,4321	0,2717
2.8	0,3198	0,3139	1,0024	0,6317

4.2 Processamento das amostras

Para a preparação das espumas cerâmicas macroporosas, inicialmente, procedeu-se a preparação da suspensão de alumina. Para isso, o dispersante iônico foi adicionado à água e homogeneizado com o auxílio de uma hélice dispersora *propeller* representada na Figura 4.2, que foi acoplada a um agitador mecânico. Após a completa homogeneização do dispersante, inseriu-se as aluminas à mistura, novamente, usando a hélice acoplada ao agitador mecânico para promover a dispersão adequada. Por fim, adicionou-se o surfactante não iônico e se manteve a suspensão em agitação vigorosa por cerca de 10 minutos para garantir a dispersão adequada de todos os componentes.

Em concomitância com a preparação da suspensão de alumina, deu-se a produção da espuma a partir do surfactante comercial Vinapor

GYP 2680, onde este fora adicionado a um recipiente e agitado com o auxílio de uma hélice incorporadora de ar tipo *fouet*, exibida na Figura 4.2, acoplada a um agitador mecânico semelhante ao utilizado para o preparo da suspensão. Após o início da espumação, acrescentou-se o espessante orgânico e em seguida o sistema foi agitado de modo vigoroso por cerca de 15 minutos.

Logo após a incorporação da espuma, de modo lento e cuidadoso, adicionou-se o cimento de aluminato de cálcio líquido, produzido conforme apresentado na secção 4.2.1, e fora mantido o sistema em mistura por mais 15 minutos, a fim de garantir total homogeneidade. O passo subsequente é o da conformação da espuma cerâmica, ao qual depende do ensaio a ser realizado. Para a medição da retração de queima e da resistência mecânica à compressão cilindros de 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura; para as medições de porosidade à verde e microscopia óptica em estereomicroscópio, cilindros de 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura foram fabricados.

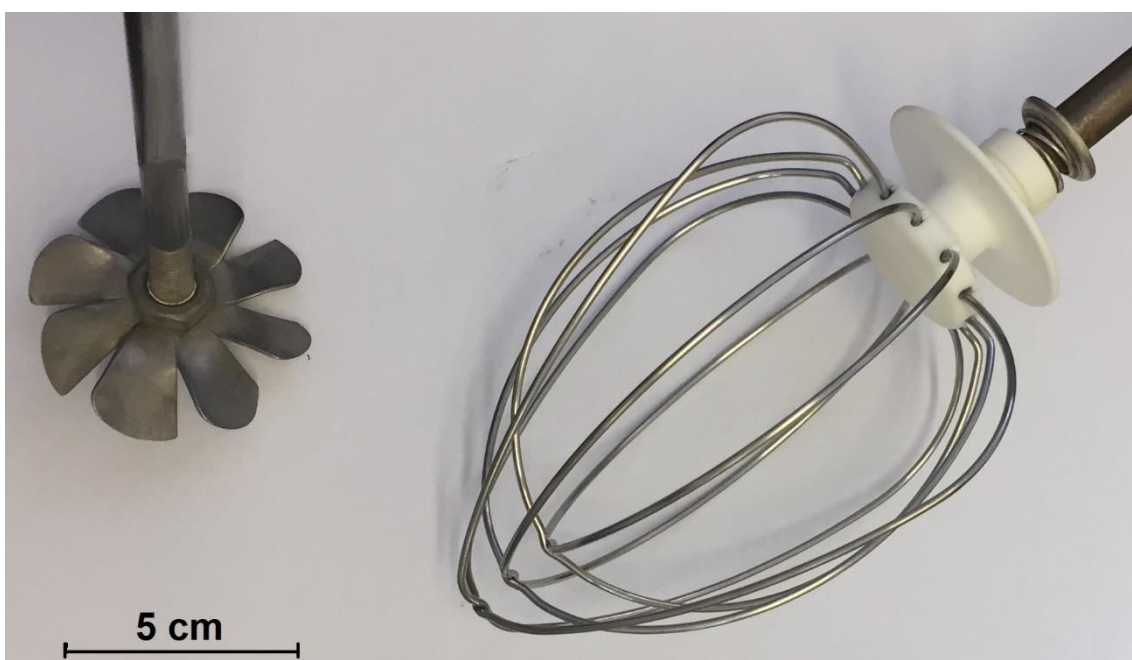


Figura 4.2- Foto da hélice dispersora *propeller* (à esquerda da imagem) e

da hélice incorporadora de ar tipo *fouet* (à direita da imagem).

4.2.1 Suspensão Aquosa de Cimento de Aluminato de Cálcio (CACs)

Seguindo os procedimentos propostos por Santos Jr. *et al.*, as suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio (CACs) contendo 50%-p de sólidos foram preparadas, a composição se encontra na Tabela 4.3. Inicialmente, o pH da água destilada necessita ser ajustado para aproximadamente 3,86 por meio da adição de HCl(aq) 1 mol.L⁻¹ (solução diluída a partir do Ácido Hidroclorídrico 37 %, Synth, Diadema, Brasil), seguido da adição e dissolução de 0,5%-p de gluconato de sódio (99 %, Synth, Diadema, Brasil). Em seguida, cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Imerys Aluminates, Le Teil, França) é disperso na solução e o sistema mantido sob agitação por 10 minutos. Por fim, fora adicionado 1,79 %-p de goma xantana (Rhodopol 23, Solvay Novocare, Paulínia, Brasil) ao sistema que foi mantido em agitação por mais 10 minutos. [51]

Tabela 4.3- Composição da solução aquosa do cimento de aluminato de cálcio.

Componente	Quantidade
Secar 71	49,49 g
Água destilada	50,51 g
Gluconato	0,25 g
Goma xantana	0,9 g
HCl 1M	18 µl

Devido à estabilidade, tal suspensão foi reativada antes da adição à espuma de alumina, sendo realizado por meio da agitação mecânica do sistema por 10 min posteriores à adição de 4,9mL de ácido acético glacial (99,5%, Synth, Diadema, Brasil) para cada 100g de suspensão. [45]

4.2.2 Cura

A etapa da cura das amostras é realizada após a moldagem. Neste processo os corpos de provas são colocados em câmara climática (Vötsch VC2020), onde a temperatura e a umidade relativa serão mantidas em 50°C e 80%, respectivamente, durante 48 horas para que o processo da pega hidráulica proporcionada pelo cimento seja otimizado.

4.2.3 Secagem

Após a cura, os corpos de prova foram retirados da câmara climática, desmoldados e colocados em estufa a 110°C para que o excesso de água seja eliminado. Nesta etapa as amostras permaneceram por 24 horas dentro da estufa.

4.2.4 Sinterização

A sinterização dos corpos de prova foi feita em forno elétrico (Lindberg- Blue M 7,07 KW, Modelo BF51664PCOMC, ThermoFisher, Asheville, EUA) para que se obtenha a consolidação das propriedades mecânicas do material. Para todas as amostras utilizadas neste trabalho, utilizou-se uma curva de queima conforme apresentada a Figura 4.3. As

amostras foram sinterizadas partindo da temperatura ambiente até 1600°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C por minuto, permanecendo nessa temperatura durante 5 horas de patamar, sendo em seguida resfriadas até a temperatura ambiente.

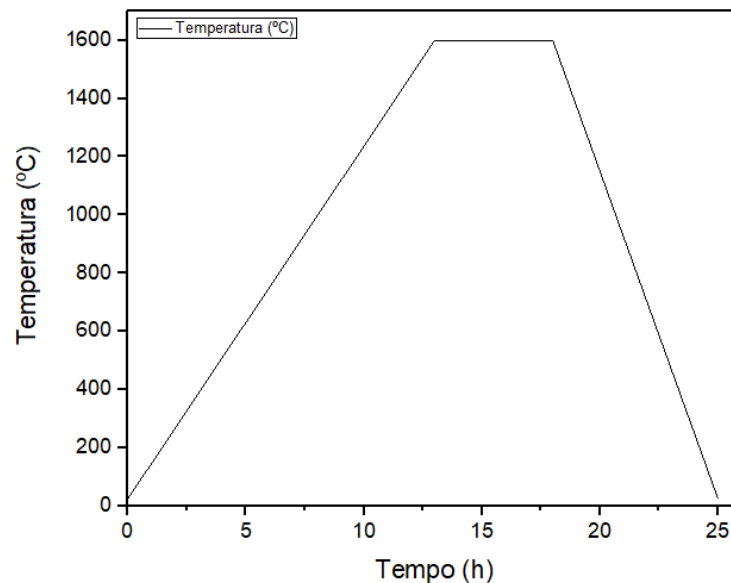


Figura 4.3- Curva de queima para as espumas cerâmicas.

4.3 Caracterização das propriedades das amostras

4.3.1 Simulações termodinâmicas

A previsão das fases formadas no equilíbrio termodinâmico de sistemas selecionados, em condições de temperatura e pressão estabelecidas para cada caso, foi realizada por meio de simulações termodinâmicas. Neste caso, utilizou-se o software FactSage 6.4 (ThermFact/CRTC, Canadá e GTT-Technologies, Alemanha). As bases de dados FactPS e FTOxid foram selecionadas e as simulações realizadas utilizando o módulo Equilib, que utiliza algoritmos de minimização da energia de Gibbs dada a composição química, temperatura e pressão de um sistema.

4.3.2 Porosidade total à verde e após a queima

Na medição da porosidade total das amostras (P_T), utilizou-se um método indireto, que consiste em calcular e comparar a densidade das amostras porosas (d_{corpo}) com a densidade da matéria sólida que compõem as mesmas, teoricamente sem porosidade ($d_{sólido}$), para, assim, obter os valores de porosidade total à verde e pós-queima de cada uma das amostras, como mostra a Equação 4.2.

Para a medição da densidade dos corpos de provas (d_{corpo}), foi empregado o método de imersão em líquido, fundamentado no princípio de Arquimedes, seguindo a norma ASTM C373-18 [52] e utilizando a Equação 4.1. O ensaio utilizou como líquido de imersão água destilada ou querosene. Já a densidade da matéria sólida ($d_{sólido}$) foi medida com o auxílio de um picnômetro de hélio (AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, USA) e pós provenientes das diferentes formulações, obtidos por moagem de alta energia.

$$d_{corpo} = \frac{m_S}{(m_S - m_U)} \times d_{líquido} \quad (4.1)$$

$$P_T = \left(1 - \frac{d_{corpo}}{d_{sólido}}\right) \times 100\% \quad (4.2)$$

Onde m_S é a massa do corpo seco, m_U é a massa do corpo com os poros impregnados com o líquido de imersão e $d_{líquido}$ é a densidade do líquido de imersão usado.

4.3.3 Porosidade fechada e aparente

Após o tratamento térmico descrito na secção 4.2.4, cilindros de 40mm de diâmetro foram usados para a medição da porosidade aparente (P_{AP}) a partir do método de imersão, realizado segundo a norma ASTM C373-18 [52] e utilizando a Equação 4.3. A partir dos dados de porosidade total (P_T) e porosidade aparente (P_{AP}), é possível calcular, de forma indireta, a porosidade fechada (P_{CL}), uma vez que esta é a diferença entre a porosidade total e a porosidade aberta, segundo a Equação 4.4.

$$P_{AP} = \left(\frac{m_U - m_S}{m_U - m_I} \right) \times 100\% \quad (4.3)$$

$$P_{CL} = P_T - P_{AP} \quad (4.4)$$

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

4.3.4 Retração linear da queima

A retração linear de queima (RLQ) foi avaliada com o auxílio de um paquímetro para a medição do diâmetro das amostras cilíndricas ao saírem da estufa de secagem à 110°C (\varnothing_V) e após a queima à 1600°C (\varnothing_Q). Esses valores foram utilizados para calcular, percentualmente, qual foi a variação linear do comprimento da amostra, como mostrado na Equação 4.5.

$$RLQ = \left(\frac{\varnothing_V - \varnothing_Q}{\varnothing_V} \right) \times 100\% \quad (4.5)$$

4.3.5 Resistência mecânica

Considera-se que os materiais isolantes desenvolvidos neste estudo devem apresentar um valor mínimo de resistência mecânica que permita que sejam manipulados a verde e após a queima, possibilitando assim a medida da resistência mecânica à compressão (σ_{comp}) de cilindros com dimensões de 50 mm x 50 mm. Os ensaios mecânicos foram realizados de acordo com a norma ASTM C133 para concretos refratários com porosidade superior a 45% [53], em uma máquina de ensaios universal MTS 810 (MTS, Eden Prairie, Estados Unidos da América), com célula de cargas de 50 kN. A força máxima registrada em cada ensaio, F_{max} , foi registrada e utilizada no cálculo da tensão de ruptura em compressão por meio da Equação 4.6.

$$\sigma_{comp} = \frac{F_{max}}{A} \quad (4.6)$$

onde, A é a área seccional do corpo de provas, perpendicular à direção do vetor força aplicado.

