

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

CERÂMICAS REFRAATÁRIAS MACROPOROSAS DERIVADAS DE ESPUMAS
ULTRAESTÁVEIS ESTABILIZADAS COM PARTÍCULAS CERÂMICAS

Tiago dos Santos Junior

São Carlos-SP
2020

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

**CERÂMICAS REFRAATÁRIAS MACROPOROSAS DERIVADAS DE ESPUMAS
ULTRAESTÁVEIS ESTABILIZADAS COM PARTÍCULAS CERÂMICAS**

Tiago dos Santos Junior

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88882.332705/2019-01

São Carlos-SP
2020

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2016), Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2013).

“Pois aquele que busca descobrir deve primeiro reduzir-se a uma sorte de idealismo abstrato e entregar-se, em solene e doce sujeição, às faculdades que contemplam e imaginam.”

Edward Bulwer-Lytton, Zanoni.



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 Tese de Doutorado do candidato Tiago dos Santos Junior, realizada em 03/11/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche (UFSCar)

Prof. Dr. Paschoal Bonadia Neto (RHI Magnesita)

Profa. Dra. Vânia Regina Salvini (FATEC)

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

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

AGRADECIMENTOS

É impressionante como um período de quatro anos, que parece curto frente à duração de uma vida, foram tão importantes para a formação de minha pessoa. Embora os resultados técnicos sejam importantes, creio que o fruto maior desses anos de dedicação exclusiva e, muitas vezes, renúncia, é a pessoa que emerge no fim desse trajeto. Diferentes agentes contribuíram de maneira mais direta durante este período, e a eles direciono meus agradecimentos. Agradeço:

À minha família, especialmente aos meus pais Tiago e Creuza e aos meus irmãos Vitor, Guilherme e Wagner pelo inestimável apoio durante toda a caminhada;

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pelo acolhimento, por acreditar em meu potencial, por todo ensinamento e pela orientação desta tese;

À Prof. Dra. Vânia Regina Salvini, pelos ensinamentos, por toda generosidade em compartilhar o que sabe e pelo companheirismo durante todo este período;

Ao Otávio Henrique Borges, pela amizade, pela determinação, pelos questionamentos e por toda a disposição;

Ao Dr. Roger Gonçalves pela permanente atenção, parceria e competência, essenciais para que os principais resultados deste trabalho fossem alcançados;

Aos técnicos Guilherme Gianini Morbioli, José Roberto Binoto, Walter Mariano por toda a disposição em auxiliar e, mais precisamente, nos socorrer;

Aos alunos de iniciação científica, estagiários ou em conclusão de curso Gustavo Cogo e Silva, Carolina Ierck Pereira, Carla Saliby, Vitor Vianna de Souza Machado, Cristiano Lenierson Jolo Junior, Icaro Caldeira Finhana, Pedro Petile e Gabriel Hideki Ogashawara, pelo auxílio, por aceitarem os desafios propostos e pela oportunidade de contribuir para a formação de cada um deles;

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM), pelo convívio, pelo companheirismo e por todo o apoio;

Aos parceiros da Imerys, Christopher Parr, Christoph Wöhrmeyer e Carl Zetterström, por acreditarem em nossa proposta;

À *Federation for International Refractory Research and Education (FIRE)*, em especial aos senhores Christopher Parr e Sido Sinnema, por todo o apoio, essencial para a execução desta pesquisa;

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, em especial ao Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva, Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza e M. Carlos Henrique Magalhães Fernandes pelas contribuições a este trabalho;

À Secretaria de Informática da UFSCar (SIn-UFSCar) pelos recursos computacionais disponibilizados pelo serviço Cloud@UFSCar;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante a execução desta tese (Processo: 88882.332705/2019-01);

À BASF, em especial ao senhor Konrad Wütz, por nos atender tão prontamente e pela doação de aditivos para a produção de espumas;

À Almatís, à RHI Magnesita e à Elkem pela doação de diferentes matérias-primas;

Aos fratres e sorores da Loja Rosacruz – AMORC São Carlos e aos colegas da Escola de Ballet Corpo e Arte pelos importantes momentos de reflexão filosófica, fraternidade, arte e inspiração;

Aos amigos de São Carlos, Itaú de Minas, Belo Horizonte, Lyon, Curitiba, Recife, àqueles que foram se aventurar nesse mundo e também àqueles que fizeram a transição (desses, a saudade é grande), agradeço pela torcida e por enxergarem o melhor em mim, especialmente quando eu mesmo não fui capaz de vê-lo.

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

RESUMO

A inovação em materiais para conservação do calor em processos industriais operantes em elevadas temperaturas é uma importante estratégia para a Eficiência Energética. Estudos fundamentais podem apoiar o desenvolvimento de novos materiais refratários e a adoção de rotas de processamento que causem menor impacto ambiental também deve ser um compromisso social. Esta tese apresenta o desenvolvimento de cerâmicas refratárias macroporosas à base de Al_2O_3 por meio da técnica de espumação direta. Baseando-se em simulações mecânico-quânticas, espumas líquidas estabilizadas com partículas de Al_2O_3 foram desenvolvidas por meio da hidrofobização parcial de suas superfícies com aminoácidos atóxicos. Tais espumas apresentaram longo tempo de vida, sendo estáveis por mais de 100 horas. Para a produção de sólidos com resistência mecânica adequada ao manuseio, um ligante baseado em cimento de aluminato de cálcio foi desenvolvido, também com suporte de simulações mecânico-quânticas. Tal ligante consiste em uma suspensão aquosa de partículas de cimento cuja estabilidade é devida à ação do gluconato, uma molécula atóxica. As reações de hidratação dos aluminatos de cálcio foram reativadas com o uso de um ácido orgânico fraco, e permitiram a produção de corpos cerâmicos com elevada porosidade ($\geq 70\%$), com resistência mecânica à compressão uniaxial atingindo 30 MPa. Também se investigou a formação de uma fase de menor densidade volumétrica para a redução da retração volumétrica durante a queima. Carbonato de cálcio foi utilizado e, após processamento a 1600°C por 5 horas, a fase hexaluminato de cálcio (CA_6) se formou, contribuindo para a redução da retração, de 19% para 4%, mantendo a porosidade total superior a 80%. Os resultados desta tese demonstram que a associação de técnicas computacionais a nível quântico e técnicas experimentais favorecem o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias avançadas que associem desempenho avançado e maior comprometimento com o meio-ambiente.

Palavras-chave: Espumas ultraestáveis; Cerâmicas refratárias macroporosas; Cimento de aluminato de cálcio; Espumas estabilizadas com partículas; Simulações mecânico-quânticas

ABSTRACT

REFRACTORY MACROPOROUS CERAMICS DERIVED FROM ULTRASTABLE PARTICLE STABILISED FOAMS

Innovation on materials for heat conservation in high-temperature industrial processes is seen as an important strategy for Energy Efficiency. Fundamental studies can support the development of these materials and the adoption of processing routes resulting in lower environmental impact should be considered to produce them. This thesis presents the development of Al_2O_3 -based refractory macroporous ceramics prepared by direct foaming with the help of mechano-quantum simulations. Liquid foams stabilised with Al_2O_3 particles were developed after partial hydrophobisation of their surfaces with nontoxic amino acids. These foams attained extended lifetime and were stable for more than 100 hours. To produce solid samples derived from them, a binder based on calcium aluminate cement was developed based on mechano-quantum simulations. This binder is comprised of an aqueous suspension of calcium aluminate particles stabilised by gluconate, a non-toxic molecule. The hydration reactions of calcium aluminates were reactivated with a weak organic acid and allowed the production of solid samples with elevated porosity ($\geq 70\%$) and cold crushing strength reaching 30 MPa after thermal treatment. Also, the *in situ* formation of a phase with lower volumetric density was studied to counteract the volumetric shrinkage of solid samples after firing. Calcium carbonate was used and, after processing at 1600°C for 5 hours, calcium hexaluminate (CA_6) was identified. The formation of this phase helped to reduce the linear shrinkage from values close to 19% down to 4% maintaining the total porosity above 80%. The results presented in this thesis pointed out that the combination of computational techniques on quantum level and experimental routes can favour the development of new materials and advanced technologies combining superior performance and a higher commitment to the environment.

Keywords: Ultrastable foams, Macroporous refractory ceramics, Calcium aluminate cement, Particle stabilised foams, Mechano-quantum simulations

PUBLICAÇÕES

- SANTOS JR., T.; PEREIRA, C.I.; GONÇALVES, R.; SALVINI, V.R.; ZETTERSTRÖM, C.; WÖHRMEYER, C.; PARR, C.; PANDOLFELLI, V.C.. Gluconate action in the hydration of calcium aluminate cements: theoretical study, processing of aqueous suspensions and hydration reactivation. **Journal of the European Ceramic Society**, p. 2748-2759, 2019.
- SANTOS JR., T.; PEREIRA, C.I.; GONÇALVES, R.; FERNANDES, C.H.M.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C.. Amino acid-driven hydrophobization of alumina and production of particle stabilised foams in a broader pH range. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, p. 4243-4252, 2020.
- BORGES, O.H.; SANTOS JR., T.; SALVINI, V.R., PANDOLFELLI, V.C.. Al₂O₃-CaO macroporous ceramics containing hydrocalumite-like phases. **Ceramics International**, v. 46, p. 5929-5936, 2019.
- BORGES, O.H.; SANTOS JR., T.; OLIVEIRA, R.R.B.; SALVINI, V.R., PANDOLFELLI, V.C.. Macroporous high-temperature insulators physical properties by in situ CA₆ formation: Does the calcium source matter?. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, p. 3679-3686, 2020.
- BORGES, O.H.; SANTOS JR., T.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C.. CA₆-based macroporous refractory thermal insulators containing mineralizing agents. **Journal of the European Ceramic Society**, p. 6141-6148, 2020.
- SANTOS JUNIOR, T.; SILVA, G.C.E. ; SALVINI, V.R. ; PANDOLFELLI, V.C.. Binder System Effect on the Microstructure and Properties of Insulating Ceramic Foams. In: The 15th Unified International Technical Conference on Refractories, 2017, Santiago de Chile. **Proceedings of the 15th Unified International Technical Conference on Refractories**, 2017. v. 1. p. 92-95
- SANTOS JUNIOR, T.; ZETTERSTROM, C. ; WOHRMEYER, C. ; PARR, C. ; PANDOLFELLI, V.C.. Activation of Calcium Aluminate Based Aqueous Slurries. In: 15th Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR), 2017, Santiago de Chile. **Proceedings of the 15th Unified International Technical Conference on Refractories**, 2017. v. 1. p. 541-544.
- SALVINI, V.R.; BINOTO, J.R.; RODRIGUES, J.A. ; SANTOS JUNIOR, T.; PANDOLFELLI, V.C.. Insulating Ceramic Foams for High Temperature

- Furnace Lining. In: The 15th Unified International Technical Conference on Refractories, 2017, Santiago de Chile. **Proceedings of the 15th Unified International Technical Conference on Refractories**, 2017. v. 1. p. 96-99.
- BORGES, O. H.; SANTOS JUNIOR, T.; OLIVEIRA, R. R. B.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V.C.. Impact of Distinct Ca^{2+} Sources on the Physical Properties of Alumina-based Macroporous Refractories for Thermal Insulation at High Temperature. In: 16th Unified International Technical Conference on Refractories, 2019, Yokohama. **16th Unified International Technical Conference on Refractories Proceedings**, 2019. v. 1. p. 500-503.

 - SANTOS JR., T.; MACHADO, V.V.S.; BORGES. O.H., SALVINI, V.R., PARR, C., PANDOLFELLI, V.C.. Calcium aluminate aqueous suspensions as binders for Al_2O_3 -based particle stabilised foams. **Submetido para Ceramics International**.

PRÊMIOS E RECONHECIMENTOS

Primeiro lugar no concurso Young Persons' Lecture Competition Brazil. Institute of Materials, Minerals and Mining (IOM3). Araxá, Brasil. 2019.

Finalista do concurso Young Persons' World Lecture Competition. Institute of Materials, Minerals and Mining (IOM3). Londres, Reino Unido. 2019.