4.3.6 Refratariedade sob carga

Com o intuito de avaliar o impacto que a adição de agentes opacificantes trouxe à refratariedade do material, faz-se uso do equipamento RUL/CIC 421 (Netzsch, Selb, Alemanha) (Figura 4.4), aferido pelo ensaio de RUL, utilizando a norma ISO 1893 [54]. Neste ensaio, uma tensão constante (0,02 MPa) e uma temperatura crescente

(de 25 °C a 1600 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹) é aplicada sobre um corpo cilíndrico que está situado dentro de um forno. Conforme a temperatura do forno aumenta, registra-se a variação dimensional linear sofrida pelo corpo até que este tenha deformado 0,5 % de seu comprimento máximo. A esta temperatura dá-se o nome de T_{0.5}, que indica a temperatura máxima de utilização do material, ou seja, quanto maior este valor, mais refratário é o sistema avaliado.



Figura 4.4- Representação de um equipamento RUL/CIC 421 fabricado pela empresa Netzsch.

4.3.7 Distribuição e frequência do tamanho de poros

Após as amostras terem sido queimadas a 1600°C por 5 horas, realizou-se uma análise da distribuição do tamanho de poros mediante as

imagens da microestrutura dos corpos de provas. Estes foram devidamente preparados para este fim por meio da retifica e polimento que revelará a microestrutura porosa. Em seguida, a região a ser observada foi revelada com tinta azul atóxica (tinta azul para carimbo Tincar, Radex, São Paulo, Brasil) para possibilitar uma melhor identificação dos poros.

A análise da microestrutura é efetuada em um estereomicroscópio Stemi 2000-C acoplado à câmera AxioCam ERc 5S (ambos da Zeiss, Oberkochen, Alemanha). Após aquisição das imagens, é realizada a medida manual dos poros com apoio do software Digimizer® (versão 5.1.2, MedCalc Software bvba, Bélgica).

4.3.8 Difração de raio X

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

4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando-se o equipamento LEO 1530, Zeiss, Germany. As imagens

foram obtidas a partir amostras com e sem recobrimento de platina (espessura do recobrimento 3 nm) no modo de aquisição in-lens. As taxas de aceleração de elétrons utilizadas variaram entre 3KeV e 5KeV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os agentes opacificantes utilizados no projeto podem potencialmente apresentar efeito estrutural nas cerâmicas refratárias, especificamente na formação e possíveis reações de estado sólido com o CA_6 . Note que os aditivos mineralizadores Nb_2O_5 , ZnO e TiO_2 foram selecionados com base na literatura por (a) terem apresentado resultados promissores; (b) possuírem baixa ou nenhuma toxicidade e (c) serem industrialmente disponíveis. [55 - 57]. Neste sentido, uma simulação de caráter exploratório foi realizada, utilizando-se do software de simulação termodinâmica FactSage (CRTC, Canadá) para geração dos diagramas de equilíbrio, até 1600 °C, para sistema $CaAl_{12}O_{19}$ / Opacificante, como apresentado na Figura 5.1 a e b.

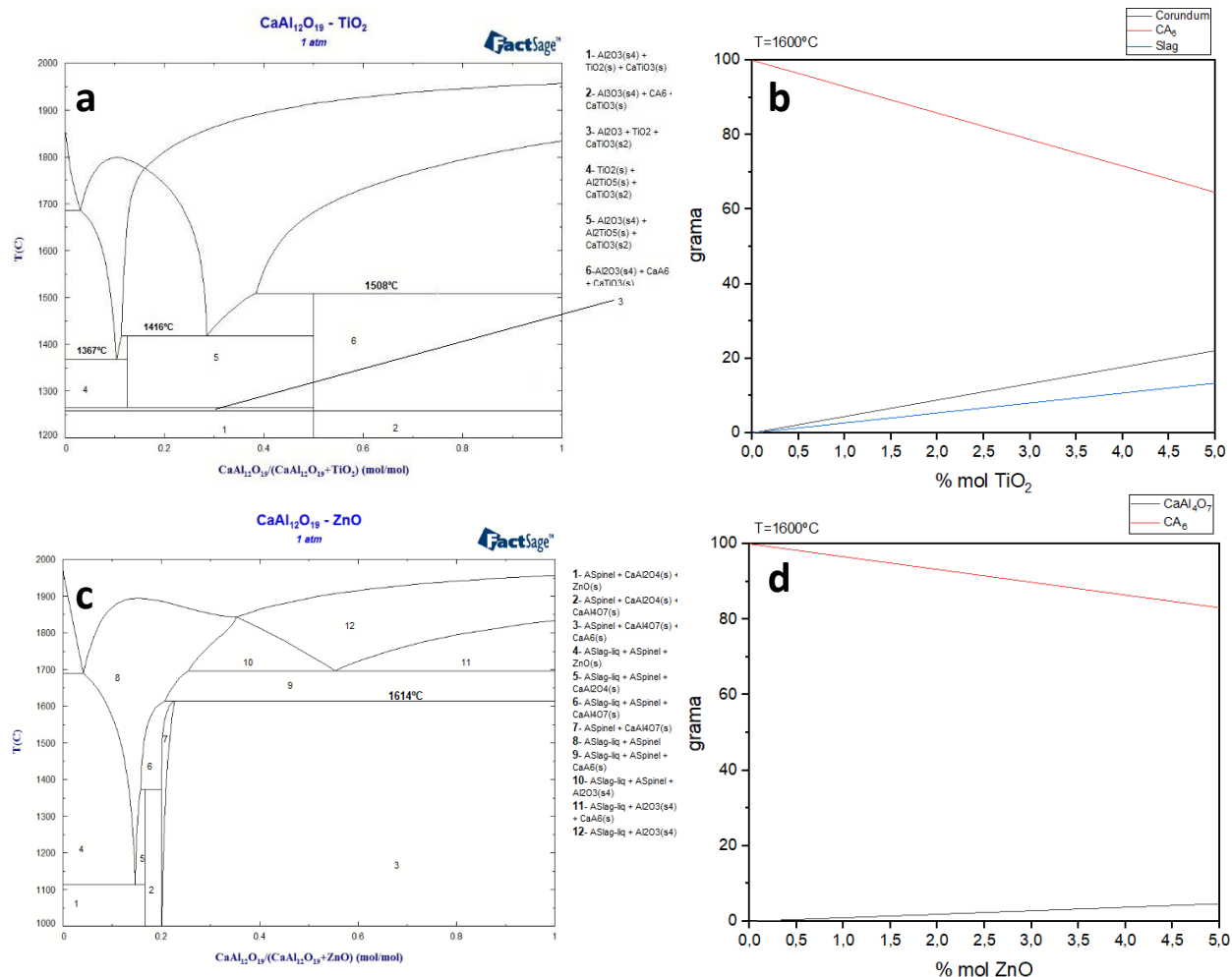


Figura 5.1- (a) Diagrama de fases do CaAl_2O_6 - TiO_2 ; (b) Simulação da formação de CaAl_2O_6 com a inserção de TiO_2 ; (c) Diagrama de fases CaAl_2O_6 -ZnO e (d) Simulação da formação de CaAl_2O_6 com a inserção de TiO_2

Na Figura 5.1a e 5.1c, é possível observar as fases formadas, ponto eutético e formação de fase líquida para toda a extensão de composição. Observa-se tanto para TiO_2 quanto para o ZnO que existe formação de fases intermediárias contendo Al, Ca e o opacificante, de forma que compostos com características emissivas ou mesmo de caráter opacificante ainda persiste na faixa de temperatura de operação. Mesmo em baixas concentrações, o opacificante promoverá a formação de fase líquida próxima à temperatura de operação do material, em aproximadamente 1600°C . A formação de fase líquida (*slag*) pode

comprometer a refratariedade do material e mitigar o efeito opacificante do mesmo. Neste sentido, o parâmetro de viscosidade e a quantidade formada do *slag* torna-se preponderante. A Figura 5.1b apresenta a porcentagem de formação de fase líquida com a adição do dióxido de titânio, respectivamente, a uma temperatura de 1600°C e composição até 5 mol%. Nota-se o aumento da concentração do *slag* formado com o aumento da composição para a adição do dióxido de titânio.

Ainda na Figura 5.1d (óxido de zinco como opacificante) tem-se a presença de uma fase secundária, CaAl_4O_7 , contudo a degradação da fase CA_6 é menos expressiva quando comparado com a adição do TiO_2 , figura 6.1 b. Tomando 2.8% como referência à 1600 °C a presença de CA_6 diminuiu para próximo a 80% para TiO_2 enquanto para ZnO diminuiu para próximo a 92%. Com base nestes resultados teóricos e por experiência do grupo de pesquisa, propôs-se o desenvolvimento de composições até 2,8 mol% onde espera-se obter o efeito opacificante pronunciado [7]. Especificamente, as composições estudadas foram 0,6%, 1,2% e 2,8% para os opacificantes e suas respectivas misturas. O efeito dos opacificantes na refratariedade também será investigado.

A Figura 5.2 mostra resultados da degradação da fase CA_6 em função da concentração para diferentes misturas de opacificantes ZnO e TiO_2 0,3%, 0,6% e 1,4%, obtidos pela simulação em FactSage. As quantidades foram distintas e fixas de TiO_2 , enquanto as quantidades de ZnO obtiveram uma variação de 0 a 5%. Assim, para a execução da simulação foi fixada a quantidade de dióxido de titânio e variada a óxido de zinco, onde o propósito é que cada composição fosse analisada contendo a mesma quantidade de cada um dos dois opacificantes, ou seja, no ponto do gráfico em que exhibe 0,3% de ZnO-TiO_2 , deve-se ler 0,6% ZnO-TiO_2 pois cada um contribui com 0,3% da composição.

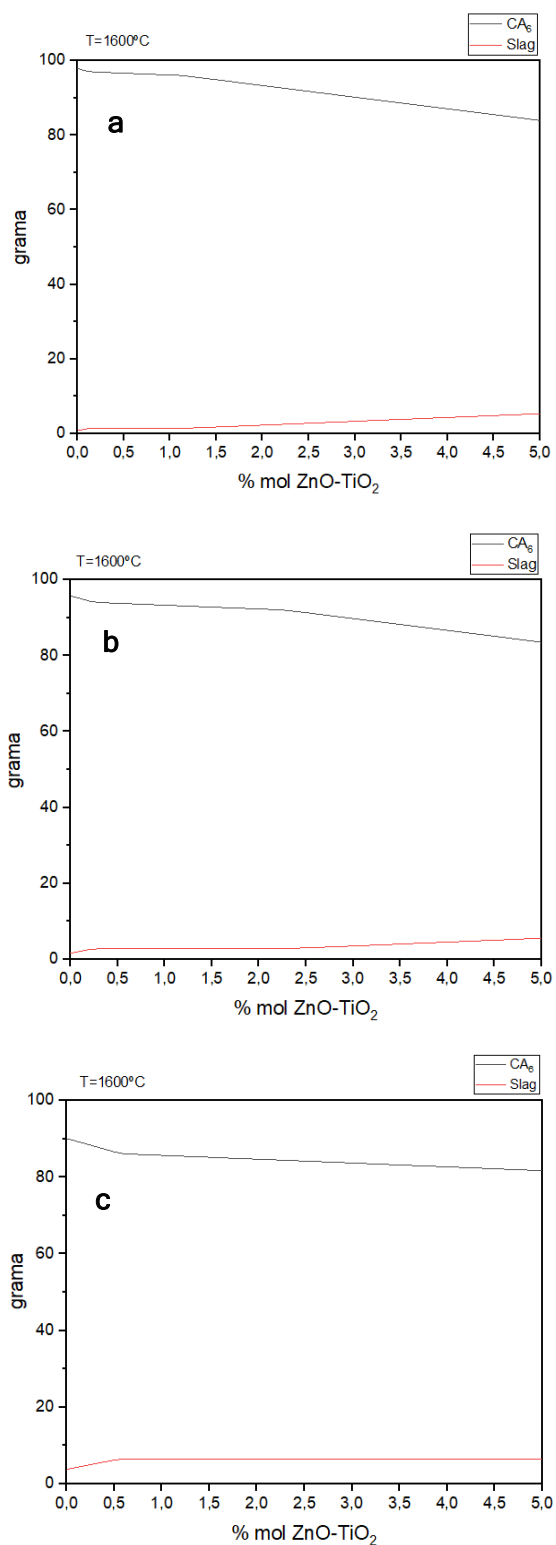


Figura 5.2- Simulação da formação de CA_6 com a adição de diferentes teores de TiO_2 na composição que já continha ZnO : (a) Teor de 0,3%; (b) Teor de 0,6% e (c) Teor de 1,4%.

Na Figura 5.2 observa-se que a combinação dos opacificantes diminui a formação da fase líquida formada e a degradação da fase CA_6 a 1600°C , o que acaba beneficiando a refratariedade do material, enquanto observa-se a formação apenas de hibonita diferentemente da composição contendo apenas ZnO , onde tem-se a formação da fase secundária $CaAl_4O_7$.

Além dos dois opacificantes mencionados, foram realizados experimentos com Nb_2O_5 . Não foi possível realizar simulações contendo esta composição, uma vez que a base de dados do FactSage não contempla compostos de Nb_2O_5 . Em contrapartida a literatura exhibe diagrama de fases contendo o sistema $Al_2O_3-Nb_2O_5$ e $CaO-Nb_2O_5$ como representado na Figura 5.3a e 5.3b, respectivamente. A presença de Nb_2O_5 , mesmo em baixas concentrações pode promover formação de fases secundárias, porém não sendo prevista a formação de fase líquida na temperatura de trabalho do refratário de CA_6 . A fim de obter dados comparativos, as composições contendo Nb_2O_5 seguiram os mesmos parâmetros de concentração.

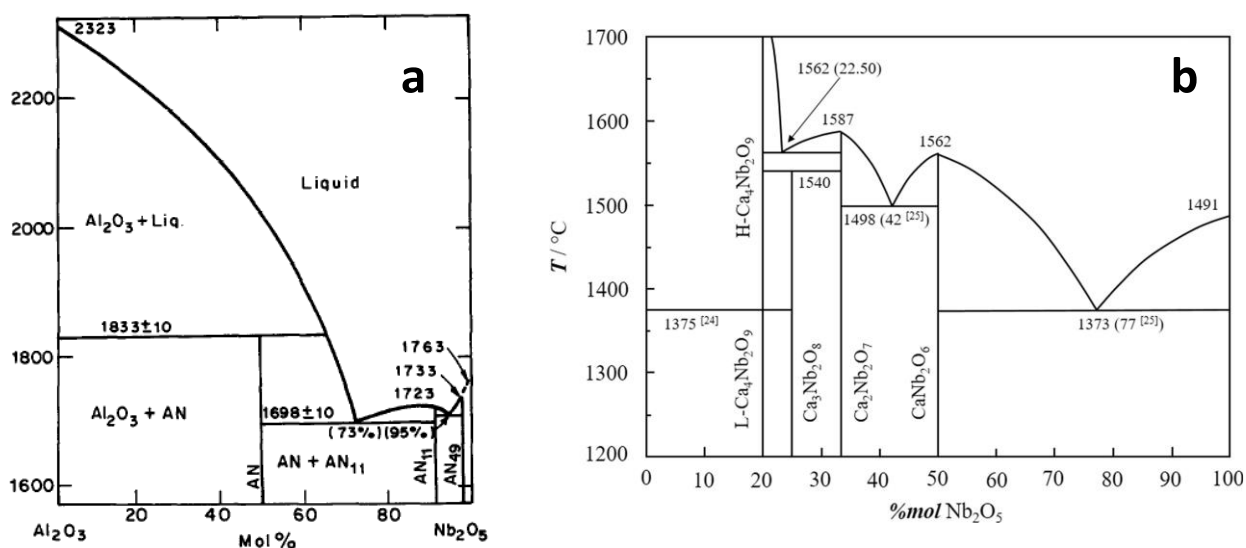


Figura 5.3- Diagrama de fases (a) $Al_2O_3-Nb_2O_5$ e (b) $CaO-Nb_2O_5$. [50, 58]

Através da rota de processamento à úmido do cimento de carbonato de cálcio conforme descrito na secção 4.2.1. e da confecção

da espuma descrita na secção 4.1 foi possível obter as amostras de espumas cerâmicas tanto as que foram utilizadas como referência como as que foram adicionadas opacificantes para a sua respectiva caracterização termomecânica. Para facilitar o entendimento e a fim de melhor comparar os resultados obtidos, as amostras foram nomeadas conforme o exemplo: (CL+0,3%ZnO) o que indica que a amostra é composta por cimento líquido (CL) e 0,3% de oxido de zinco (0,3%ZnO).

A Figura 5.4 exibe a densidade aparente a verde das amostras secas a 110 °C na estufa por 24 horas, a densidade após a queima realizada a 1600 °C por 5 horas, bem como, exibe a retração linear de queima para as amostras de referência, amostras contendo ZnO e TiO₂ (a) e a respectiva mistura ZnO-TiO₂ (b) como agentes opacificantes. Observa-se a redução da densidade das amostras após a queima a 1600 °C com valores abaixo de 1g.cm⁻³, em consonância com a expansão linear. Esse comportamento é esperado uma vez que as amostras submetidas à queima passam pelo processo de formação do CA₆ in situ pela reação de estado sólido entre Al₂O₃ e CaO.

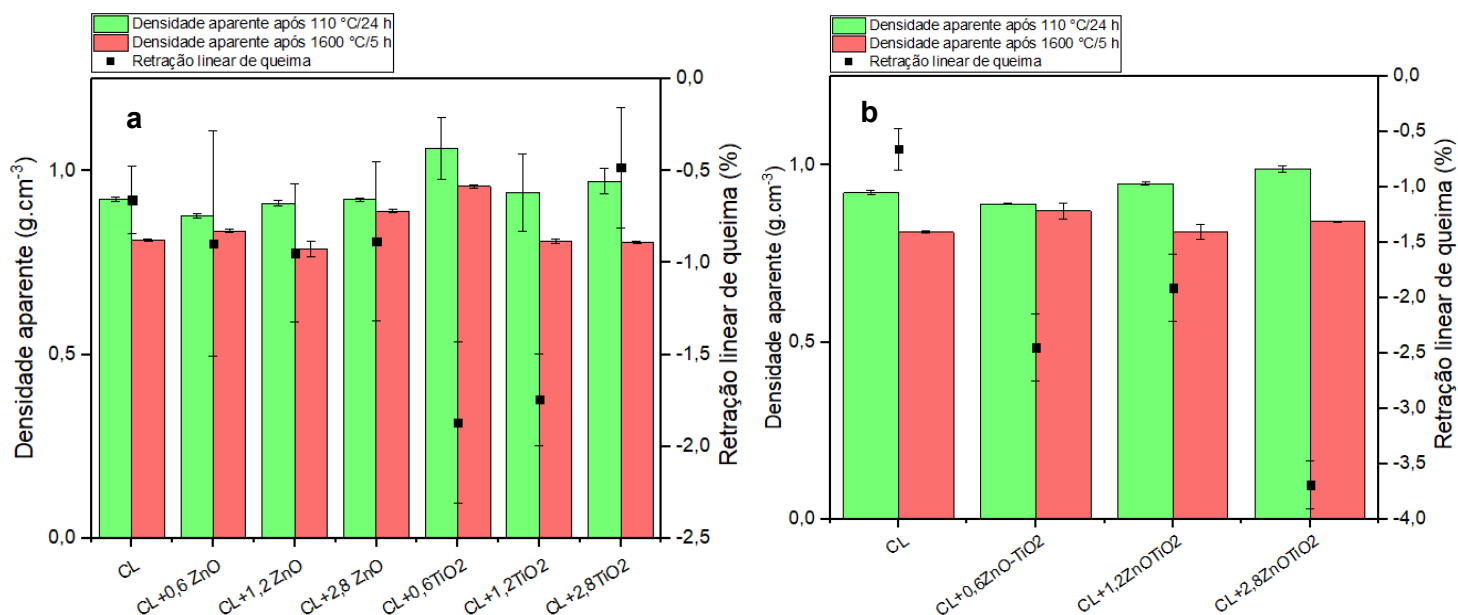


Figura 5.4- Densidade aparente a verde, densidade após a queima e retração linear de queima para amostras de referência, amostras contendo (a) ZnO e TiO₂ e (b) respectiva mistura ZnO-TiO₂.

Amostras contendo apenas ZnO apresentaram expansão similares quando comparada com a amostra base. Este resultado corrobora com resultados do FactSage onde a degradação do CA_6 na presença do opacificante e na faixa de concentração estudada é baixa. Além disso, é prevista a formação do espinélio de ZnO e formação de fases intermediárias contendo cálcio e alumínio que ratificam a menor densidade.

Amostras contendo apenas TiO_2 apresenta maior expansão quando comparado com a base e com ZnO quando em baixa concentração e uma menor expansão em sua concentração máxima de 2,8 mol%. A Figura 5.1a ilustra a existência do CA_6 em temperaturas relativamente baixas $<1300^\circ C$. Em um sistema reativo entre Al_2O_3 e CaO, vai provocar a expansão da estrutura antes mesmo da temperatura de sinterização do composto. Em baixas concentrações presume-se o efeito mineralizante do TiO_2 devido a presença da fase líquida, mas esta é em pequena quantidade, o que pode promover uma cinética acelerada para formação do CA_6 já em baixas temperaturas levando a expansão significativa da parede do poro (*strut*). Em contrapartida, 2,8% de TiO_2 apresenta quantidade significativamente maior para a formação da fase líquida e assim, promover além da formação da fase CA_6 , seu crescimento de grão anisotrópico e sinterização, demonstrando assim uma menor expansão quando comparado com as amostras base e ZnO.

Amostras contendo a combinação ZnO- TiO_2 apresentaram expansão superiores quando comparada com a amostra base e as amostras contendo ZnO ou TiO_2 . Este resultado sugere o trabalho em sinergia dos agentes opacificantes na microestrutura. O ZnO trabalha para mitigar a degradação do CA_6 enquanto TiO_2 promove sua formação em temperaturas mais baixas resultando em uma expansão mais pronunciada. Nota-se que para 2,8% da mistura, diferentemente da amostra contendo somente TiO_2 , a expansão é maior uma vez que a presença da fase líquida aumentou, aumentando a cinética da formação

do CA_6 e conseqüentemente seu crescimento anisotrópico.