Member of the Institute of Materials, Minerals and Mining, atribuição pós nominal: MIMMM. Londres, Reino Unido. 2020.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
PRÊMIOS E RECONHECIMENTOS.....	xi
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
1 Introdução	1
2 Conceitos fundamentais.....	5
2.1 Condutividade térmica em materiais cerâmicos.....	5
2.1.1 Transferência de calor por condução.....	9
2.1.2 Transferência de calor por radiação	11
2.1.3 Transferência de calor por convecção	19
2.2 Obtenção, equilíbrio e aspectos físico-químicos de espumas líquidas	
20	
2.2.1 Estrutura de espumas líquidas.....	21
2.2.2 Estabilizadores de espumas líquidas.....	24
2.2.2.1 Surfactantes	24
2.2.2.2 Proteínas.....	30
2.2.2.3 Partículas sólidas	31
2.2.2.3.1 Considerações sobre partículas não esféricas na interface	
entre dois fluidos	39
2.2.3 Envelhecimento de uma espuma líquida	41

2.2.3.1	Drenagem.....	41
2.2.3.2	Desproporcionamento	45
2.2.3.3	Coalescência e ruptura de filmes	48
2.2.4	Química quântica e simulação computacional	52
2.2.4.1	A equação de Schrödinger	52
2.2.4.2	A aproximação de Born-Oppenheimer	54
2.2.4.3	Métodos de primeiros princípios ou <i>ab initio</i> : <i>Hartree-Fock</i> e <i>DFT</i> 54	
2.2.4.3.1	Hartree-Fock.....	55
2.2.4.3.2	Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	55
2.2.4.4	Métodos semiempíricos	57
2.2.4.5	Dinâmica molecular	57
3	Revisão de literatura	59
3.1	Materiais cerâmicos refratários para isolamento térmico	59
3.1.1	Tijolos e concretos isolantes.....	59
3.1.2	Fibras cerâmicas refratárias	60
3.1.3	Espumas cerâmicas.....	64
3.2	Processamento de espumas cerâmicas macroporosas.....	67
3.2.1	Réplica.....	68
3.2.2	Sacrifício	69
3.2.3	Espumação direta	70
3.2.4	Manufatura aditiva e outras técnicas recentes.....	72
3.2.5	Técnicas emergentes.....	73
3.3	Cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas estabilizadas somente com partículas.....	75
3.4	Moléculas zwitteriônicas: estrutura, propriedades e comportamento em meio aquoso	84

3.5	Cimento de aluminato de cálcio: mecanismos de reação e controle cinético.....	88
4	Materiais e Métodos.....	93
4.1	Materiais.....	93
4.1.1	Suspensões cerâmicas.....	93
4.1.2	Espumas líquidas contendo partículas sólidas.....	93
4.1.3	Cerâmicas macroporosas.....	94
4.1.4	Moléculas zwitteriônicas.....	95
4.2	Métodos computacionais.....	96
4.2.1	Simulações semiempíricas.....	96
4.2.1.1	Distribuição de cargas em moléculas orgânicas.....	96
4.2.1.2	Energias de complexação em meio aquoso.....	97
4.2.2	Simulações <i>ab initio</i>	98
4.2.2.1	Construção de modelo para análise das interações entre moléculas orgânicas e superfícies formadas pelo plano (0001) da alumina alfa	98
4.2.2.1.1	Convergência e seleção do modelo adequado.....	98
4.2.2.1.2	Construção do slab.....	99
4.2.3	Simulações termodinâmicas.....	100
4.3	Métodos experimentais de caracterização.....	100
4.3.1	Reometria.....	100
4.3.2	Potencial Zeta.....	102
4.3.3	Espumabilidade.....	102
4.3.4	Ângulo de contato.....	103
4.3.5	Tempo de vida da espuma fresca.....	104
4.3.6	Cinética de solidificação.....	106
4.3.7	Difração de raios X qualitativa e análise quantitativa de Rietveld	107

4.3.8	Análise térmica	107
4.3.9	Porosidade.....	108
4.3.10	Distribuição de tamanho de poros por análise de imagens	108
4.3.11	Variação dimensional após queima	109
4.3.12	Resistência mecânica	109
4.3.13	Módulo elástico a quente	110
4.3.14	Condutividade térmica	111
5	Resultados e discussões.....	113
5.1	Interação de aminoácidos com alumina e produção de espumas ultraestáveis.....	113
5.1.1	Cálculos mecânico-quânticos: aminoácidos	114
5.1.2	Cálculos mecânico-quânticos: alfa alumina	117
5.1.3	Interação entre aminoácidos e alumina	119
5.1.4	Comportamento reológico das espumas	125
5.1.5	Propriedades físicas de cerâmicas produzidas com espumas ultraestáveis.....	129
5.2	Produção de suspensões estáveis de cimento de aluminato de cálcio 134	
5.2.1	Cálculos mecânico-quânticos para análise de formação de complexos entre microespécies de gluconato, Ca^{2+} e Al^{3+}	136
5.2.2	Desenvolvimento de suspensões de cimento de aluminato de cálcio estáveis.....	140
5.2.3	Reativação das reações de hidratação das suspensões de CAC estabilizadas	146
5.2.4	Simulações termodinâmicas sobre suspensões aquosas contendo CAC e gluconato de sódio.....	152
5.3	Produção e caracterização de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis e suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio	155

5.3.1	Efeito da suspensão aquosa de CAC nas propriedades físicas de cerâmicas macroporosas	155
5.3.2	Redução da retração linear por substituição da alumina	164
5.4	Controle da retração por meio da formação <i>in situ</i> de hexaluminato de cálcio	175
5.4.1	Composições com alumina A1000SG	177
5.4.2	Composições com A1000SG e CL370	181
5.5	Espumas ultraestáveis de CaCO ₃ (calcita) e sua ação no controle da retração linear de cerâmicas refratárias macroporosas	185
5.5.1	Produção e avaliação do tempo de vida de espumas estabilizadas com CaCO ₃ (calcita).....	186
5.5.2	Cerâmicas macroporosas produzidas com espumas estabilizadas com Al ₂ O ₃ , CaCO ₃ e ligadas com suspensão aquosa de CAC	188
6	Conclusões	197
7	Sugestões de trabalhos futuros.....	201
8	Referências Bibliográficas.....	203
	Apêndice A.....	237
	Apêndice B.....	241
	Apêndice C.....	243

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Propriedades selecionadas de fibras cerâmicas refratárias, de acordo com Sabol [141]	61
Tabela 3.2 - Os 12 princípios da Química Verde [188].....	66
Tabela 3.3 - Moléculas orgânicas e pH ideais para a obtenção de espumas estabilizadas com partículas de composições específicas. Dados extraídos do trabalho de Gonzenbach <i>et al.</i> [57].	78
Tabela 3.4 - Compostos químicos utilizados como aditivos retardantes da cura de cimentos de aluminato de cálcio (adaptado de [264])	92
Tabela 4.1 - Estrutura, pK e massa molar das moléculas avaliadas	96
Tabela 5.1 - Estruturas moleculares dos aminoácidos e ácido carboxílico simulados	114
Tabela 5.2 - Porosidade total e retração linear de espumas preparadas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina às concentrações de 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$, após secagem a 110°C por 24h ou tratamento térmico a 1600°C por 5h	131
Tabela 5.3 - Energias de formação de complexos Gluconato-cátion estimadas por meio dos cálculos teóricos	138
Tabela 5.4 - Propriedades do cimento Secar 71 informadas pelo produtor [339,340], e composição química adotada para as simulações termodinâmicas.	140
Tabela 5.5 - Composições das suspensões de cimento de aluminato de cálcio avaliadas neste trabalho.	141
Tabela 5.6 - Composições químicas consideradas na simulação de suspensões de CAC estabilizadas com diferentes quantidades de gluconato de sódio (NaG)	152
Tabela 5.7 - Distribuição de tamanho de poros para cerâmicas macroporosas preparadas com suspensão com 35%-vol de alumina A1000SG, ácido propanoico ou leucina e suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético, após queima a 1600°C por 5h.....	163
Tabela 5.8 - Distribuição de tamanho de poros para cerâmicas macroporosas preparadas com suspensão com 35%-vol de alumina com 50 %-p de A1000SG	

e 50%-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético, após queima a 1600°C por 5h	172
Tabela 5.9 - Análise mineralógica quantitativa das composições preparadas 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 30 a 100 %-p.	181
Tabela 5.10 - Análise mineralógica quantitativa das composições preparadas com 35 %-vol de alumina, com 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 30 a 100 %-p.	184
Tabela 5.11 - Análise mineralógica quantitativa das composições preparadas com 35 %-vol de alumina (50 %-p A1000SG e 50%-p CL370), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e carbonato de cálcio adicionado na forma de espuma, preparada com 15,6 mg.g^{-1} de leucina.	192
Tabela 5.12 - Distribuição de tamanho de poros para cerâmicas macroporosas preparadas com suspensão com 35%-vol de alumina com 50 %-p de A1000SG e 50%-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão de CAC reativada com ácido acético. Espumas de carbonato de cálcio foram adicionadas nas composições preparadas para apresentar 50%-p e 100%-p de CA_6	194

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Temperatura imediata sentida pela pele humana (com temperatura inicial de 37,5°C) ao tocar madeira, PVC, vidro, chumbo, cobre ou diamante a 20°C. Valores selecionados do trabalho de Marín [18].	8
Figura 2.2 - Condutividade térmica de um monocristal de Al ₂ O ₃ em função da temperatura. Gráfico adaptado a partir do apresentado em [21]......	11
Figura 2.3 - Espectro de ondas eletromagnéticas e suas classificações. Arquivo modificado a partir do original apresentado em [31] com permissão do autor, por meio de licença Creative Commons Attribute - Share Alike 3.0 Unported.	13
Figura 2.4 - Potência emissiva de um corpo negro em diferentes temperaturas, em função do comprimento da onda eletromagnética emitida, considerando vácuo como o meio incidente. Curvas obtidas por meio da equação 2.11.....	14
Figura 2.5 - Comprimento da onda eletromagnética de máxima emissão por um corpo negro com temperatura entre 100°C e 2000°C, cujo meio de incidência da radiação é o vácuo. Pontos calculados por meio da equação 2.12.....	15
Figura 2.6 - Coeficiente de absorção de ondas no infravermelho de alguns cristais iônicos de interesse para uso em altas temperaturas, a partir do original apresentado em [35]. Para comparação, também é plotada a curva para o KBr, composto transparente para uma ampla faixa da radiação infravermelha e utilizado em técnicas espectroscópicas que usam esta radiação. Todos os dados foram obtidos em temperatura ambiente.....	17
Figura 2.7 - Espuma líquida em repouso sobre sua solução precursora. Na imagem, diferentes morfologias de bolhas podem ser observadas. Imagem extraída de [46].	22
Figura 2.8 - Regras de Plateau ilustradas a partir de uma célula tetradodecaédrica, típica de espumas secas, onde (a) são representados filmes e bordas de Plateau, (b) o encontro de três filmes, com ângulo de 120°, define uma borda de Plateau e (c) quatro bordas de Plateau se encontram em um nó, formando um ângulo próximo a 109,5° entre si (c).....	23
Figura 2.9 - Molécula de dodecil sulfato de sódio, um surfactante utilizado em detergentes e sabões domésticos para a produção de espumas estáveis.	25

Figura 2.10 - Variação da tensão superficial de um sistema genérico formado por líquido e surfactante, ilustrando o ponto onde a concentração micelar crítica é atingida.....	26
Figura 2.11 - Representação esquemática do efeito Marangoni em duas interfaces entre bolhas. Em (a), temos a situação de equilíbrio inicial, até que uma tensão externa atua em uma localização e gera a redução da concentração de moléculas na interface, situação ilustrada em (b). Nessa condição, um fluxo de líquido surge em sentido oposto à tensão superficial, favorecendo a adsorção de outras moléculas de surfactante na região deformada. Por fim, uma nova situação de equilíbrio é atingida, como mostrado em (c).	29
Figura 2.12 - Partículas sólidas adsorvidas na interface água-ar com ângulos de contato superior e inferior a 90° , respectivamente.	32
Figura 2.13 - Partícula esférica de raio R adsorvida em uma interface água-ar, com ângulo de contato e profundidade da calota esférica na região de ar ilustradas.	33
Figura 2.14 - Energia de adsorção de partículas esféricas de diferentes tamanhos localizadas na interface água-ar, em função de seus ângulos de contato.	35
Figura 2.15 - Representação da linha de contato formada entre uma partícula adsorvida na parede de uma bolha e as fases líquida e gasosa do sistema. ..	36
Figura 2.16 - Energia de adsorção de uma partícula esférica de raio $2\ \mu\text{m}$ adsorvida na parede de uma bolha de raio $50\ \mu\text{m}$, cuja tensão interfacial equivale à do sistema água-ar ($72,8\ \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Os cálculos foram realizados em três cenários onde tensões de linha de distintos valores foram considerados. Em (a) são plotadas as curvas em ângulos de contato variando entre 0° e 180° , enquanto em (b), destaca-se o comportamento destas curvas entre 0° e 15° . 38	38
Figura 2.17 - Arraste viscoso observado em função do parâmetro de confinamento para espumas contendo diferentes frações volumétricas de partículas hidrofílicas (esferas de poliestireno). Adaptado de [116].	44
Figura 2.18 - Representação da interface entre duas bolhas, mostrando os principais raios de curvatura (R_1 e R_2) do ponto X.	46
Figura 2.19 - Curva hipotética da variação da pressão de disjunção entre duas bolhas estabilizadas com moléculas anfifílicas pequenas, em função da espessura do filme entre as bolhas. Adaptada de [58].	50

Figura 2.20 - Curva de pressão de disjunção hipotética para a situação onde interações supramoleculares atuam em dimensões maiores da espessura do filme.....	51
Figura 3.1 - Faixas de temperatura de aplicação de fibras cerâmicas refratárias e fibras minerais, como asbestos, no isolamento térmico. A largura dos losangos é proporcional à frequência de uso desses materiais em determinada temperatura. Imagem reproduzida a partir da original apresentada em [141]. .	62
Figura 3.2 - Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes materiais cerâmicos refratários utilizados como isolantes térmicos para elevadas temperaturas. Dados selecionados do trabalho de Salvini <i>et al.</i> [189].	67
Figura 3.3 - Modelo polimérico (à esquerda) e espumas cerâmicas produzidas pelo método da réplica, utilizando modelo semelhante ao ilustrado. Note a diferença no tamanho das células entre as duas cerâmicas.	69
Figura 3.4 - Rotas de processamento de espumas cerâmicas refratárias. Imagem extraída de [218].	73
Figura 3.5 - Faixa de ângulos de contato formados na interface entre água e diferentes matérias-primas cerâmicas. Cada ponto corresponde ao ângulo de contato aferido e reportado na literatura por diferentes autores. As variações nos valores se dão pelas técnicas de medida, características da superfície dos materiais (impurezas, rugosidade, anisotropia etc.) e da água utilizada na aferição (pH, pureza etc.). Dados selecionados de Studart <i>et al.</i> [236]. Para grafite, dados extraídos de Taherian <i>et al.</i> [237].	76
Figura 3.6 - Tamanho médio das bolhas de espumas recém preparadas e respectivas porosidades e tamanhos médios de poros após solidificação de espumas estabilizadas com alumina e propil galato e derivadas de suspensões com diferentes concentrações de Al_2O_3 . Para a solidificação dos sistemas, adicionou-se cimento de aluminato de cálcio na proporção 0,43 em massa em relação à água. As curvas foram adicionadas somente para indicar a tendência dos dados. Dados extraídos de [114].	79
Figura 3.7 - Variações no módulo de ruptura, porosidade total e tamanho médio de poros de cerâmicas macroporosas preparadas pela secagem de espumas contendo diferentes concentrações de alumina. Os dados referem-se a corpos de provas queimados a 1575 °C por 2 horas, e as curvas apenas servem como guias, indicando a tendência dos pontos. Resultados coletados de [238].	80

Figura 3.8 - Microestrutura da cerâmica macroporosa produzida com alumina e dodecil sulfato de sódio, queimada a 1550 °C por 2 horas. Em (a), as células poliédricas podem ser observadas enquanto em (b), três paredes são mostradas, cada uma formada por uma monocamada de partículas. Microestruturas reproduzidas de [52].	82
Figura 3.9 - Estrutura molecular da glicina, o mais simples aminoácido existente.	85
Figura 3.10 - Curva de titulação para uma solução de glicina [246].	85
Figura 3.11 - Diagrama de predominância de espécies em função do pH para a glicina em meio aquoso. Informações extraídas de [247].	86
Figura 3.12 - Representação de um aminoácido genérico e sua imagem especular. R corresponde a algum radical diferente de H.	87
Figura 3.13 - Superfície de potencial eletrostático da glicina em suas estruturas aniônica, zwitteriônica e catiônica. Regiões vermelhas indicam maior densidade de elétrons, portanto com carga negativa, enquanto regiões azuis indicam menor densidade de elétrons e, portanto, sua carga regional é positiva.	88
Figura 3.14 - Diagrama de solubilidade para o sistema CaO-Al ₂ O ₃ -H ₂ O a 25°C, baseado na referência [268].	91
Figura 4.1 - Hélice dispersora adotada neste trabalho para a espumação das suspensões cerâmicas.	94
Figura 4.2 - Imagens dos acessórios utilizados nos ensaios de reologia. Da esquerda para a direita: copo, rotor cilíndrico e <i>vane</i> .	101
Figura 4.3 - Fotografia do sistema de medida baseado em Arduino, em desenvolvimento para avaliar o envelhecimento de espumas.	106
Figura 4.4 - Ilustração do equipamento ScanElastic 02 em sua configuração para temperatura ambiente. Para medidas em elevadas temperaturas, o suporte de amostra, o gerador e o receptor de ondas são preparados com materiais refratários e posicionados em um forno que atinge 1450°C.	111
Figura 4.5 - Esquema de montagem de um sistema para medidas de condutividade térmica pela técnica do fio quente paralelo.	112
Figura 5.1 - Momento de dipolo elétrico calculado para moléculas neutras, ânions, cátions e zwitterions.	115
Figura 5.2 - Cargas parciais nos aminoácidos em estruturas neutras ou como cátions, ânions ou zwitterions.	116

- Figura 5.3 – Em (a), visão do plano (0001) do cristal de alfa alumina e de (b) até (f), isosuperfícies representando regiões do cristal com diferença de densidade eletrônica (dadas em elétrons por \AA^3) indicadas na escala. Esferas vermelhas representam átomos de oxigênio as lilases, alumínio. 118
- Figura 5.4 - Planos de corte perpendiculares ao plano cristalográfico (0001) da alfa alumina estudada, onde (a) são mostradas isolinhas para diferença na densidade de elétrons quando comparada com os átomos isolados e (b) a densidade eletrônica ao redor dos átomos do plano mostrado. Esferas vermelhas representam átomos de oxigênio as lilases, alumínio. 119
- Figura 5.5 - Ângulo de contato de soluções de aminoácidos ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ e diferentes pH) com a superfície limpa de alumina policristalina. Os ângulos de contato de água desmineralizada e do ácido propanoico (em $\text{pH} = 4$) com alumina também foram medidos e indicaram 12° e 45° , respectivamente. 121
- Figura 5.6 - Mapas empíricos de espumabilidade para suspensões de alumina contendo 35 %-vol de sólidos e valores incrementais de soluções de aminoácidos a $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. O pH de cada suspensão é mostrado nas imagens. Quando ácido propanoico foi usado, espumas foram obtidas com $5 \text{ }\mu\text{mol}$ do aditivo a cada m^2 de alumina, em pH próximo a 5. 122
- Figura 5.7 - Potencial Zeta de partículas de alumina em função da quantidade de ácido propanoico, isoleucina ou leucina adicionados. O pH foi mantido constante durante os experimentos. 123
- Figura 5.8 - Avaliação da estabilidade a 25°C de espumas contendo ácido propanoico, isoleucina ou leucina a 10 ou $20 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ 125
- Figura 5.9 - Espumas frescas de alumina preparadas com $20 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina. 126
- Figura 5.10 - Variação da viscosidade em função da taxa de deformação imposta à suspensão precursora e às espumas frescas preparadas com ácido propanoico, isoleucina e leucina nas concentrações de $10 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ e $20 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ 126
- Figura 5.11 - Variação dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da tensão para espumas produzidas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina nas concentrações de $10 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ ou $20 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ e submetidas a deformações oscilatórias às frequências de 1 Hz ou 10 rad.s^{-1} 129

Figura 5.12 - Densidade volumétrica média de espumas preparadas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina nas concentrações de 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$, após secagem a 110°C por 24h ou queima a 1600°C por 5h.	130
Figura 5.13 - Microestruturas das cerâmicas macroporosas preparadas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina nas concentrações de 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$, após serem queimadas a 1600°C por 5h.	132
Figura 5.14 - Curvas de distribuição cumulativa de tamanho de poros para cerâmicas macroporosas preparadas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina nas concentrações de (a) 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ ou (b) 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$, após serem queimadas a 1600°C por 5h. Para cada composição, 1500 células foram medidas.....	133
Figura 5.15 - Estrutura molecular do ânion gluconato.....	135
Figura 5.16 - (a) Distribuição de microespécies de gluconato em função do pH, como reportado em [338]; (b) moléculas selecionadas para os cálculos teóricos, incluindo as respectivas posições onde os cátions foram posicionados, expressos por p seguido de um algarismo arábico.	137
Figura 5.17 - Energias de complexação para complexos gluconato-cátion em função da faixa de pH onde eles são estáveis, para os sistemas (a) Al^{3+} -gluconato e (b) Ca^{2+} -gluconato.	139
Figura 5.18 - Estabilidade de suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio preparadas com diferentes quantidades de gluconato de sódio, avaliadas por meio da (a) evolução da velocidade de ultrassons e (b) variação do pH em função do tempo, a 25°C.....	142
Figura 5.19 - Evolução dos perfis termogravimétricos (mudança de massa e DTG) com o tempo para suspensões de CAC contendo (a,b) 0 %-p; (c,d) 0,50 %-p e (e,f) 1 %-p de gluconato de sódio. As amostras foram mantidas a temperatura ambiente (25 °C) e previamente secas em um forno micro-ondas para interromper as reações de hidratação em curso.	144
Figura 5.20 - Evolução mineralógica de suspensões de CAC contendo (a) 0 %-p; (b) 0,5 %-p e (c) 1 %-p de gluconato de sódio (NaG). As amostras foram mantidas em temperatura ambiente e, antes das análises, foram secas em forno micro-ondas para que as reações de hidratação fossem interrompidas.	145

- Figura 5.21 - Curvas de titulação com ácido acético das suspensões de CAC contendo 0,5 %-p e 1,0 %-p de gluconato de sódio (NaG). 147
- Figura 5.22 - Velocidade de ultrassons e perfis de temperatura em função do tempo para suspensões aquosas de CAC reativadas, contendo (a) 0,5 %-p ou (b) 1,0 %-p de gluconato de sódio. O pH foi ajustado com ácido acético glacial. 148
- Figura 5.23 - Difrátogramas de raios X de pós das suspensões de CAC reativadas, contendo (a) 0,5 %-p e (b) 1,0 %-p de gluconato de sódio (NaG), mantidas em temperatura ambiente (25 °C) sem controle de umidade. O pH foi ajustado com ácido acético glacial. 150
- Figura 5.24 - Curvas de termogravimetria para suspensões de CAC contendo 0,5 %-p ou 1,0 %-p de gluconato de sódio e pH ajustado com ácido acético glacial para (a) 7,0 ou (b) 5,5. As amostras foram mantidas a 25 °C por 24 horas após reativação, sem controle de umidade da atmosfera. 151
- Figura 5.25 - Fases esperadas no equilíbrio termodinâmico entre 1000 °C e 2000 °C para suspensões aquosas de CAC com (a) 0 %-p, (b) 0,5 %-p ou (c) 1,0 %-p de gluconato de sódio. 154
- Figura 5.26 - Cinética de solidificação de espumas produzidas com suspensões contendo 35 %-vol da alumina A1000SG e 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, juntamente com diferentes quantidades da suspensão aquosa de CAC (CAC líquido), reativada com ácido acético em pH = 5. Medidas realizadas a 25 °C. 157
- Figura 5.27 - Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade total de amostras sólidas derivadas de espumas preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ ácido propanoico e diferentes teores de suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético ou CAC seco, após (a) secagem a 110 °C por 24h ou (b) queima a 1600 °C por 5h. 158
- Figura 5.28 - Densidade volumétrica e retração de queima de corpos de provas derivados de espumas produzidas com suspensão contendo 35%-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de ácido propanoico e diferentes teores de suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético ou CAC seco. 159
- Figura 5.29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras preparadas com 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 %-p de suspensão

aquosa de CAC e (a) 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ ácido propanoico ou (b) 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, após queima a 1600 °C por 5 h.....	160
Figura 5.30 - Microestrutura de espumas derivadas de suspensão de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de ácido propanoico e CAC em suspensão aquosa ou em pó, queimadas a 1600 °C por 5 h.....	163
Figura 5.31 - Distribuição de tamanhos de poros (a) discreta e (b) cumulativa para corpos macroporosos queimados a 1600°C por 5h, derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35%-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de ácido propanoico e diferentes teores de suspensão de CAC reativada com ácido acético, ou CAC seco.	163
Figura 5.32 - Propriedades físicas de composições com 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensão contendo 35%-vol de aluminas A1000SG e CL370: (a) porosidade total e (b) densidade volumétrica e retração linear, medidas após secagem a 110°C por 24h e queima a 1600°C por 5h. As linhas tracejadas foram adicionadas apenas para guiar os olhos.	166
Figura 5.33 - Valores de referência para distribuição de tamanho de poros em função do teor de alumina CL370 em substituição à A1000SG. As espumas foram preparadas com 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, sem a adição de ligantes, e as análises foram realizadas em corpos queimados a 1600 °C por 5 h.....	166
Figura 5.34 - Densidade volumétrica após secagem a 110°C e queima a 1600°C por 5h e respectiva retração linear para corpos de provas de espumas preparadas com 35%-vol de aluminas A1000SG (50%-p) e CL370 (50%-p), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético, ou CAC seco.	167
Figura 5.35 - Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade total de corpos de provas derivados de espumas preparadas com suspensão com 35 %-vol de aluminas A1000SG (50 %-p) e CL370 (50 %-p), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e diferentes quantidades da suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético ou CAC seco, após (a) secagem a 110 °C por 24 h ou (b) queima a 1600 °C por 5 h.	168
Figura 5.36 - Microestruturas de amostras preparadas com suspensão contendo 50 %-p corresponde a A1000SG e 50%-p a CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e CAC seco ou em suspensão, queimadas a 1600°C por 5h.	170