A Figura 5.5 mostra a densidade e expansão relativa para amostras contendo Nb_2O_5 . Para baixas concentrações (abaixo de 0,3%) observa-se expansão equivalente a amostra base. Contudo, Nb_2O_5 como opacificante apresenta uma densidade aparente elevada para os teores de 1,2% e 2,8% após a queima demonstrando uma retração do corpo de prova. Tal retração pode ser associada à formação de fases intermediárias nas interfaces e o efeito promotor de sinterização que a presença de Nb_2O_5 pode ter em compostos aluminosos [59-61]. Assim, supõe-se que amostras contendo baixos teores de Nb_2O_5 não apresentou significativa interferência na formação e microestrutura da fase CA_6 , observada pelo difratograma da Figura 5.6.

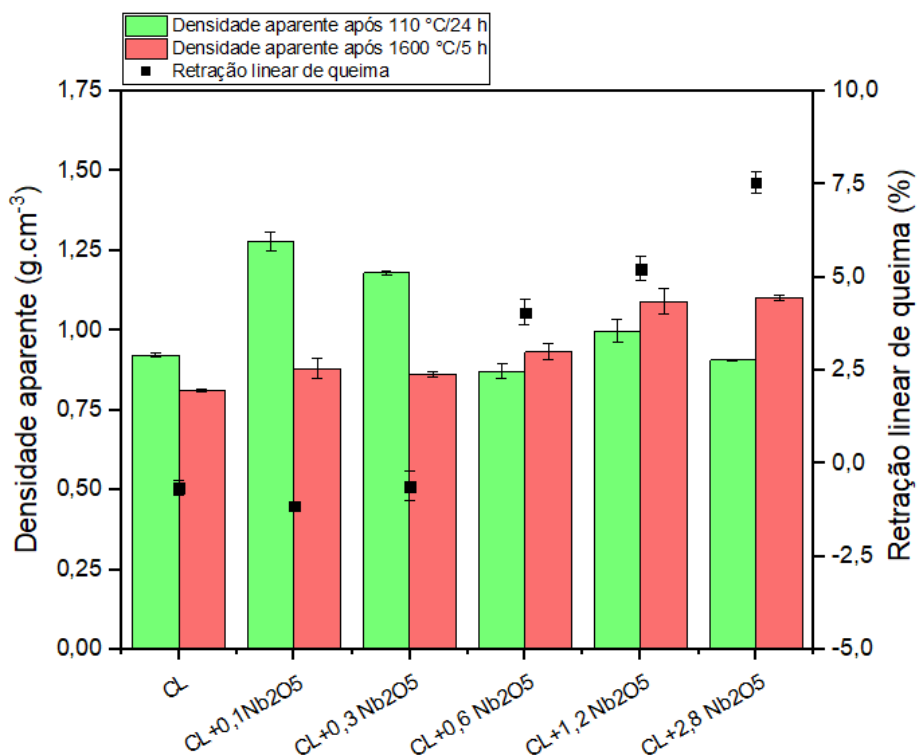
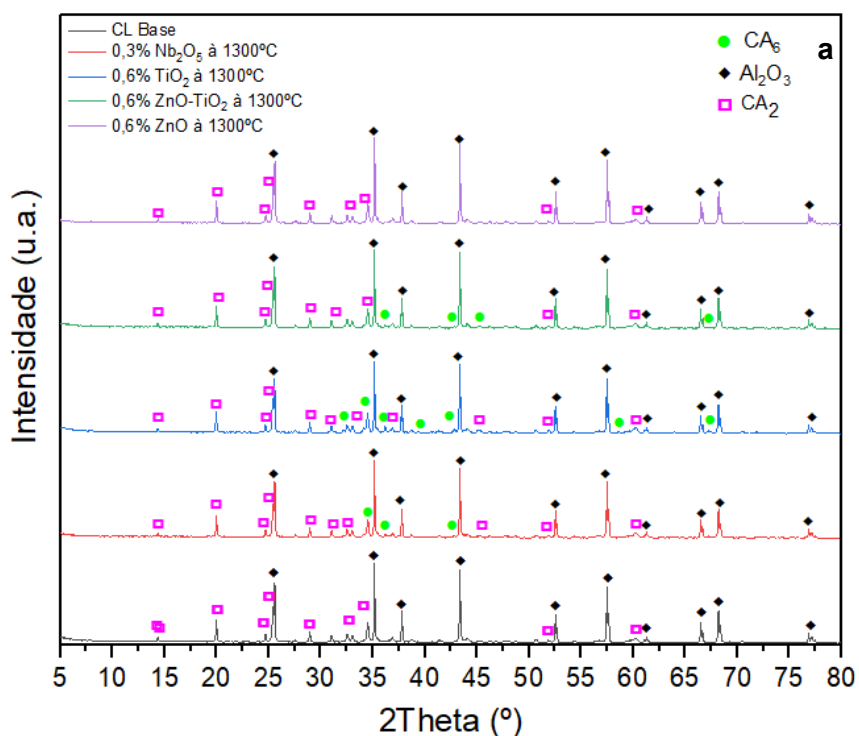


Figura 5.5- Retração linear de queima e densidade aparente das espumas cerâmicas, onde CL é a representação para Cimento Líquido (e indica que a amostra não recebeu opacificante); CL+ Nb_2O_5 em diferentes teores, variando de 0,1% a 2,8%.

A reação de formação do CA_6 a partir do composto intermediário CA_2 ocorre por difusão no estado sólido, portanto, é dependente, primordialmente, das características dos pontos de contato entre as partículas, da reatividade do CA_2 e Al_2O_3 , bem como o tempo de reação [55, 56, 62].

A Figura 5.6a apresenta difratogramas de Raio X para as amostras queimadas a 1300 °C e é possível verificar que na temperatura de 1300°C ocorre a formação de CA_2 em uma quantidade de cerca de 35% para todas as composições analisadas nessa temperatura. Na composição que recebeu 0,6% de TiO_2 como opacificante por exemplo, observa-se que obteve uma formação maior de hexaluminato de cálcio quando comparada com a composição de referência, apresentando 10% e 3% de hibonita, respectivamente, determinadas a partir do refinamento de Rietveld.



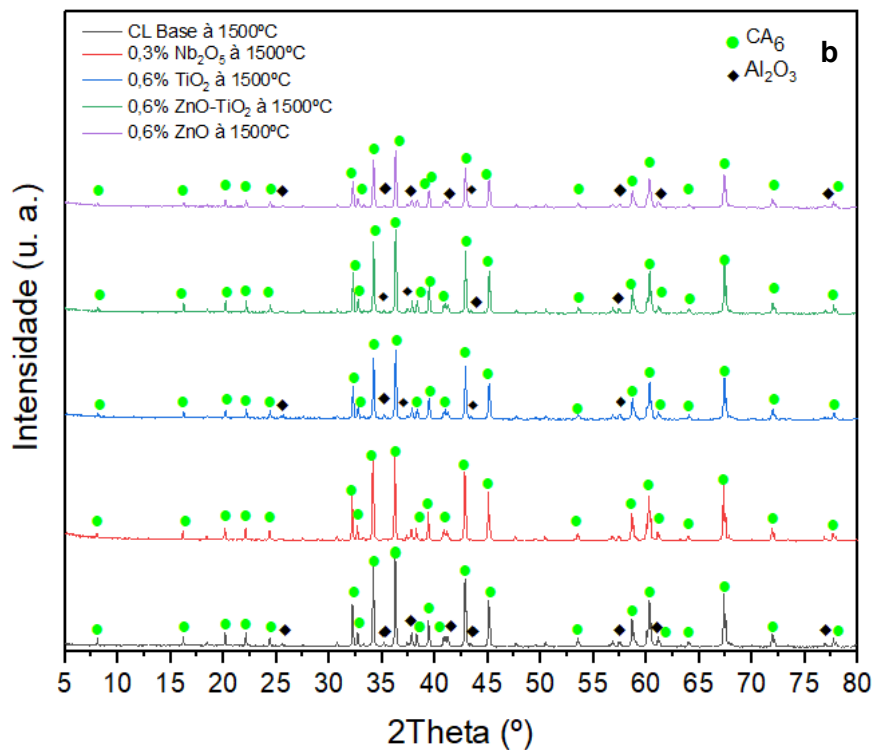


Figura 5.6- Difratoogramas de Raio X das espumas cerâmicas após tratamento térmico à (a) 1300 °C por 5 h e (b) 1500°C por 5 h.

A composição contendo 0,3% Nb_2O_5 queimada a 1300 °C também apresentou a formação antecipada do CA_6 confirmando sua ação mineralizante. Também se observou o mesmo comportamento para a mistura ZnO-TiO_2 . Nota-se os picos mais aparentes da formação do CA_6 para estes opacificantes quando comparado com ZnO , e a amostra base, o que ratifica a hipótese de formação precoce da fase CA_6 , permitindo seu crescimento anisotrópico na microestrutura levando a uma possível maior expansão. A literatura reporta efeitos promissores gerados pelo uso de agentes mineralizadores na formação de CA_6 , tais como a redução da temperatura de formação desta fase e seu aparecimento com maiores razões de aspecto, ou seja, uma morfologia acicular. No entanto, estes agentes são, em geral, passíveis de formar fase líquida em temperaturas intermediárias (entre 1000 °C e 1500 °C), o que pode vir a prejudicar a refratariedade do material [57, 62, 63]. Assim, é possível observar a

formação da fase CA_6 . A Figura 5.6b mostra o difratograma para todos os agentes opacificantes a uma dada concentração (0,3% Nb_2O_5 e 0,6% para os demais opacificantes) queimadas a 1500°C demonstrando a formação do CA_6 a cerca de 99% de conversão.

As amostras contendo TiO_2 e ZnO apresentaram comportamento frente a retração e porosidade já esperados como reportados na literatura, de forma que se espera a formação clássica de CA_6 acicular na microestrutura similar à amostra base [47]. Entretanto, o comportamento das amostras contendo Nb_2O_5 são intrigantes, de forma que os efeitos na microestrutura são apresentados e discutidos a seguir.

A Figura 5.7 exhibe micrografias das amostras base CL (a-b), contendo 0,1% (c-d) 0,3% (e-f) e 2,8% (g-h) de Nb_2O_5 como opacificante queimadas a 1600 °C por 5h. As micrografias foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura, nos aumentos de 1000 e 2000 vezes para todas as amostras analisadas. Para as amostras base, as contendo 0,1% e as 0,3% de Nb_2O_5 (Figura 5.7a - 5.7f) apresentaram formação da hibonita de formato acicular, porém mais refinada e alongada de aspecto em forma de agulhas.

Na amostra contendo 2,8% de Nb_2O_5 Figura 5.7g e 5.7h apresentou um significativo crescimento de grão e tanto do CA_6 quando para a matriz. A geometria acicular dos grãos de CA_6 é uma função das características da reação entre CA_2 e Al_2O_3 , onde parâmetros como a densidade de empacotamento das partículas, a fonte de Al_2O_3 e CaO utilizada, a presença de impurezas e a razão entre os tamanhos médios das partículas de Al_2O_3 e CaO podem afetar sua morfologia [55, 56, 58, 64]. Observa-se assim, a ação como agente de sinterização do Nb_2O_5 , notando crescimento de grão que provoca um aumento da densidade do material levando-o a retração.