- Figura 5.37 - Distribuição de tamanhos de poros (a) discreta e (b) cumulativa para corpos macroporosos queimados a 1600°C por 5h, derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35 %-vol de alumina composta por 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e diferentes teores de suspensão de CAC reativada com ácido acético, ou CAC seco. 171
- Figura 5.38 - Evolução do módulo de Young (E) em função da temperatura, para amostras derivadas de espumas preparadas com 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensões contendo 35 %-vol de alumina, com 100 %-p A1000SG ou 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370 e 10 %-p de suspensão aquosa de CAC. 173
- Figura 5.39 - Condutividade térmica até 1200 °C para amostras derivadas de espumas preparadas com 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensões contendo 35 %-vol de alumina (100 %-p A1000SG ou 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370) e 10 %-p de suspensão aquosa de CAC previamente queimadas a 1600 °C por 5 h. Os resultados de uma composição aluminosa de referência (REF) preparada com surfactante orgânico e 5 %-p de CAC também é plotada..... 174
- Figura 5.40 - Porosidade total e retração linear de corpos de provas de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 0 a 100 %-p. Medidas após secagem a 110°C por 24h ou queima a 1600°C por 5h. 178
- Figura 5.41 - Resistência à compressão uniaxial de corpos de provas de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 0 a 100 %-p. Medidas após secagem a 110°C por 24h ou queima a 1600°C por 5h. 179
- Figura 5.42 - Difractogramas de raios X após tratamento a 1600 °C por 5 h de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 30 a 100 %-p. 180

Figura 5.43 - Porosidade total e retração linear de corpos de provas de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina, sendo 50 %-p A1000SG e 50%-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 0 a 100 %-p. Medidas após secagem a 110 °C por 24 h ou queima a 1600 °C por 5 h.	182
Figura 5.44 - Resistência mecânica à compressão uniaxial de corpos de provas de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina, sendo 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 0 a 100 %-p. Medidas após secagem a 110 °C por 24 h ou queima a 1600 °C por 5 h.	183
Figura 5.45 - Difractogramas de raios X de pós após tratamento a 1600°C por 5h de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina, com 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 30 a 100 %-p.	184
Figura 5.46 - Mapa empírico de espumabilidade de suspensões com 25 %-vol de calcita e diferentes quantidades de leucina. Medidas realizadas em temperatura ambiente, sem controle do pH.	187
Figura 5.47 - Estabilidade das espumas produzidas com (a) 7,3 mg.g^{-1} ou (b) 15,6 mg.g^{-1} de leucina. As medidas foram realizadas a 25°C, sem controle da umidade atmosférica.	187
Figura 5.48 - Porosidade total e retração linear de corpos de provas derivados de espumas produzidas com suspensões com 35 %-vol de alumina (50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de CaCO_3 adicionados em forma de espuma, produzida com 15,6 mg.g^{-1} de leucina.....	189
Figura 5.49 - Resistência mecânica à compressão uniaxial de corpos de provas derivados de espumas produzidas com suspensões com 35 %-vol de alumina (50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de CaCO_3 adicionados em forma de espuma, produzida com 15,6 mg.g^{-1} de leucina.....	190

- Figura 5.50 - Perfis de módulo de Young (E) em função da temperatura para amostras derivadas de espumas preparadas com $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensões contendo 35 %-vol de aluminas (50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370), com teor teórico de CA_6 de 20 %-p ou 100 %-p e cujas fontes de CaO foram a suspensão aquosa de CAC, CaCO_3 em pó ou CaCO_3 em espuma..... 191
- Figura 5.51 - Difractogramas de raios X de pós das composições queimadas a 1600°C por 5 horas, produzidas com suspensões contendo 35 %-vol de alumina (50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370), $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de CaCO_3 adicionados na forma de espuma, produzida com $15,6 \text{ mg.g}^{-1}$ de leucina..... 192
- Figura 5.52 - Microestruturas de corpos macroporosos queimados a 1600°C por 5h, derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35%-vol de alumina composta por 50 %-p A1000SG e 50%-p CL370, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão de CAC reativada com ácido acético e espumas de carbonato de cálcio visando formação de (a-b) 50%-p e (c-d) 100%-p de CA_6 .
..... 193
- Figura 5.53 - Distribuição de tamanhos de poros (a) acumulada e (b) discreta para corpos macroporosos queimados a 1600°C por 5h, derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35%-vol de alumina composta por 50 %-p A1000SG e 50%-p CL370, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão de CAC reativada com ácido acético. Espumas de carbonato de cálcio foram adicionadas nas composições preparadas para apresentar 50%-p e 100%-p de CA_6 .
..... 194
- Figura 5.54 - Condutividade térmica em função da temperatura para composições preparadas com suspensão de alumina (35 %-vol de sólidos) contendo 50 %-p da alumina A1000SG e 50 %-p de CL370, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e 10 %-p de suspensão aquosa de CAC, com ou sem CaCO_3 em espuma. As amostras foram previamente queimadas a 1600°C por 5 horas.
..... 195

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, o grau de desenvolvimento das civilizações é avaliado por meio das tecnologias disponíveis. Muitas delas dependiam de alguma fonte de energia, inicialmente mecânica, como o uso da força humana ou de animais. Com o tempo, outras fontes passaram a ser utilizadas, como a biomassa, a água ou o vento. No entanto, foi a partir do uso do carvão que maiores transformações sociais, econômicas e tecnológicas foram observadas. A utilização deste insumo foi disruptiva e inaugurou uma nova era, cujo marco é conhecido como Primeira Revolução Industrial. A partir daí, pode-se associar o grau de desenvolvimento das civilizações – deste momento em diante, relacionado com o desenvolvimento econômico - com a quantidade de energia que esta utiliza [1]. De fato, a partir da inserção do carvão como fonte de energia e o surgimento de ferrovias, manufaturas e equipamentos domésticos, tem-se observado uma curva crescente de demanda energética. Tal fato se justifica pela dependência que as novas tecnologias têm em relação a alguma fonte de energia.

Com a Crise do Petróleo da década de 1970 houve a percepção de que os recursos energéticos eram utilizados de maneira ineficiente e, muitas vezes, desperdiçados [2]. A partir daí, começaram a surgir políticas colaborativas entre diferentes países visando a promoção de sistemas mais eficientes. Surge assim o conceito de Eficiência Energética, compreendido como o conjunto de ações que visam a economia de energia por meio da realização de processos mais eficientes. Atualmente, outros benefícios são identificados quando uma nação utiliza de forma eficiente a energia, como aponta a *International Agency for Energy* [3]. Entre estes, destaca-se a segurança nacional, os impactos econômicos e sociais e a redução da emissão de gases geradores do efeito estufa. A transição para sistemas energéticos mais eficientes também envolve a adoção de tecnologias inovadoras, desenvolvidas por equipes multidisciplinares, como apontado por Armstrong *et al.* [4]. O desenvolvimento de materiais avançados utilizados na transformação, armazenamento, conservação e transporte de energia, é apontado por estes autores como uma das ferramentas-chave para eficiência energética, logo, um dos eixos estratégicos para a soberania energética de uma nação.

De acordo com os dados mais recentes, em 2018, 37% (equivalente a 3595 Mtoe¹) do total de energia global foi consumido por indústrias [5]. No Brasil, no mesmo período, este setor consumiu 31,6% (equivalente a 81 Mtoe) de toda energia utilizada [6]. Em ambos os casos, o setor industrial responde pela maior fatia de consumo energético, sendo que, desta parcela, os maiores consumidores são classificados como indústrias energointensivas [7]. Entre estas, aquelas que operam processos em elevadas temperaturas (siderúrgicas, cimenteiras, químicas e cerâmicas) responderam por 14,6% (37,4 Mtoe) do consumo mundial de energia em 2018 [6]. Nestas, a maior parte da energia utilizada é destinada aos processos de aquecimento, manutenção e ajuste da temperatura de equipamentos [8].

Processos que operam acima de 1300 K consomem um terço de toda a energia utilizada pelo setor industrial, e uma parcela significativa deste montante, tipicamente na forma de calor, é perdido para o meio [9]. Logo, o uso eficiente de energia nestas indústrias compreende a redução das perdas por meio de sistemas integrados que operem no controle da temperatura, na contenção do calor e na recuperação da maior parte da energia transmitida ao ambiente [8,9]. Inúmeros dados demonstram as oportunidades para a economia de energia existentes em indústrias que operam em elevadas temperaturas, especialmente relacionadas à energia térmica [7,10,11]. No entanto, ao contrário da energia elétrica, poucas políticas públicas e esforços da ciência e da indústria existem para o uso eficiente deste insumo, tanto no Brasil quanto em outros países do globo [7,9].

Em relação à Engenharia de Materiais, diferentes contribuições podem ser realizadas para que a energia térmica seja utilizada de maneira mais eficiente em indústrias energointensivas. Considerando o isolamento térmico em elevadas temperaturas, diferentes materiais refratários são atualmente utilizados para redução das perdas de calor. No entanto, estes materiais trazem 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. Além disso, alguns destes materiais são agressivos à saúde e ao meio-ambiente tanto durante o processamento quanto durante o uso.

¹ Mtoe = Equivalente a milhões de toneladas de petróleo, unidade de medida da energia total utilizada.

Neste tocante, o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos refratários avançados para o isolamento térmico, de produção mais amigável ambientalmente, é visto como uma estratégia relevante e de grande impacto em indústrias siderúrgicas, cimenteiras, cerâmicas etc.

Este trabalho versa sobre o desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários macroporosos derivados de espumas líquidas contendo partículas cerâmicas. Tal desenvolvimento se baseou nos fundamentos de transferência de calor em elevadas temperaturas. Assim, microestruturas adequadas para a redução das perdas de calor podem ser projetadas.

Para atender ao objetivo geral, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- (i) Identificação e avaliação de novas classes de aditivos que sejam menos agressivos ao meio ambiente e ao ser humano, avaliando suas interações com superfície do coríndon;
- (ii) Funcionalização da superfície de partículas cerâmicas e produção de espumas estabilizadas com partículas sólidas, cuja estabilidade se mantenha com variações de pH;
- (iii) Desenvolvimento de suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio, estáveis por ao menos 1 dia, cujas reações de hidratação possam ser reativadas quando desejado;
- (iv) Produção e caracterização de cerâmicas macroporosas derivadas das espumas e suspensões desenvolvidas nos itens anteriores.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

2.1 Condutividade térmica em materiais cerâmicos

A transferência de energia térmica em um sistema² é um fenômeno espontâneo onde o calor flui de regiões mais quentes para aquelas mais frias. A diferença de temperatura é a força motriz para tal transporte de energia, que operará até que haja o equilíbrio energético do sistema. Este fenômeno é descrito pela Lei de Fourier, formulada por Joseph Fourier em 1822 sob a luz dos trabalhos de Jean-Baptiste Biot [12,13]. Considerando um sistema cuja energia térmica flui em uma única direção, o meio de transporte é isotrópico e o gradiente de temperatura é constante com o tempo, a Primeira Lei de Fourier é representada pela equação (2.1) [14,15]:

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

onde, $\vec{\phi}_q$ é o vetor que descreve o fluxo de calor, cuja magnitude é dada em unidades de potência por área, por exemplo W.m^{-2} . $\vec{\nabla} T$ é o vetor gradiente de temperatura, que descreve a variação de temperatura infinitesimal ao longo do sistema, e k é a condutividade térmica, cuja unidade é $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. O trio de vetores $(\vec{e}, \vec{j}, \vec{s})$ unitários e linearmente independentes compõem a base $E = (\vec{e}, \vec{j}, \vec{s})$

De acordo com a Lei de Fourier, a quantidade de calor que flui por unidade de tempo em uma determinada área do sistema (isto é, o comprimento do vetor fluxo de calor, ou $\|\vec{\phi}_q\|$) é proporcional à diferença de temperatura observada nas extremidades da porção considerada. O coeficiente de proporcionalidade é a condutividade térmica, k , que é uma propriedade do sistema e mensura a quantidade de energia térmica que flui ao longo de seu volume [16]. O sinal negativo no lado direito desta equação indica que o calor flui da região mais quente para aquela mais fria.

Considerando um material sólido isotrópico em condições isobáricas, cujo gradiente de temperatura mude com o tempo dt , pode-se descrever a variação de temperatura por meio da Equação de Calor, também conhecida como

² Entende-se como sistema um corpo ou conjunto de corpos que participam da transferência de calor considerada, não importando seus estados físicos.

Segunda Lei de Fourier, representada na equação (2.2) para o caso unidirecional [14]:

$$\frac{dT}{dt} = D_T \frac{d^2T}{dx^2} \quad (2.2)$$

onde, além dos termos definidos anteriormente, temos a difusividade térmica D_t (cuja unidade é m^2s^{-1}), que é função da condutividade térmica do sistema (k), sua densidade volumétrica, ρ , e sua capacidade calorífica a pressão constante, C_p , por meio da relação:

$$D_T = \frac{k}{\rho C_p} \quad (2.3).$$

A difusividade térmica mensura as mudanças de temperatura provocadas em um volume unitário do material devido ao calor que flui neste mesmo volume, por unidade de tempo. Seu sentido físico está relacionado com a velocidade de propagação do calor quando há um gradiente de temperatura no sistema [16]. Dessa maneira, um bom difusor térmico, como cobre ou diamante, quando colocado em contato com um meio mais quente, entrará em equilíbrio térmico mais rapidamente em relação a maus difusores de calor, como polímeros ou vidros do sistema soda-cal-sílica.

Quando se considera um processo de transferência de calor em um sólido cujo gradiente de temperatura muda com o tempo, além da difusividade térmica deve-se também considerar a efusividade térmica (e , cuja unidade é $W s^{1/2}m^{-2}K^{-1}$ ou, equivalentemente, $J s^{-1/2}m^{-2}K^{-1}$) [16–18]. Essa propriedade, também chamada de coeficiente de contato, é menos conhecida, e mensura a capacidade de troca de calor do material com o ambiente. A efusividade térmica é obtida pela equação (2.4):

$$e = \sqrt{\rho C_p k} = \rho C_p \sqrt{D_T} \quad (2.4).$$

Por meio da efusividade térmica é possível estimar a temperatura imediata na interface de contato entre dois materiais semi-infinitos, que pode ter

implicações importantes na transferência de calor através do material mais frio e no desenvolvimento de gradientes de tensão nos sólidos. Considerando dois sólidos semi-infinitos em contato térmico perfeito tal que a temperatura e a efusividade térmica dos sólidos 1 e 2 são T_1 , T_2 , e_1 e e_2 , respectivamente, e $T_1 > T_2$, logo a temperatura T_i da interface entre estes dois materiais no tempo $t = 0$ será:

$$T_i = \frac{T_1 e_1 + T_2 e_2}{e_1 + e_2} \quad (2.5)$$

Para ilustrar o efeito prático da efusividade térmica, foi calculada a temperatura imediata sentida pela pele humana (cuja temperatura encontra-se a $37,5^\circ\text{C}$) ao tocar em alguns materiais cuja temperatura inicial é de 20°C [18]. Esses resultados podem ser observados na Figura 2.1, que mostra a temperatura imediata para alguns materiais em contato com a pele. Observe que, quanto maior a efusividade térmica do material que toca a pele, menor será a temperatura sentida.

Em resumo, as três propriedades apresentadas permitem mensurar a quantidade de energia térmica que é transmitida através de um material (por meio da condutividade térmica), a velocidade com que a o equilíbrio térmico será atingido (por meio da difusividade térmica) e qual será a quantidade de calor que o material absorverá ou transmitirá ao meio (por meio da efusividade térmica). Tais propriedades, como definidas aqui, somente são válidas para meios homogêneos. No entanto, é possível utilizar valores equivalentes, ditos “efetivos”, correspondentes ao todo, para materiais que apresentem heterogeneidades como fases e contornos de grão, como é o caso de materiais cerâmicos policristalinos.

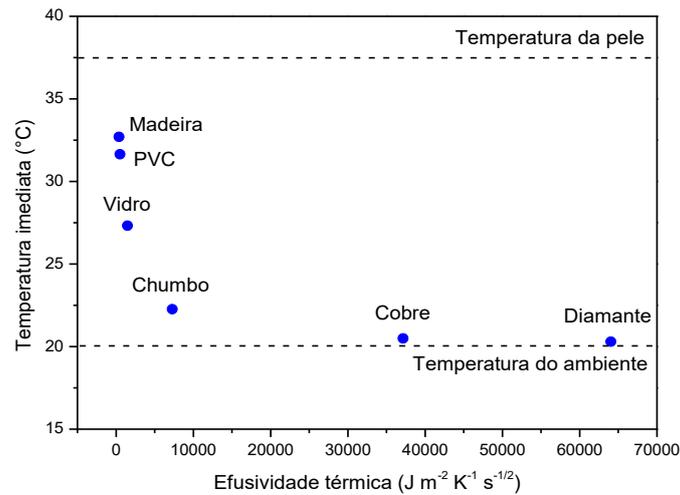


Figura 2.1 - Temperatura imediata sentida pela pele humana (com temperatura inicial de 37,5°C) ao tocar madeira, PVC, vidro, chumbo, cobre ou diamante a 20°C. Valores selecionados do trabalho de Marín [18].

Os valores de condutividade térmica efetiva, difusividade térmica efetiva e efusividade térmica efetiva serão então resultantes de modificações em nível estrutural e microestrutural. No projeto de microestruturas para isolamento térmico, por exemplo, torna-se interessante diminuir a condutividade térmica considerando que o material em questão se encontrará em situação estacionária. No entanto, um período transiente poderá ocorrer, e nesta situação o controle da difusividade e da efusividade efetivas tornam-se importantes. Para que essas propriedades sejam mais bem controladas, é importante conhecer os mecanismos que atuam no transporte de energia térmica em um material cerâmico.

O calor pode ser transportado em um material por meio de três fenômenos: condução, radiação e convecção. Cada um desses fenômenos contribui para a condutividade térmica efetiva, k_{ef} , por meio da soma dos termos, como mostrado abaixo:

$$k_{ef} = k_{cond} + k_{rad} + k_{conv} \quad (2.6)$$

onde, k_{cond} , k_{rad} e k_{conv} são as condutividades térmicas associadas à condução, radiação e convecção.

2.1.1 Transferência de calor por condução

O transporte de energia térmica por condução ocorre quando essa energia é conduzida por meio de vibrações de átomos ou elétrons livres na rede [14,19]. A energia associada à vibração dos átomos da rede é quantizada. Denomina-se fônon ao *quantum* de energia relacionada a tais vibrações ordenadas de átomos, que resultam na condução de calor [20]. No caso de materiais dielétricos, como a maioria dos materiais cerâmicos, a condução térmica é exclusivamente realizada por vibrações atômicas uma vez que não existem elétrons livres.

A dualidade onda-partícula se aplica aos fônons da mesma forma que é aplicada aos fótons [21]. Considerando o fônon como partícula e seguindo a abordagem de Debye, podemos tratar a condutividade térmica em um sólido dielétrico cristalino como realizada por um “gás” de fônons, cuja condutividade é semelhante à de gases ideais, calculada pela equação (2.7) [21,22]:

$$k_{fonon} = \frac{1}{3} C \nu l \quad (2.7)$$

onde, C é a capacidade calorífica do fônon, ν é sua velocidade e l , seu livre caminho médio, isto é, a distância média que o fônon consegue percorrer no sólido antes de colidir com algum obstáculo (como outros fônons, contornos de grão, inclusões etc.).

Segundo a equação (2.7), podemos atuar diretamente na redução do livre caminho médio do fônon para diminuir sua condutividade térmica. Basta que sejam inseridos obstáculos para a propagação da onda vibratória na rede. Fônons podem interagir com outros fônons por meio de dois processos. O primeiro, denominado de interação normal, não interfere na resistência à propagação de calor, uma vez que o vetor de onda é conservado. Já no outro processo, denominado *umklapp* ou processo U, da interação fônon-fônon se verifica que o momento da onda resultante não é conservado, sendo este o processo que importa na condutividade térmica efetiva [21,22]. Além da interação fônon-fônon, podem ocorrer interações fônon-elétron, fônon-impureza e fônon-contorno de grão [23]. Essas interações podem provocar o

espalhamento da onda vibratória, reduzindo assim a condutividade térmica por este processo [24,25].

A temperatura exerce um efeito importante sobre a condutividade térmica por vibrações atômicas. Partindo de 0 K, verifica-se que o caminho livre médio dos fônons aumenta com a temperatura, sendo dependente do tamanho e forma do cristal, ao passo que a condutividade térmica do material aumenta com T^3 [26,27] até atingir uma temperatura crítica. Acima da temperatura crítica, devido ao aumento das interações entre os fônons, a condutividade térmica por condução diminui. Nessa ocasião, ocorrem interações fônon-fônon (*umklapp* e normal), que se tornam cada vez mais numerosas. Nessa situação, o livre caminho médio torna-se inversamente proporcional à temperatura na razão apresentada a seguir:

$$l \propto \frac{1}{T} \quad (2.8)$$

Assim, o aumento da temperatura provoca a redução do livre caminho médio dos fônons, causando a redução na condutividade térmica por vibrações da rede. Eventualmente, l será tão pequeno quanto a distância interplanar da rede considerada. Nesse caso, $k_{fônons}$ se torna independente da temperatura [21].

Os efeitos da temperatura no transporte de calor por vibrações da rede podem ser visualizados na Figura 2.2, onde a condutividade térmica de um monocristal de alumina é apresentada em função da temperatura. Na figura, até aproximadamente 40 K temos o aumento da condutividade térmica, que chega a um valor superior ao do diamante à temperatura ambiente ($k_{Al_2O_3,40K} \sim 28000$ W m⁻¹ K⁻¹ e $k_{Diamante,293K} \sim 2300$ W m⁻¹ K⁻¹ [16]). No entanto, acima de 40K o livre caminho médio dos fônons é reduzido e esta propriedade diminui progressivamente. Acima de 1000K, 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.

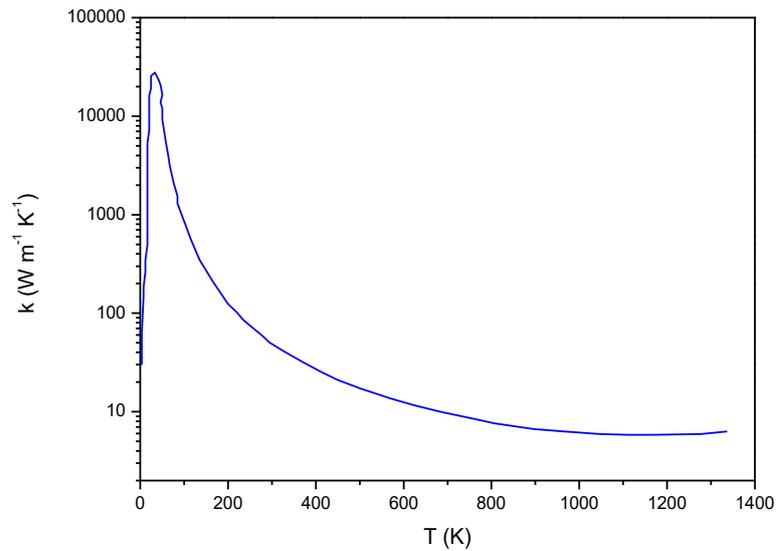


Figura 2.2 - Condutividade térmica de um monocristal de Al₂O₃ em função da temperatura. Gráfico adaptado a partir do apresentado em [21].