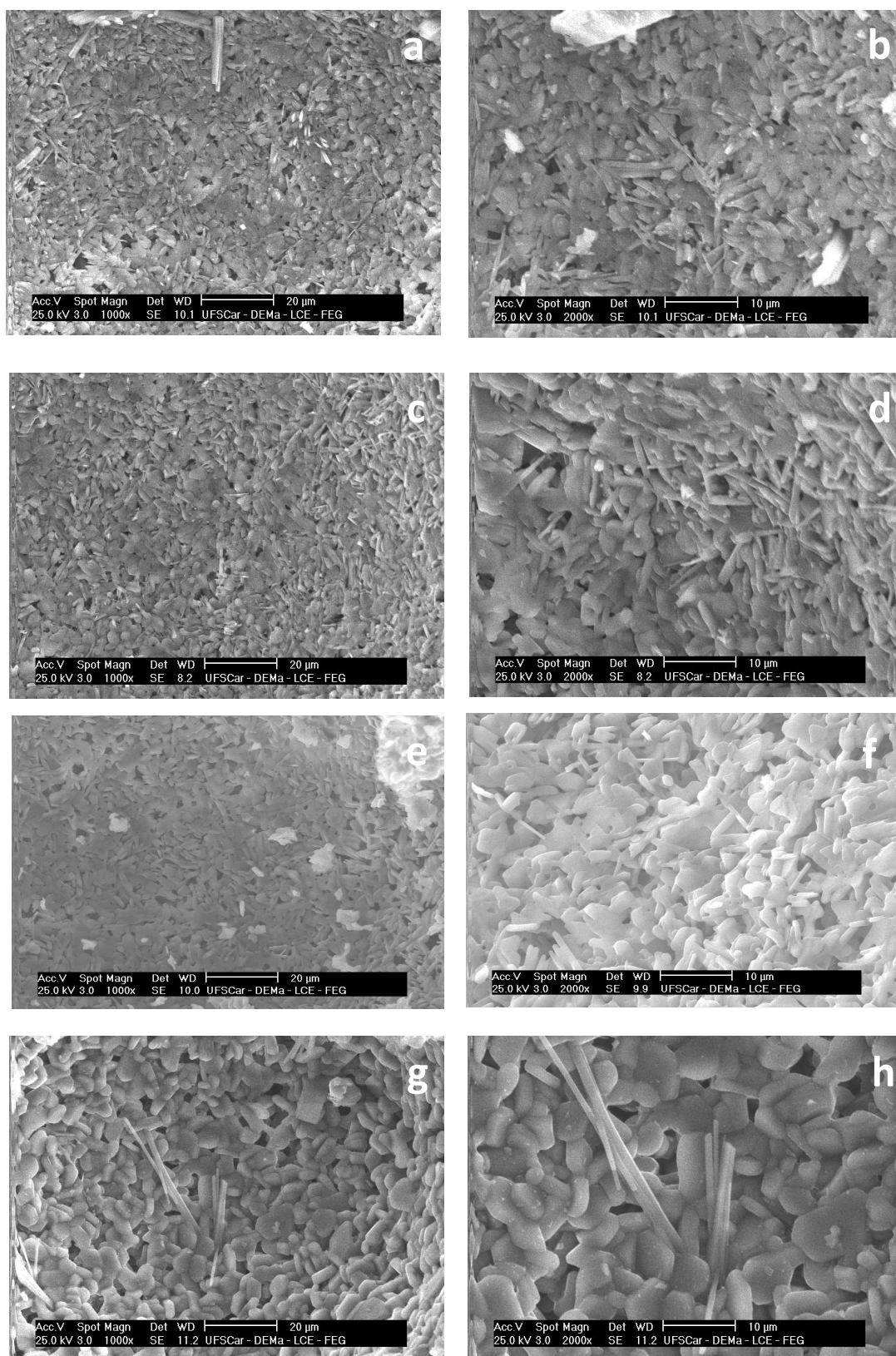


Figura 5.7- Microestrutura de espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de queimadas a 1600 °C por 5h analisadas com o microscópio eletrônico de varredura: (a-b) CL base; (c-d) CL+0,1%

Nb_2O_5 ; (e-f) CL +0,3%; (g-h) CL+2,8% Nb_2O_5 .

As alterações microestruturais ocasionadas pela adição do opacificante na suspensão aquosa de CAC para as espumas aqui referidas também podem ser ponderadas por intermédio da observação da microestrutura em microscópio ótico. As micrografias obtidas por microscópio ótico apresentaram informações sobre a distribuição de tamanho e formato dos poros. A Figura 5.8 apresenta micrografias da microestrutura de amostras contendo diferentes concentrações de TiO_2 e a distribuição do tamanho poros.

Analisou-se com o auxílio do Digimizer, o tamanho dos poros, onde para a amostra base apresentou $D_{50}=117,23\mu\text{m}$, e as amostras CL+0,6% TiO_2 $D_{50}=116,64\mu\text{m}$; para CL+1,2% TiO_2 $D_{50}=119,06\mu\text{m}$ e para CL+2,8% TiO_2 $D_{50}=124,36\mu\text{m}$. A amostra contendo maiores teores de TiO_2 apresenta um discreto aumento no tamanho em relação ao de menor teor. Os poros podem ser diretamente influenciados por composição química da amostra, processamento, presença de particulados, ação de dispersantes bem como a faixa granulométrica das cerâmicas constituintes. No caso o TiO_2 P90 aqui utilizado possui distribuição nanométrica com uma ordem de grandeza menor que a alumina, que é a matriz do composto. Os valores de D_{50} são próximos, o que dificulta estabelecer uma relação da influência do opacificante na espumação e por fim no tamanho do poro.

Contudo, observa-se que a sensível mudança do tamanho de poro acompanha a redução de densidade aparente após a queima destas amostras, sugerindo que apesar da coalescência de poros o sistema ainda dirige-se para uma maior porosidade. A maior porosidade pode assim ser advinda da formação precoce do CA_6 onde a polinucleação é provocada pelo TiO_2 .

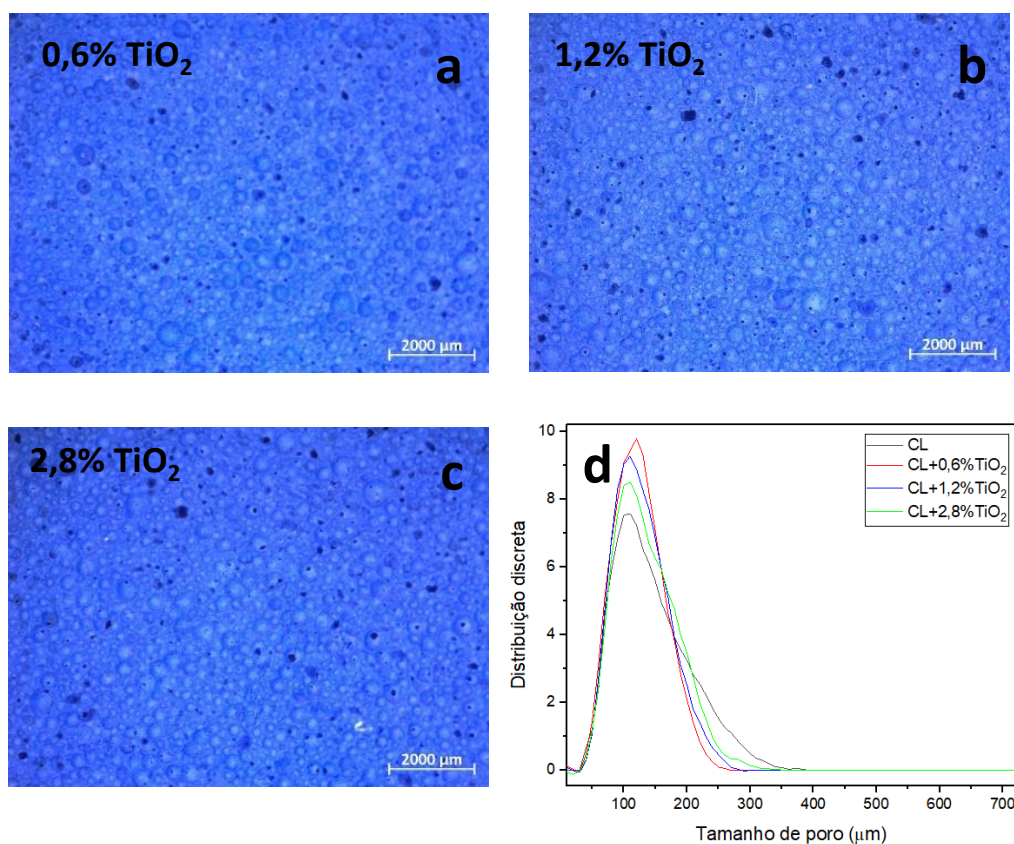


Figura 5.8- Micrografias das espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de óxido de zinco queimadas a 1600 °C por 5h: a) 0,6% TiO₂; b) 1,2% TiO₂; c) 2,8% TiO₂; (d) distribuição do tamanho de poros.

A Figura 5.9 (a-c) mostra micrografias da microestrutura das amostras contendo ZnO. De forma análoga ao que ocorrem com as amostras com dióxido de titânio, as amostras que receberam baixos teores de óxido de zinco como opacificante apresentaram valores de tamanho de poros similares entre si. Contudo, a amostra contendo maior teor de ZnO apresenta um aumento no tamanho dos poros com o valor do D₅₀ obtido da distribuição de tamanho de poros (Figura 6.9 d), analisado com o auxílio do Digimizer, onde para a amostra CL+0,6% ZnO D₅₀=118,65μm; para CL+1,2% ZnO D₅₀=115,83μm e para CL+2,8% ZnO D₅₀=145,07μm.

Esse aumento sugere uma possível influência do ZnO desestabilizando as bolhas e promovendo sua coalescência durante o

processamento de formação da espuma. Além disso, o tamanho das partículas de ZnO são menores, apresentando $D_{50}=0,8\mu\text{m}$, novamente se distanciando da fração granulométrica da mistura base de alumina, o que pode influenciar diretamente na estabilização das bolhas. Contudo, mesmo com tamanho de bolhas maiores, a densidade aparente manteve-se próxima das amostras sem opacificantes. Vale salientar que para o ZnO, não foi observado a formação precoce do CA₆.

A microestrutura porosa das amostras contendo Nb₂O₅ como opacificante é ilustrada na Figura 5.10 (a-e). Diferenciando-se da amostra base, das amostras contendo TiO₂ e as amostras contendo ZnO, a distribuição do tamanho de poros apresenta valores médios maiores, contudo com baixa variação entre si.

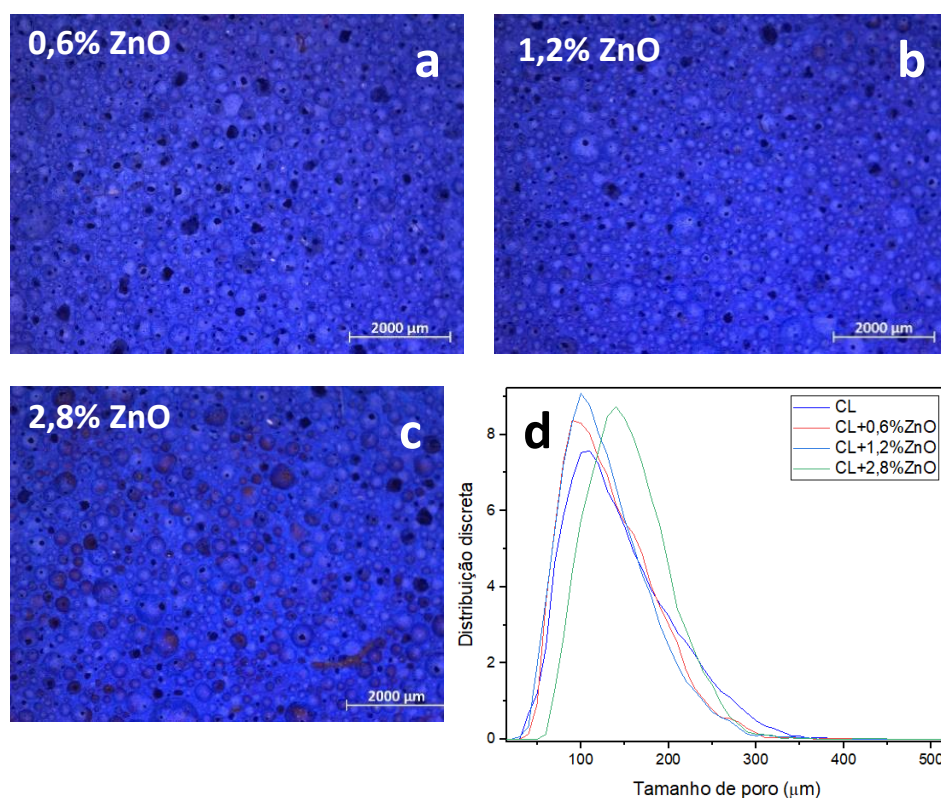


Figura 5.9- Micrografias das espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de óxido de zinco queimadas a 1600 °C por 5h: a) 0,6% ZnO; b) 1,2% ZnO; c) 2,8% ZnO; (d) distribuição do tamanho de poros.