2.1.2 Transferência de calor por radiação

O transporte de energia térmica por radiação ocorre quando ondas eletromagnéticas, cuja unidade de energia ou *quantum* associada é denominada fóton, são espontaneamente emitidas pelo material, refletidas, absorvidas ou propagadas. Esse fenômeno de transporte se torna mais importante com o aumento da temperatura, uma vez que a emissão espontânea e estimulada de fótons é diretamente proporcional a essa grandeza física [28].

Ao contrário de vibrações da rede, ondas eletromagnéticas propagam em quaisquer meios, em elevada velocidade. Tal velocidade, c_{foton} , depende do índice de refração n do meio em que a onda propaga de acordo com a seguinte relação [29]:

$$c_{foton} = \frac{c_0}{n} \quad (2.9)$$

onde, c_0 corresponde à velocidade da luz no vácuo, que equivale a $2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹. Por definição, o índice de refração da luz no vácuo é $n \equiv 1$. Em respeito à Primeira Lei da Termodinâmica, embora uma onda eletromagnética possa ter sua velocidade modificada ao penetrar um meio com maior índice de refração, a

energia associada a ela não se altera. Essa energia (ε_{foton}) é relacionada à frequência ν_{foton} da onda por meio da equação a seguir:

$$\varepsilon_{foton} = h\nu_{foton} \quad (2.10)$$

onde, h é a constante de Planck, que vale $6,626 \times 10^{-34}$ J s. Por essa equação, verifica-se que a energia associada à onda eletromagnética é função da frequência dela. Logo, ondas eletromagnéticas podem transportar uma vasta quantidade de energia, e são classificadas em diferentes grupos dependendo de suas frequências. Na Figura 2.3 é apresentado o espectro de radiação eletromagnética conhecido até o momento. Quanto maior a frequência, mais energia é transportada pela onda. Considera-se radiação térmica a faixa de ondas eletromagnéticas que são emitidas por um meio somente devido à sua temperatura [29]. Esta faixa está destacada na Figura 2.3 e abrange parte do ultravioleta, visível e infravermelho.

Todo material emite, de forma contínua e em todas as direções, radiação eletromagnética cuja frequência depende das propriedades do material e da temperatura local. O fluxo de energia emitido por uma superfície é chamado de potência emissiva espectral se avaliado para cada frequência de onda emitida, ou potência emissiva total, se avaliada a soma de todas as frequências [29].

A potência emissiva espectral de materiais pode ser descrita pelo espectro de emissão do corpo negro³, desenvolvido por Max Planck em 1901 [30]. Assumindo que uma molécula somente pode emitir fótons em distintos níveis de energia, Max Planck derivou o que se conhece atualmente como Lei de Planck para uma superfície ligada a um meio transparente com índice de refração n_{meio} , onde a potência emissiva do corpo negro (E_{bv}) para uma frequência ν_{foton} é obtida pela equação (2.11):

$$E_{bv}(T, \nu_{foton}) = \frac{2\pi h\nu_{foton}^3 n_{meio}^2}{c_0^2 e^{\left(\frac{h\nu_{foton}}{k_b T}\right)} - 1} \quad (2.11)$$

³ Corpo negro é um corpo hipotético que absorve toda radiação que incide sobre ele, isto é, um perfeito absorvedor. Este corpo também emite a mesma quantidade de energia que incidiu, o que faz deste um perfeito emissor.

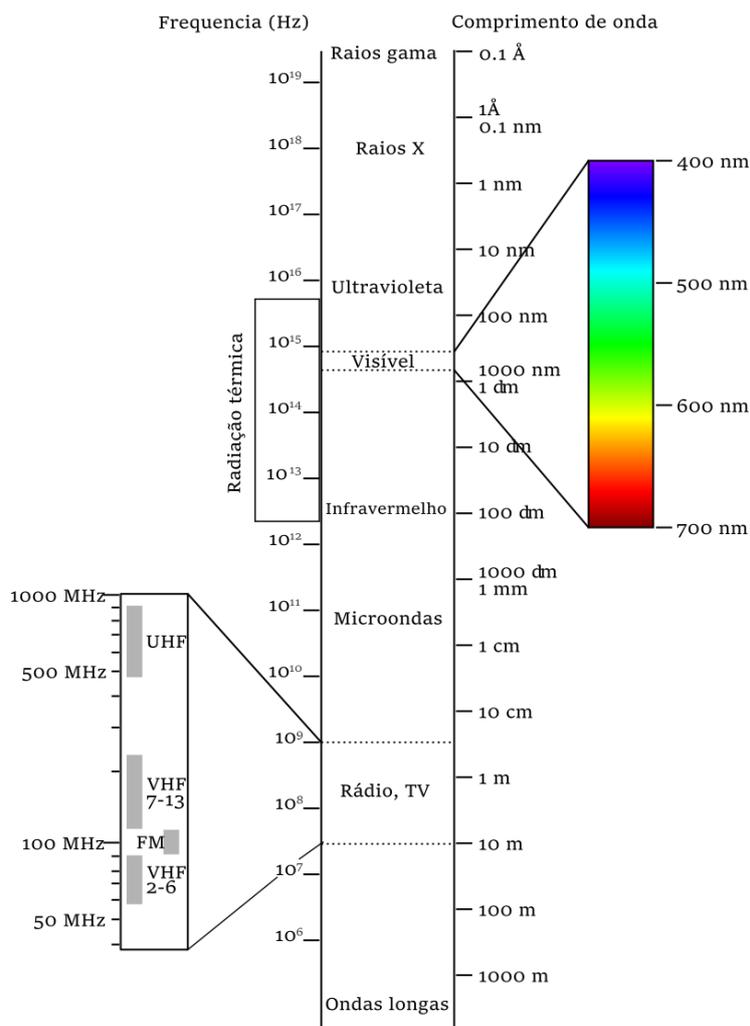


Figura 2.3 - Espectro de ondas eletromagnéticas e suas classificações. Arquivo modificado a partir do original apresentado em [31] com permissão do autor, por meio de licença Creative Commons Attribute - Share Alike 3.0 Unported.

A equação 2.11 é válida somente quando a emissão da radiação é feita para um meio que transmite a maior parte das ondas eletromagnéticas incidentes. Além disso, ela descreve o comportamento do corpo negro. Materiais reais apresentarão espectros com intensidades inferiores, e a razão entre a potência emissiva de um material real com a potência emissiva do corpo negro a uma determinada temperatura é conhecida como emissividade [19,29].

A potência emissiva do corpo negro a diferentes temperaturas é apresentada na Figura 2.4. Pode-se observar que a intensidade da radiação emitida aumenta com a temperatura ao mesmo tempo que o máximo é deslocado para ondas de menor comprimento. Na figura, é destacada a faixa

que vai de 0,40 μm a 0,70 μm , que compreende a radiação visível. Corpos negros com temperaturas entre 5000 K e 7000 K emitirão a maior parte da radiação nesta faixa. Estima-se que a temperatura superficial do Sol seja de aproximadamente 5773 K [32], logo a maior parte da radiação emitida encontra-se na faixa do visível.

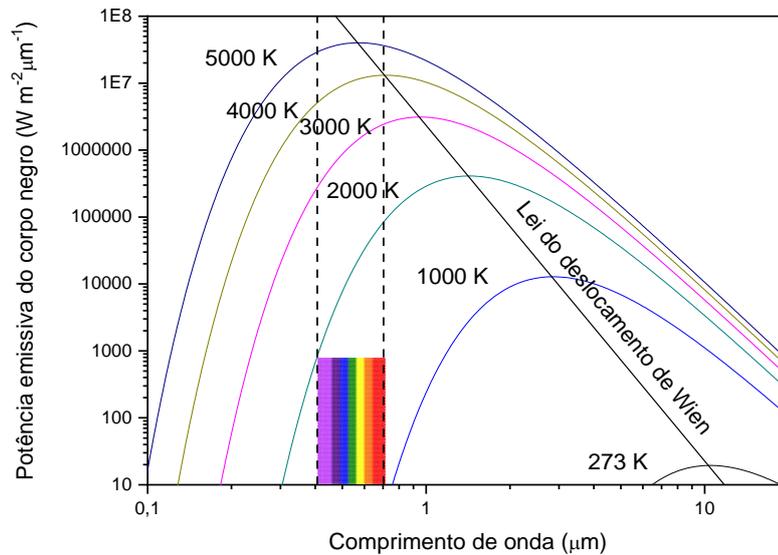


Figura 2.4 - Potência emissiva de um corpo negro em diferentes temperaturas, em função do comprimento da onda eletromagnética emitida, considerando vácuo como o meio incidente. Curvas obtidas por meio da equação 2.11.

Em 1981, Wilhelm Wien deduziu de forma independente uma função que descreve o comprimento de onda de máxima emissão de um corpo negro em uma determinada temperatura [33]. Essa função é conhecida como lei de deslocamento de Wien e coincide com o ponto de máximo nas curvas apresentadas na Figura 2.4. Algebricamente, ela equivale à derivada da lei de Planck para cada temperatura, para quando esta relação é nula:

$$n_{meio}\lambda T = 2898 \quad (2.12)$$

onde, λ é o comprimento de onda considerado.

Por meio da lei de deslocamento de Wien, pode-se estimar em qual faixa estará a maior parte da radiação emitida por uma superfície. Alguns valores foram calculados para um corpo negro entre 100°C e 2000°C cuja radiação é emitida para o vácuo, portanto $n_{meio} = 1$. Essa faixa de temperatura abrange diferentes processos, como a cocção de alimentos, a fabricação de vidros, o processamento de aços e a queima de corpos cerâmicos. O pico de emissão está concentrado na faixa do infravermelho (que se estende de 0,7 μm a 1000 μm), ou seja, a radiação infravermelha será relevante no transporte de calor por radiação.

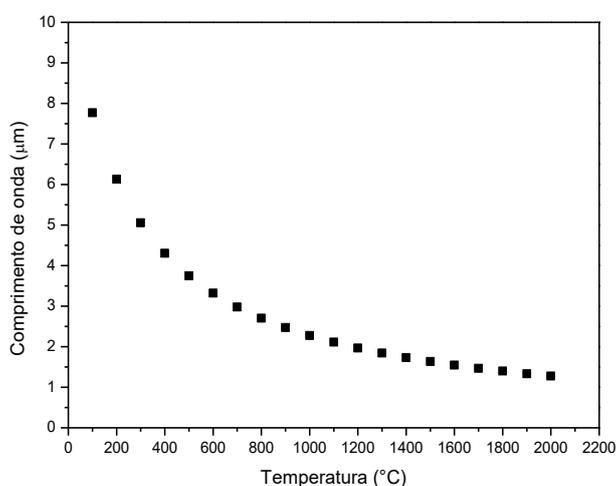


Figura 2.5 - Comprimento da onda eletromagnética de máxima emissão por um corpo negro com temperatura entre 100°C e 2000°C, cujo meio de incidência da radiação é o vácuo. Pontos calculados por meio da equação 2.12.

A condutividade térmica por radiação, k_{rad} , é calculada por meio da equação de Rosseland [19,34], expressa a seguir:

$$k_{rad} = \frac{16\sigma n_{meio}^2 T^3}{3\beta^*} \quad (2.13)$$

onde, σ é a constante de Stefan-Boltzmann, que equivale a $5,670 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-4}$, e β^* é denominado coeficiente de Rosseland ou de extinção, que expressa a capacidade do material absorver e espalhar a radiação que propaga por ele. O

inverso do coeficiente de extinção é considerado o caminho livre médio do fóton através do material [19,21]. Na equação 2.13 é observado que a radiação se torna um importante mecanismo de transporte de calor em elevadas temperaturas. A redução de k_{rad} poderá ser efetivada quando mecanismos de absorção ou espalhamento da radiação forem inseridos na microestrutura do material em questão.

Nos materiais cerâmicos, os íons são unidos predominantemente por ligações ionocovalentes. Quando um feixe de radiação infravermelha incide sobre tais materiais, parte pode ser absorvida durante seu trajeto. Tal absorção ocorre devido à interação da onda eletromagnética com os íons, resultando na vibração destes. Parte da energia da onda é então transferida para os íons do material, que passam a vibrar com frequência maior [35]. Macroscopicamente, é observado o aumento da temperatura do sólido devido a esse fenômeno.

Diferentes materiais absorverão energia de diferentes comprimentos de onda, e serão conseqüentemente transparentes para uma porção do espectro incidente. Dessa maneira, a contribuição da absorção de ondas eletromagnéticas para a redução da condutividade térmica por radiação será bem pequena, a não ser quando se trabalha com um feixe monocromático.

Na Figura 2.6 são apresentados os coeficientes de absorção de algumas fases cerâmicas selecionadas, medidos em temperatura ambiente. Nesse caso, um corpo negro emitirá a maior parte da energia por meio de ondas com aproximadamente 10 μm , de acordo com a lei de deslocamento de Wien. Logo, entre as fases apresentadas na Figura 2.6, somente MgO será capaz de reduzir a condutividade térmica por meio da absorção, pois somente ele absorve tal comprimento de onda. Com o aumento da temperatura, no entanto, ocorrerá o deslocamento das curvas de absorção de infravermelho para a região de menor comprimento de onda [35–37]. Nesse caso, o MgO absorverá fótons cuja frequência é maior e não mais aqueles cujo tamanho de onda era 10 μm .

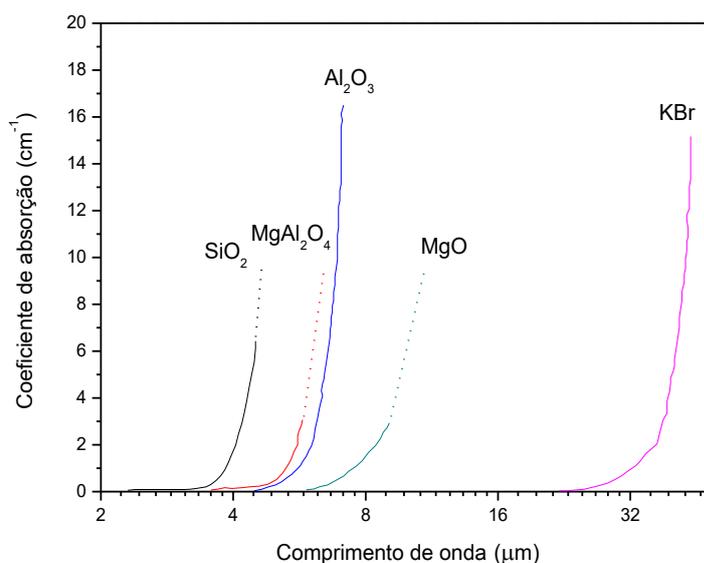


Figura 2.6 - Coeficiente de absorção de ondas no infravermelho de alguns cristais iônicos de interesse para uso em altas temperaturas, a partir do original apresentado em [35]. Para comparação, também é plotada a curva para o KBr, composto transparente para uma ampla faixa da radiação infravermelha e utilizado em técnicas espectroscópicas que usam esta radiação. Todos os dados foram obtidos em temperatura ambiente.

Parte da radiação incidente pode ser refletida pelos elementos que compõem a fase cerâmica. Esse mecanismo ocorre quando um íon se encontra em frequência de vibração próxima à do feixe de onda eletromagnética incidente, e recebe o nome de efeito *reststrahlen*. As faixas de energia que causam a reflexão da onda eletromagnética incidente são conhecidas como bandas *reststrahlen*, que são dependentes de cada elemento e temperatura. A maioria dos materiais possuem bandas *reststrahlen* na faixa do infravermelho [38,39]. Da mesma forma que o mecanismo de absorção da radiação, a reflexão ocorrerá para feixes cuja frequência seja próxima à frequência de vibração dos elementos na rede. Portanto, apenas pequenas frações da radiação incidente serão extintas por este mecanismo e espera-se que ele terá pouca contribuição na redução da condutividade térmica por ondas eletromagnéticas.

O espalhamento da radiação ocorre quando as ondas são desviadas de sua trajetória original após encontrarem descontinuidades do meio, como vazios, inclusões, contornos de grão etc. [19]. O tipo de interação que a onda eletromagnética terá com a descontinuidade em questão dependerá do tamanho relativo entre o comprimento de onda e a descontinuidade em si. Para avaliar melhor, cabe definir um parâmetro de tamanho χ [29]:

$$\chi = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (2.14)$$

onde, a é o raio da descontinuidade.

Quando $\chi \ll 1$, ou seja, a descontinuidade é muito menor que o comprimento de onda, o espalhamento é descrito pela teoria de espalhamento de Rayleigh. Nesse caso, quando um feixe de onda eletromagnética não polarizada incide uma única vez sobre o meio espalhador, observa-se que a intensidade dos feixes espalhados é proporcional a λ^{-4} , e feixes são emitidos tanto à frente quanto atrás da partícula [40]. Assim, na faixa do visível, a intensidade da radiação espalhada a partir de ondas incidentes de cor violeta seria maior que a do vermelho. Já quando $\chi \gg 1$, a superfície da partícula pode ser tratada como uma superfície normal, e a óptica geométrica pode ser utilizada para descrever a interação [29].

Quando a descontinuidade tem tamanho próximo ao comprimento de onda da radiação incidente ($\chi \approx 1$), o espalhamento da luz é descrito pela teoria de Mie [29]. Nessa situação, feixes de maior intensidade são espalhados na frente da descontinuidade, e o modelamento se torna mais complexo. Por meio de alguns cálculos, é possível estimar qual a intensidade dos feixes espalhados em cada direção, dependendo do tamanho da descontinuidade.

O resultado efetivo do tamanho da descontinuidade na absorção e no espalhamento de um feixe de radiação incidindo em um material também pode ser estimado. Para tanto, basta calcular o coeficiente de Rosseland, que se torna uma ferramenta importante para a engenharia de microestruturas que impedirão a transferência de calor por radiação.

Pelissari *et al.* [41] reportaram a variação do coeficiente de Rosseland a 1800°C para corpos de alumina com porosidade variando entre 50% e 70%. Nas

condições adotadas pelos autores, de acordo com a lei de deslocamento de Wien, o pico de máximo de emissão ocorrerá para fótons com comprimento de onda de 1,4 μm . Sendo assim, poros com diâmetro próximo a 1 μm serão mais eficientes no espalhamento de fótons com o comprimento de onda mencionado. Utilizando o método dos elementos finitos e equações que permitem estimar a condutividade efetiva de materiais porosos, esses autores foram capazes de estimar qual a faixa ideal de tamanho de poros que resultaria na maior redução de k_{ef} . Segundo esse estudo, poros com tamanho entre 0,5 μm e 3,0 μm reduzirão a condutividade térmica efetiva de aluminas porosas em temperaturas superiores a 1000°C. Também foi demonstrado que poros de dimensões nanométricas não serão efetivos na redução da transferência de calor por radiação, e a condutividade efetiva nestas condições será maior. Esse é o caso encontrado em aerogeis, cujos poros são nanométricos. Por isso, esses materiais apresentam aumento na condutividade térmica em elevadas temperaturas devido à maior contribuição da radiação na transferência de calor. Para minimizar esses efeitos, normalmente se utilizam aditivos opacificadores [42,43].

2.1.3 Transferência de calor por convecção

Materiais cerâmicos podem encerrar ar em sua microestrutura. Quando um gradiente de temperatura é aplicado, este fluido pode sofrer convecção, que é o movimento cíclico dessa massa devido a diferenças de temperatura. Tal movimento também transporta energia térmica. Dependendo da situação, os poros de um material podem ser fechados ou abertos, e isso influenciará na convecção. Adicionalmente, a composição química do gás pode se alterar em diferentes temperaturas, causando efeitos importantes na condutividade por esse meio [34]. A condutividade térmica por convecção pode ser calculada pela função abaixo [19,34]:

$$k_{conv} = k_0(Nu - 1) \quad (2.15)$$

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

Como Vivaldini *et al.* [19] concluem, a contribuição da convecção na condutividade térmica efetiva de materiais cerâmicos será muito pequena. Em poros fechados, esse mecanismo de transporte de calor somente terá efeito se o tamanho do poro for superior a 4 mm [44]. Em poros abertos, a convecção somente será importante se a permeabilidade do meio for alta [34]. Normalmente, não é caso em materiais cerâmicos utilizados em isolamento térmico. Mesmo assim, torna-se interessante a presença de poros pequenos, completamente isolados na microestrutura. Dessa forma, a permeabilidade do meio será ainda menor, e os meios de transporte de calor relevantes serão a condução por vibração da rede e a radiação eletromagnética.

Como discutido, valores de condutividade térmica efetiva de um material dependem de sua composição mineralógica e de sua microestrutura. No que se refere ao isolamento térmico em altas temperaturas, o transporte de calor por radiação se intensifica. Logo, é importante a obtenção de poros com distribuição de tamanho estreita, com dimensões próximas ao comprimento de onda da radiação de maior intensidade emitida na ocasião. Adicionalmente, a presença de poros isolados ou fechados favorecerá a redução do transporte de calor por convecção. Por fim, diferentes defeitos na microestrutura, como os poros, contornos de grão, entre outros, irão atuar como espalhadores das vibrações na rede. A engenharia da microestrutura de materiais cerâmicos para isolamento térmico em elevadas temperaturas leva em consideração tais aspectos. Neste trabalho, tais microestruturas foram produzidas por meio da solidificação de espumas líquidas contendo partículas cerâmicas. A seguir são apresentados os fundamentos físico-químicos sobre as espumas.

2.2 Obtenção, equilíbrio e aspectos físico-químicos de espumas líquidas

Uma espuma líquida pode ser compreendida como um sistema onde um gás, considerado a fase dispersa, encontra-se disseminado em um líquido [45]. Adicionalmente, este sistema apresenta comportamento de um sólido elástico

na ausência de tensões de cisalhamento. Espumas líquidas contendo partículas sólidas dispersas são as precursoras de cerâmicas macroporosas preparadas pelo método de espumação direta.

A mais simples caracterização de uma espuma líquida se dá pela descrição da quantidade de gás ou de líquido presente em seu volume. A fração de líquido presente pode ser representada pela constante \mathcal{E} , definida pela relação 2.16 [46] que, embora simples, nos permite inferir sobre a microestrutura do sistema, como se mostrará adiante:

$$\mathcal{E} = \frac{V_{liq}}{V_{foam}} \quad (2.16)$$

onde, V_{liq} corresponde ao volume da fase líquida e V_{foam} , ao volume da espuma gerada.

2.2.1 Estrutura de espumas líquidas

No equilíbrio, a estrutura de uma espuma líquida é definida pela minimização da energia de superfície do sistema [47]. Uma vez em equilíbrio, outras transformações estruturais podem ocorrer devido aos fenômenos físicos de envelhecimento que, dada a importância, são discutidos em uma seção particular.

A geometria e organização das bolhas em uma espuma podem variar, e são dependentes da fração local de líquido \mathcal{E} , que foi definida anteriormente. Esse efeito pode ser facilmente notado quando se observa a variação da geometria das bolhas de uma coluna de espuma líquida que foi mantida em repouso nas condições ambientes, como a ilustrada na Figura 2.7. Nas camadas inferiores podem ser identificadas bolhas esféricas, enquanto no topo dessa espuma, temos bolhas poliédricas que tendem a ser maiores que as mencionadas anteriormente. Essas variações ocorrem de acordo com \mathcal{E} , sendo a minimização da energia superficial do sistema a sua força motriz.

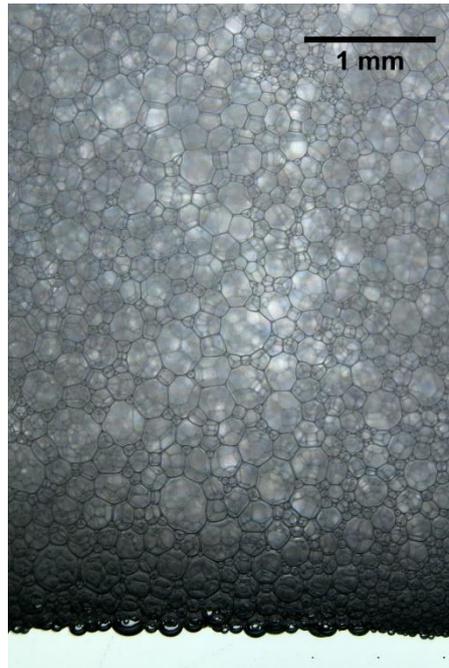


Figura 2.7 - Espuma líquida em repouso sobre sua solução precursora. Na imagem, diferentes morfologias de bolhas podem ser observadas. Imagem extraída de [46].