O valor do D_{50} obtido da distribuição de tamanho de poros (Figura 6.10 f), analisado com o auxílio do Digimizer, são: CL+0,1% Nb_2O_5 $D_{50}=138,68\mu m$; CL+0,3% Nb_2O_5 $D_{50}=135,32\mu m$; CL+0,6% Nb_2O_5 $D_{50}=129\mu m$; para CL+1,2% Nb_2O_5 $D_{50}=142,83\mu m$ e para CL+2,8% Nb_2O_5 $D_{50}=138,10\mu m$. Além disso, é possível observar a tendência à distorção da esfericidade do poro bem com a presença de uma distribuição bimodal de poros para amostras contendo alto teor de Nb_2O_5 . Estes resultados podem ser esperados, uma vez que os processos de sinterização são potencializados pela presença deste opacificante e modificam severamente a microestrutura da cerâmica, como apresentado na Figura 5.7. Assim, este conjunto de resultados corrobora o comportamento de retração apresentada pelas amostras contendo Nb_2O_5 , diferenciando-se das demais amostras.

A Figura 5.11 exibe as micrografias para amostras contendo ZnO- TiO_2 com uma combinação dos opacificantes com as seguintes distribuição do tamanho de poros obtidas com o auxílio do Digimizer: CL+0,6% ZnO- TiO_2 $D_{50}=141,68\mu m$; para CL+1,2% ZnO- TiO_2 $D_{50}=119,35\mu m$ e para CL+2,8% ZnO- TiO_2 $D_{50}=113,86\mu m$. A diminuição do tamanho de poros sugere o trabalho sinérgico dos opacificantes ZnO e TiO_2 diferenciando-se dos resultados para suas aplicações isoladas, demonstrando a diminuição do impacto estrutural e aproximando-se da distribuição de poros do sistema sem opacificante. Como previsto pelo FactSage, o comportamento da mistura impacta na formação de fases líquidas e na formação da fase CA_6 , o que gera mudanças distintas na microestrutura final.

Ademais, partículas com diferente distribuição de tamanhos impactam na formação do corpo cerâmico durante seu processo de espumação podendo estabilizar ou não a bolha na espuma. Por fim, mesmo que sensivelmente a distribuição do tamanho de poros mudou, atribuir somente ao aditivo opacificante utilizado não é uma tarefa trivial e foge do escopo do trabalho. Elucida-se que o fato da inclusão dos opacificantes não alterar significativamente a microestrutura já é de

grande importância tecnológica, visto que o objetivo seja aproveitar seu efeito emissivo ou mesmo refletivo na aplicação.

Além disto, as cerâmicas macroporosas demonstraram estabilidade e reprodutibilidade para a distribuição de poros apresentadas, contudo, a distribuição de tamanho dos poros para a aplicação e faixa de temperatura em questão ainda está fora da faixa de maior eficiência. Pelissari *et. al* [14] demonstraram, por meio de modelamento matemático-computacional, que o tamanho dos poros possui uma influência direta com a condutividade efetiva de cerâmicas porosas, notando a existência de uma faixa ótima de diâmetro de poros (entre 0,5 μm e 3 μm) que tem por resultado uma menor condutividade efetiva do material para a faixa de temperatura entre 1400 °C e 1800 °C, isso para amostras tendo como base a alumina com 70 % de porosidade.

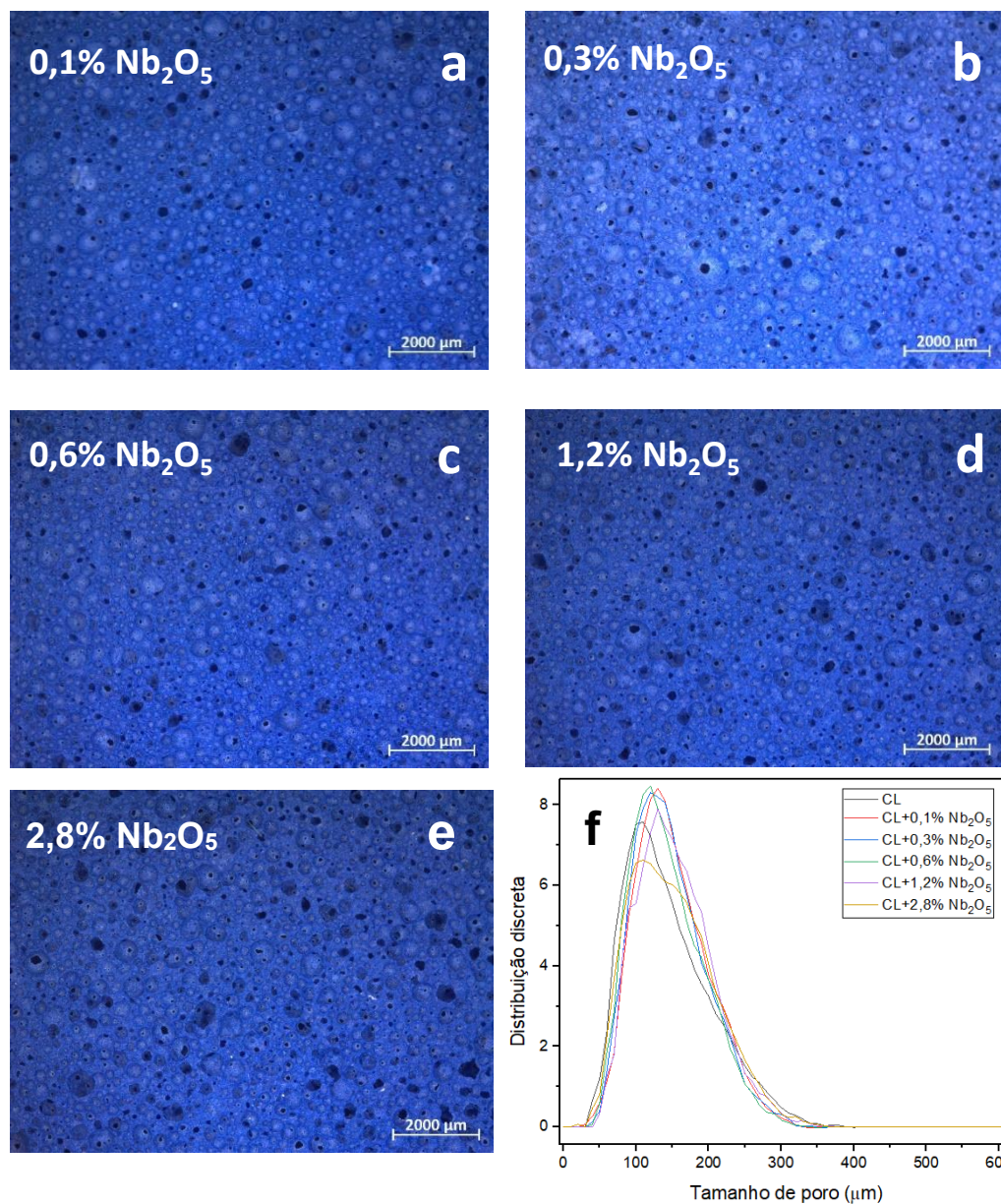


Figura 5.10- Micrografias das espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de óxido de zinco queimadas a 1600 °C por 5h: a) 0,1% Nb_2O_5 ; b) 0,3% Nb_2O_5 ; c) 0,6% Nb_2O_5 ; (d) 1,2% Nb_2O_5 ; (e) 2,8% Nb_2O_5 ; (f) distribuição do tamanho de poros.

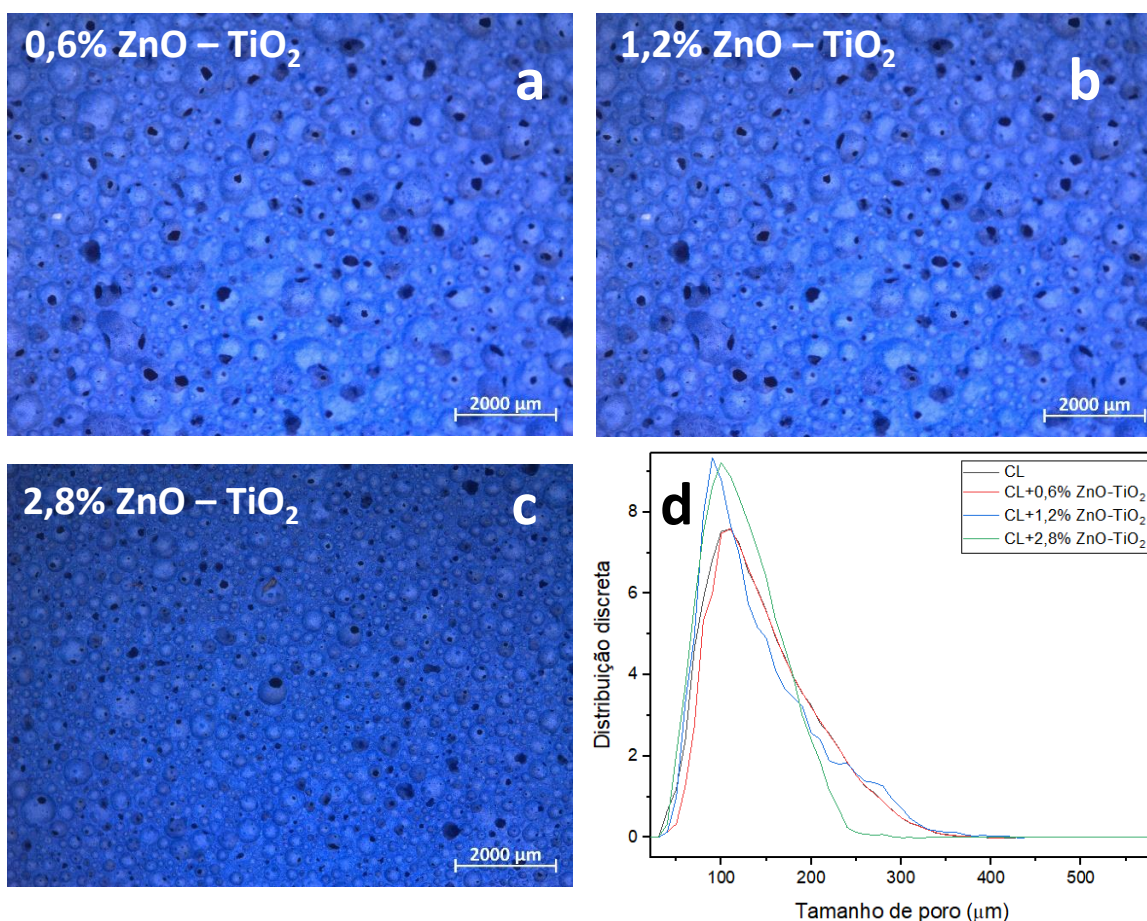


Figura 5.11- Micrografias das espumas cerâmicas queimadas com diferentes teores de óxido de zinco queimadas a 1600 °C por 5h: a) 0,6% ZnO-TiO₂; b) 1,2% ZnO-TiO₂; c) 2,8% ZnO-TiO₂; (d) distribuição do tamanho de poros.

Os efeitos da presença dos opacificantes na resistência mecânica à compressão a verde e na porosidade total das amostras a verde são apresentados na Figura 5.12a, 5.12c e 5.12e, enquanto para as amostras queimadas a 1600°C são apresentados na Figura 5.12b, 5.12d e 5.12f. Para amostras contendo ZnO apresenta um decréscimo na resistência mecânica a verde com o aumento da quantidade de opacificante. Amostras contendo TiO₂ apresentam resistência mecânica a verde maiores, quando comparados com a amostra base e a amostra contendo ZnO, porém possui a mesma tendência de quando a concentração é aumentada. Este efeito pode estar relacionado à mudança química e

composicional do composto com a adição dos opacificante, além da diferença de distribuição do tamanho de grãos dos opacificantes desviando do empacotamento ideal. Como pode ser esperada, a mistura dos dois componentes apresentou comportamento intermediário, aumentando a resistência mecânica para baixas concentrações, mas diminuindo quando a composição é aumentada para 2,8%. A presença de Nb_2O_5 também aumentou na média a resistência mecânica a verde.

A resistência mecânica após a queima à 1600 °C (Figura 5.12b, 5.12d e 5.12f) das amostras contendo opacificantes são superiores quando comparadas a amostra base. Pode ser atribuído ao fato dos opacificante provocarem a presença de fases líquidas intermediárias e reativas durante o processo de sinterização, o que pode diminuir a presença de microtrincas no *strut* da microestrutura.

A formação de fases líquidas ou fases transientes podem ter grande impacto na aplicação do material, especificamente na sua refratariedade. A partir de resultados apresentados até o momento, escolheu-se as amostras com melhor desempenho para todos os diferentes opacificantes, até então, para a realização de testes de refratariedade sob carga (RUL, sigla em inglês) conforme ilustra a Figura 5.13. As amostras foram pré-queimadas a 1600 °C por 5 h para o teste, visando validar os resultados e avaliar os sistemas reais fora de equilíbrio termodinâmico. Tal técnica investiga o comportamento real do material sob uma carga constante (0,02MPa) e uma temperatura crescente (de 25 °C a 1600 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹). O comportamento das curvas está diretamente relacionado à refratariedade das amostras, assim, quanto maior a temperatura em que a amostra começa a reduzir de tamanho e apresentar fluência, mais refratário é o material.

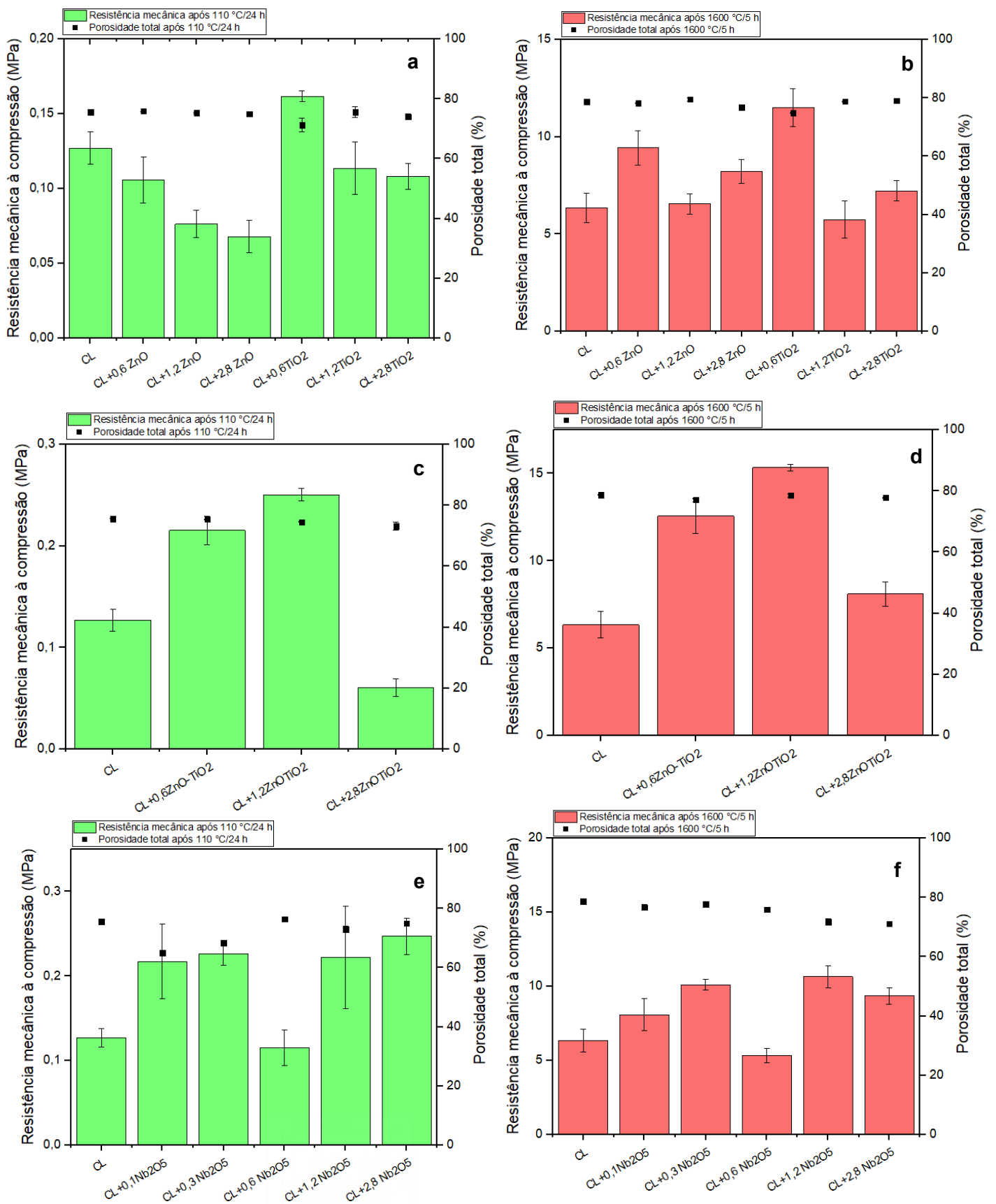


Figura 5.12- Resistência mecânica e porosidade total das espumas

cerâmicas (a-b) CL + ZnO e CL + TiO₂; (c-d) CL + ZnO-TiO₂; (e-f) CL + Nb₂O₅.

Avaliando a Figura 5.13, pode-se observar que as composições apresentaram comportamentos próximos um dos outros quanto às perdas de refratariedade e não apresentaram grandes alterações comparadas à composição base. O valor T_{0.5} apresentado na Tabela 5.1 é definido como a temperatura na qual o material encolheu 0,5% de seu comprimento máximo e é relevante, pois serve de referência para a definição da temperatura máxima de uso do refratário. Considerando a viscosidade das fases líquidas formadas obtidas por simulação no FactSage em uma isoterma para os compostos contendo ZnO= 0.089 Pa.s; TiO₂= 0.113 Pa.s e ZnO-TiO₂ (equimolares) = 0,101 Pa.s, mostram que os valores são próximos e quando formados, podem de fato apresentar comportamentos de fluência similares. Paralelamente, o experimento realizado demonstrou que a pequena quantidade utilizada não compromete a sua refratariedade e quanto a este aspecto é ainda seguro a sua aplicação.

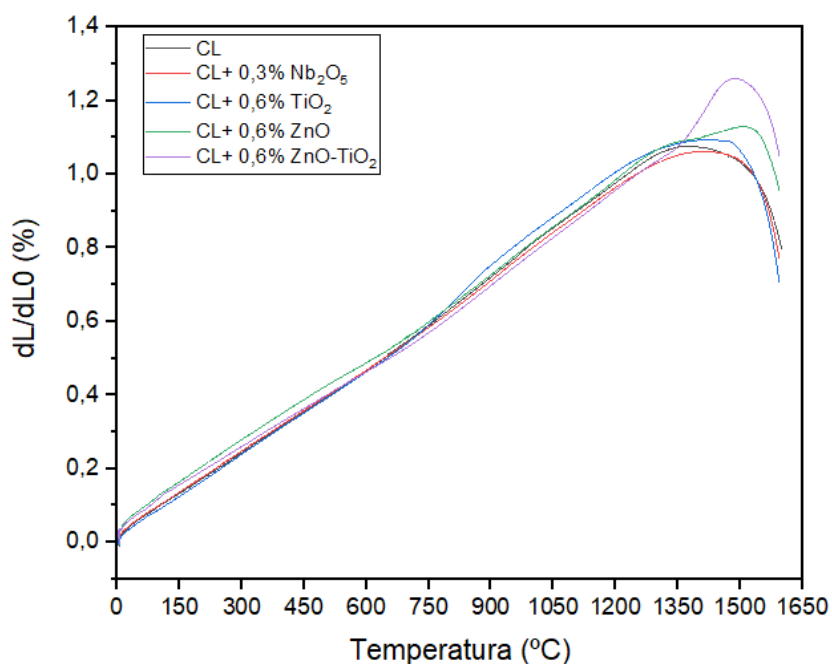


Figura 5.13- Refratariedade sob carga das espumas cerâmicas

contendo Nb_2O_5 , TiO_2 , ZnO , ZnO-TiO_2 como agente opacificante / mineralizador e da composição base (sem nenhum agente).

Tabela 5.1- Valores de $T_{0.5}$ obtidos por análise de refratariedade sob carga das formulações contendo Nb_2O_5 , TiO_2 , ZnO , ZnO-TiO_2 e da composição base.

Concentração	Opacificante	$T_{0.5}$ (°C)
0,3%	Nb_2O_5	1594
0,6%	TiO_2	1591
	ZnO	1591
	ZnO-TiO_2	1592
Composição Base	-	1599

6 CONCLUSÕES

As demandas por materiais que propiciem isolamento térmico e revestimento de equipamentos que operam em elevadas temperaturas são excelentes impulsionadores para a inovação em materiais cerâmicos refratários. Em tal contexto, não somente fatores econômicos, muitas vezes traduzidos na relação entre custos e desempenho, são de extrema importância. Perspectivas como saúde, proteção ambiental, segurança, eficiência energética e de outros recursos (como matérias-primas) da mesma forma são fatores que esclarecem a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais refratários com melhor desempenho e aptos a atenderem as necessidades dos usuários finais.

Neste sentido, buscou-se desenvolver uma suspensão aquosa de cimento de aluminato de cálcio cuja reação de hidratação pudesse ser ativada posteriori, com uma rota de processamento a úmido, visando uma melhor homogeneização da composição utilizada.

Considerando os resultados das investigações teóricas e experimentais dirigidas ao longo desse trabalho e somadas às comparações realizadas tendo como referência os demais estudos contidos na literatura sobre o assunto, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

- As simulações realizadas com o auxílio do FactSage conseguiram prever as formações de fase líquida e degradação da fase CA_6 com a adição de TiO_2 , bem como previu resultado intermediário para a combinação dos opacificantes.
- A combinação $ZnO-TiO_2$ apresentaram expansão superiores quando comparada com a amostra base e as amostras contendo ZnO ou TiO_2 , sugerindo a sinergia dos opacificantes, onde o ZnO mitiga a degradação do CA_6 enquanto TiO_2 promove sua formação em temperaturas mais baixas e apresenta efeito mineralizante.

- Através dos difratogramas de Raio X e com o refinamento de Rietveld a composição que recebeu 0,6% de TiO_2 obteve uma formação maior de hexaluminato de cálcio quando comparada com a composição de referência. Nos difratogramas observa ainda picos mais aparentes da formação antecipada de CA_6 .

- A resistência mecânica após a queima à 1600 °C das amostras contendo opacificantes são superiores quando comparadas a amostra base, podendo ser atribuído ao fato dos opacificante provocarem a presença de fases líquidas intermediárias e reativas durante o processo de sinterização, gerando uma diminuição na presença de microtrincas no *strut* da microestrutura.

- As amostras contendo 0,1% e 0,3% de Nb_2O_5 apresentaram formação da hibonita de formato acicular, porém mais refinada e alongada de aspecto em forma de agulhas, expansão dos corpos de prova e porosidade total próxima de 80%. As amostras com TiO_2 e ZnO apresentaram comportamento frente a retração e porosidade conforme esperado como reportados na literatura.

- As porosidades totais média para todas as composições ficaram em torno de 80%, exceto para as amostras contendo teores mais elevados de Nb_2O_5 , devido principalmente à sua retração. Para estes corpos de prova contendo Nb_2O_5 , nota-se crescimento de grão e modificação morfológica do CA_6 em detrimento da densificação.

- Mediante os experimentos realizados se torna claro que a pequena quantidade utilizada dos agentes opacificantes não compromete a refratariedade do material, sendo assim, segura a sua aplicação.

- A inclusão dos opacificantes nas cerâmicas macroporosas não altera significativamente a microestrutura, demonstra estabilidade e reprodutividade, o que apresenta grande importância tecnológica, visto que possibilita uma aplicação no efeito emissivo ou mesmo refletivo nas cerâmicas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Considerando os resultados apresentados realizar mais investigações quanto ao uso do Nb_2O_5 ;
- Realizar testes utilizando o espumômetro e comparar com os resultados obtidos pela espumação direta;
- Realizar testes de condutividade térmica para as composições mais promissoras;
- Realizar experimentos quanto ao módulo elástico *in situ* para todas as composições aqui utilizadas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Sarkar R., **Refractory Technology: Fundamentals and Applications**, Taylor & Francis Group, LLC, 2017.

[2] **American Elements**. Disponível em: <https://www.americanelements.com/refractory-ceramics>. Acessado em 12/07/2021.

[3] Norton, M. G.; Carter, C. B., **Ceramic Materials: Science and Engineering**, Springer Science, New York, 2^o edition, 2013.

[4] Maréchal M. *et al.*, **New insulating and refractory mineral foam: Structure and mechanical properties**. Materials Science & Engineering A, 780, 139-153, 2020.

[5] M. M Fragos, Trouillez, **Le guide de l'isolation**, Fine Media-Solocal Group, Paris, 2012. <https://isolation.ooreka.fr/ebibliotheque/liste>.

[6] Han, Y. *et al.*, **Fabrication and characterization of macroporous flyash ceramic pellets**. Materials Characterization, 62, 817 – 824, 2011.

[7] Borges, O. H., **Formação de hexaluminato de cálcio in situ em refratários macroporosos: caminhos para o desenvolvimento de isolantes térmicos mais eficientes e ecológicos**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, SP. 2020.

[8] Wang M. *et al.*, **Mesoscopic predictions of the effective thermal conductivity for microscale random porous media**. Physical Review E 75, 036702, 2007.

[9] Zheng Q. *et al.*, **Advances in thermal conductivity for energy applications: a review**. Progress in Energy, 3, 012002, 2021.

[10] Demtröder W., **Mechanics and Thermodynamics**. Springer

International Publishing Switzerland, Germany, 2017.

[11] Struchtrup H., **Thermodynamics and Energy Conversion**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

[12] Levenspiel O., **Engineering Flow and Heat Exchange**. Springer Science, New York, Third Edition, 2014.

[13] Radi, H. A.; Rasmussen, J. O., **Principles of Physics for Scientists and Engineers**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

[14] Pelissari, P.I.B.G.B. *et al.*, **Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications**. *Ceramics International*, v. 43, n. 16, 13356–13363, 2017.

[15] Vivaldini, D.O. *et al.*, **Revisão: fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho**. *Cerâmica*, v. 60, n. 354, 297–309, 2014.

[16] Surendranathan, A. O., **An Introduction to Ceramics and Refractories**. Taylor & Francis Group, LLC, 2015.

[17] Santos Jr., T. **Cerâmicas refratárias macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis estabilizadas com partículas cerâmicas**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

[18] Nait-Ali B. *et al.*, **Thermal conductivity of highly porous zirconia**. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 3567–3574, 2006.

[19] Lee O. *et al.*, **Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements**, *J. Non-Cryst. Solids* 298, 287–292, 2002.

[20] Rottmann M. *et al.*, **Thermal conductivity and extinction coefficient of opacified expanded perlite for vacuum super insulation up to 1073 K**. *International Journal of Thermal Sciences*, 163, 106813, 2021.

[21] Modest, M. F., **Radiative Heat Transfer**, 2^o edition, Academic Press, New York, 61–196, 2003.

[22] Studart, A. R. *et. al.*, **Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review**, J. Am. Ceram. Soc., 89, 1771–1789, 2006.

[23] Rahaman, M. N., **Ceramic Processing**, 2^o edition, Taylor & Francis Group, New York, 2017.

[24] Hiemenz, P. C.; Rayagopalan, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**, 3^o edition, Marcel Dekker Inc, New York, 1997.

[25] Loa, Y. W.; Weia, W. C. J.; Hsueha, C. H. **Low thermal conductivity of porous Al₂O₃ foams for SOFC insulation**, Materials Chemistry and Physics, 129, 326– 330, 2011.

[26] Sabol, R. **High-Temperature Insulating Wools: Classification**. Industrial Heating, 1–6, 2016.

[27] Yurkov, A. L.; Aksel'rod, L. M. **Properties of heat-insulating materials (A review)**. Refractories and Industrial Ceramics, v. 46, n. 3, 170 - 174, 2005.

[28] Carniglia S. C.; Barna, G. L., **Handbook of industrial refractories technology: Principles, Types, Properties and Applications**. Copyright Noyes Publications, 1992.

[29] Fey, T. **Determination of the representative volume-of-interest (REVOI) in ceramic replica foams**. Open Ceramics 7, 100154, 2021.

[30] Zheng, Y.; Luo, X.; You, J.; Peng, Z; Zhang, S. **Ceramic foams with highly open channel structure from direct foaming method in combination with hollow spheres as pore-former**. Journal of Asian Ceramic Societies, vol. 9, n 1, 24–29, 2021.

[31] Colombo, P.; Bernardo, E.; Biasetto, L. **Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin**. Journal American Ceramic Society, vol. 87,

n 1, 152-154, 2004.

[32] Lyckfeldt, O.; Ferreira, J. M. F. **Processing of Porous Ceramics by 'Starch Consolidation'**. Journal of the European Ceramic Society, 18, 131-140, 1998.

[33] Colombo P., **Conventional and novel processing methods for cellular ceramics**. Philos Trans A Math Phys Eng Sci., 364, 109–124, 2006.

[34] Pabst W. *et al.*, **Preparation and characterization of porous alumina–zirconia composite ceramics**, J. Eur. Ceram. Soc., 31, 2721–2731, 2011.

[35] Hammel E. C. *et al.*, **Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review**. Ceram. Int., 40, 2014.

[36] Nishihora R. K. *et al.*, **Manufacturing porous ceramic materials by tape casting- a review**. J. Eur. Ceram. Soc., 38, 2018.

[37] Salvini, V.R. *et al.*, **Nontoxic processing of reliable macro-porous ceramics**. International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 13, n. 3, 522–531, 2016.

[38] Santos Jr., T. *et al.*, **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, 4243–4252, 2020.

[39] Finhana, I. C. *et al.*, **Direct foaming of macroporous ceramics containing colloidal alumina**. Ceramics International, v. 47, n. 11, p. 15237–15244, 2021.

[40] Zhao J. J. *et al.*, **Optical and radiative properties of infrared opacifier particles loaded in silica aerogels for high temperature thermal insulation**. International Journal of Thermal Sciences, 70, 54 – 64, 2013.

[41] Zou, W. *et al.*, **Opacifier embedded and fiber reinforced alumina-based aerogel composites for ultra-high temperature thermal insulation**.

Ceramics International, 45, 644–650, 2019.

[42] Zhang, R. *et al.*, **High-temperature resistant Y_2SiO_5 - TiO_2 aerogel composite for efficient thermal insulation**. J. of Porous Materials, 2020.

[43] Liu, X. *et al.*, **Foam-gelcasting preparation of $ZrSiO_4$ modified porous mullite ceramics**. Ceramics - Silikáty 64 (3), 365-370, 2020.

[44] Hashimoto, S. *et al.*, **Fabrication of porous spinel ($MgAl_2O_4$) from porous alumina using a template method**. Ceramics International 39, 2077–2081, 2013.

[45] Zou, W. *et al.*, **Opacifier embedded and fiber reinforced alumina-based aerogel composites for ultra-high temperature thermal insulation**. Ceramics International, 45, 644–650, 2019.

[46] Yu, H. *et al.*, **Thermal radiation shielded, high strength, fire resistant fiber/nanorod/ aerogel composites fabricated by in-situ growth of TiO_2 nanorods for thermal insulation**. Chemical Engineering Journal 418, 129342, 2021.

[47] Borges, O. H. *et al.*, **CA_6 -based macroporous refractory thermal insulators containing mineralizing agents**. Journal of the European Ceramic Society, v. 40, n. 15, 6141 - 6148, 2020.

[48] Hsu Y. *et al.* **Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina**. Ceramics International, v 34, n 5, 1183-1187, 2008.

[49] Hsu Y. **Influence of Nb_2O_5 additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders**. Materials Science and Engineering: A, v. 399, n 1–2, 232-237, 2005.

[50] Santos, W. N. *et al.*, **Effect of Addition of Niobium Oxide on the Thermal Conductivity of Alumina**. Journal of the European Ceramic Society, 18, 807-811, 1998.

[51] Santos Jr., T. *et al.*, **Calcium aluminate cement aqueous**

suspensions as binders for Al₂O₃-based particle stabilised foams. Ceramics International, v. 47, n. 6, 8398 - 8407, 2021.

[52] ASTM C380-00: Standard test methods for apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure. 2013.

[53] ASTM C1113: Standard test method for thermal conductivity of refractories by hot wire (Platinum Resistance Thermometer Technique). 2019.

[54] ABNT NBR ISO 1893: Produtos refratários- Determinação da refratariedade sob carga- Método diferencial com aumento de temperatura. 2014.

[55] Domínguez, C. *et al.*, **Microstructure development in calcium hexaluminate.** Journal of the European Ceramic Society, v. 21, n. 3, 381–387, 2001.

[56] Salomão, R. *et al.*, **Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA₆) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates.** Journal of the European Ceramic Society, v. 36, n. 16, p. 4225–4235, 2016.

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

[58] Hsu, Y.-F. **Influence of Nb₂O₅ additive on the densification and microstructural evolution of fine alumina powders.** Materials Science and Engineering A, 399, 232–237, 2005.

[59] Piralek, B. *et al.*, **Phase equilibria in the CaO–Nb₂O₅ system up to 1600 °C: New experimental results.** Ceramics International, vol 45, A, 1562-1568, 2019.

[60] Yang Y. *et al.*, **Low-temperature sintering of Al₂O₃ ceramics doped with 4CuO-TiO₂-2Nb₂O₅ composite oxide sintering aid.** Journal of the

European Ceramic Society, 40, 5504–5510, 2020.

[61] Sebastian, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. Elsevier Ltd. 379-443, 2008.

[62] An, L.; Chan, H. M.; Soni, K. K. **Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites**. Journal of Materials Science, v. 31, n. 12, 3223–3229, 1996.

[63] Sakihama, J.; Salomão, R. **Microstructure development in porous calcium hexaluminate and application as a high-temperature thermal insulator: a critical review**. Interceram- International Ceramic Review, v. 68, 58–65, 2019.

[64] Li, Y. *et al.*, **Fabrication of calcium hexaluminate-based porous ceramic with microsilica addition**. International Journal of Applied Ceramic Technology, v. 15, n. 4, 1054–1059, 2018.

[65] De la Iglesia, P. G. *et al.*, **Microstructural development and mechanical performance of mullite-alumina and hibonite-alumina ceramics with controlled addition of a glass phase**. Ceramics International, vol 44, 12292-2299, 2018.

[66] Liu, X. *et al.*, **In-situ synthesis of porous calcium hexa-aluminate ceramics and growth mechanism of the plate-like grains**. Ceramics International, 41, 14727–14732, 2015.