A geometria das células em uma espuma líquida está relacionada com a fração de líquido na região. Na região onde estas bolhas são aproximadamente esféricas (como logo acima da interface com a solução precursora) temos o limite úmido, onde as células tocam umas às outras e podem se deformar ligeiramente. Esse efeito corresponde ao fenômeno físico conhecido como *jamming*, onde o sistema deixa de se comportar como um líquido e passa a se comportar como um sólido, apresentando um ponto de escoamento [48–50]. Valores de \mathcal{E} maiores que aquele que descreve tal condição causam o afastamento das bolhas de ar, originando um líquido gaseificado. Logo, temos um valor crítico de \mathcal{E} , denominado \mathcal{E}_c , que expressa a fração crítica de líquido tal que, abaixo dele, temos efetivamente uma espuma. Nesse sentido, uma espuma líquida é o sistema formado por ar e um líquido tal que as células se tocam mutuamente.

Para sistemas com pequena dispersão no tamanho de bolhas, o valor de \mathcal{E}_c é próximo a 0,36. Espumas com \mathcal{E} acima de 0,15 são denominadas espumas úmidas. Com a redução da fração de líquido, as células são continuamente deformadas até que, em valores próximos ou inferiores a 0,05, temos células poliédricas e uma espuma denominada seca. Nessa condição, a previsão da

estrutura é simples e é descrita pelas leis de Plateau, apresentadas a seguir e ilustradas na Figura 2.8 [51]:

- (i) Três filmes se encontram simetricamente, fazendo ângulos de 120° , em canais denominados “bordas de Plateau”;
- (ii) Quatro bordas de Plateau se encontram simetricamente em junções ou nós, originando o ângulo cujo arco é próximo a $109,5^\circ$.

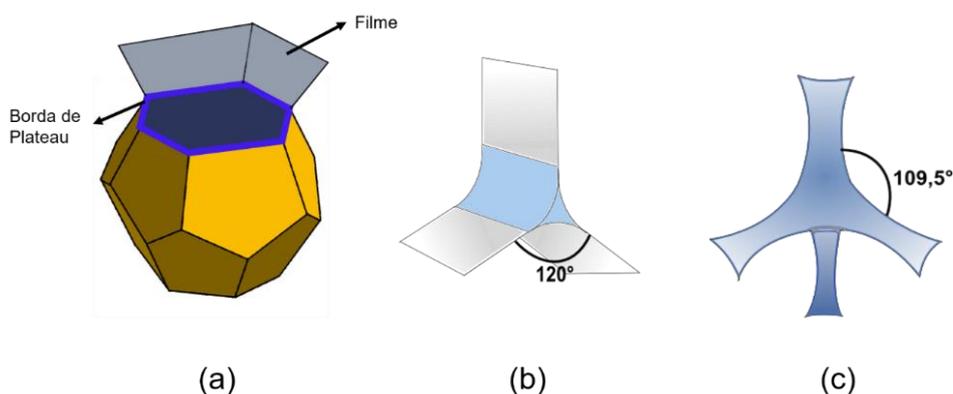


Figura 2.8 - Regras de Plateau ilustradas a partir de uma célula tetradodecaédrica, típica de espumas secas, onde (a) são representados filmes e bordas de Plateau, (b) o encontro de três filmes, com ângulo de 120° , define uma borda de Plateau e (c) quatro bordas de Plateau se encontram em um nó, formando um ângulo próximo a $109,5^\circ$ entre si (c).

Espumas são termodinamicamente instáveis devido à geração de grande quantidade de interfaces líquido-gás. De fato, a contribuição E_f da superfície para a energia de uma espuma com n bolhas pode ser estimada por meio da relação 2.17, que associa a área S_i da i -ésima bolha com a energia superficial γ ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) [47].

$$E_f = \gamma \sum_{i=1}^n S_i \quad (2.17)$$

Considerando a equação anterior, é possível observar que a minimização da energia gerada pela superfície pode ser obtida por duas rotas: a redução da

tensão interfacial γ ou a redução na área da bolha, S_i , também alcançada pela diminuição do número de bolhas no sistema, n .

2.2.2 Estabilizadores de espumas líquidas

Diferentes substâncias químicas são conhecidas por reduzirem a tensão superficial de líquidos e desta forma, favorecerem a produção de bolhas estáveis. Entre as classes mais conhecidas de estabilizadores de bolhas, portanto revisadas neste capítulo, estão os surfactantes de pequeno tamanho de molécula e estrutura anfifílica [52]; algumas proteínas [53–55] e partículas sólidas parcialmente hidrofóbicas [56,57]. Além desses estabilizadores, alguns polímeros como polivinil álcool (PVA), associações de surfactantes e polieletrólitos ou partículas magnéticas (ferrofluidos) [58], também podem ser utilizados como estabilizadores de bolhas. Essas substâncias adsorvem na interface sólido-gás, embora os mecanismos de atuação ainda não estejam muito claros para alguns deles. Em adição à redução da tensão interfacial, esses aditivos podem modificar as propriedades viscoelásticas da interface líquido-gás e gerar interações repulsivas entre bolhas opostas [59].

2.2.2.1 Surfactantes

A rigor, qualquer molécula orgânica capaz de adsorver em alguma superfície ou interface e, como resultado dessa interação, produzir mudanças em propriedades físico-químicas do sistema, é denominada surfactante, acrônimo para “*surface active molecule*” [60,61]. Moléculas orgânicas capazes de estabilizar bolhas de ar em um líquido e, portanto, permitir a obtenção de espumas líquidas estáveis⁴, possuem características especiais que permitem que estas moléculas se adsorvam na interface líquido-gás formada na formação de uma bolha. Esses surfactantes são anfifílicos, ou seja, apresentam em sua estrutura regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, respectivamente [62,63]. O dodecil sulfato de sódio (cuja estrutura é representada na Figura 2.9), é um surfactante comumente utilizado em detergentes e sabões para uso doméstico. Esta

⁴ A estabilidade, ou tempo de vida de uma espuma, é uma medida relativa. Surfactantes permitem que espumas mais estáveis sejam produzidas, embora surfactantes distintos resultarão em espumas com distintos tempos de vida, portanto, mais ou menos estáveis em relação aos demais.

molécula tem como regiões hidrofóbica e hidrofílica, respectivamente, a cadeia de carbonos e a região com o átomo de enxofre. Denomina-se cabeça polar à região hidrofílica e cauda apolar, à hidrofóbica.

Quando próxima à interface líquido-gás, uma molécula anfifílica poderá se adsorver na região de forma a manter a cabeça polar voltada para o meio aquoso e a cauda apolar voltada para o lado gasoso, caso o líquido seja polar. A tensão interfacial será diminuída devido às interações entre a cabeça polar e as moléculas de água no limiar da interface. Essas interações reduzirão a energia livre da interface e, conseqüentemente, a bolha apresentará maior estabilidade.

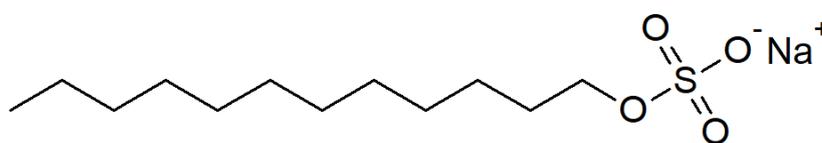


Figura 2.9 - Molécula de dodecil sulfato de sódio, um surfactante utilizado em detergentes e sabões domésticos para a produção de espumas estáveis.

Quando um surfactante é adicionado a um líquido, é observada a contínua redução da tensão superficial do sistema até que a superfície se encontra saturada com moléculas desse composto. Tal ponto é conhecido como concentração micelar crítica (cmc) [58]. O efeito da adição de surfactante na tensão superficial de um sistema genérico é ilustrado na Figura 2.10. O líquido puro possui tensão superficial γ_0 , que diminui à medida que é adicionado o surfactante até que uma nova tensão superficial γ é atingida. A diferença entre a tensão superficial inicial e a obtida após adição de determinada quantidade de surfactante é denominada pressão de Langmuir, Π_l , também ilustrada na Figura 2.10. A dinâmica de adsorção de surfactantes na interface líquido-gás é bem descrita pelo modelo de adsorção de Langmuir [58,64], e, por meio de Π_l é possível estimar a concentração de surfactantes adsorvidos na interface, quando o sistema encontra-se em equilíbrio.

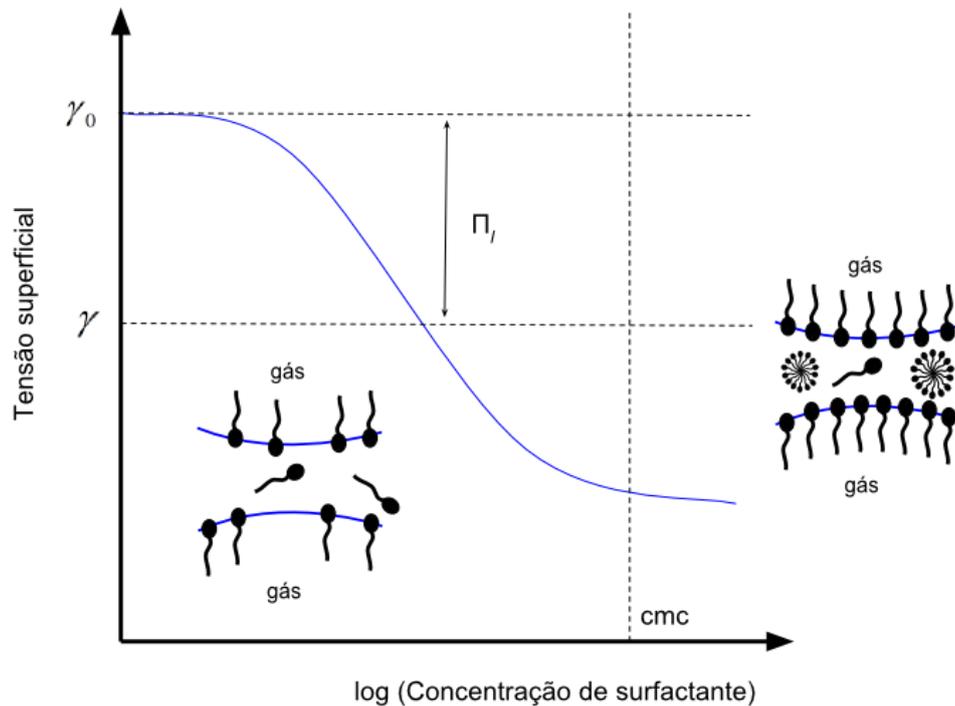


Figura 2.10 - Variação da tensão superficial de um sistema genérico formado por líquido e surfactante, ilustrando o ponto onde a concentração micelar crítica é atingida.

Acima da cmc, quaisquer moléculas de surfactante adicionadas permanecerão no filme líquido, formando micelas. Quando a cmc é atingida, são observadas mudanças intensas em diferentes propriedades do sistema, como condutividade, pressão osmótica e densidade. Em adição a estas propriedades, a espumabilidade do sistema, isto é, a capacidade de formar volumes maiores de espuma, também muda. Acima da cmc, espumas volumosas são formadas e sua estabilidade também é maior em relação a sistemas cuja concentração do surfactante é inferior. Por isso, a concentração micelar crítica é uma importante propriedade a se considerar para a produção de espumas cerâmicas pela rota da espumação direta. Salvini *et al.* [65] avaliaram o efeito da concentração micelar crítica de dois surfactantes distintos e verificaram que o valor da cmc não só afetou a quantidade de aditivo utilizado para a fabricação de espumas, mas também pode ter influenciado as propriedades da espuma cerâmica final. Idealmente, surfactantes com menores valores de cmc são desejados no processamento de cerâmicas macroporosas, embora fatores ambientais devam ser levados em conta durante esta seleção, fazendo-se valer dos princípios da Química Verde.

Considerando a estrutura das moléculas quando dispersas em água, surfactantes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não-iônicos. Quando dispersos, surfactantes aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos dissociam-se ou se ionizam, respectivamente, em ânions, cátions e em moléculas que possuem cargas positivas e negativas, que interagirão com as moléculas de água e adsorverão na interface líquido-gás. Já surfactantes não-iônicos apresentam em suas moléculas regiões polares, embora não se dissociem ou ionizem em meio aquoso. Se comparados, surfactantes catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos são melhores estabilizadores de espumas em comparação aos não-iônicos [66].

A energia de adsorção de surfactantes pode ser estimada por meio do cálculo da energia livre padrão de adsorção de Gibbs ($\Delta_{ads}G^0$), representada por Fainerman *et al.* por [67,68]:

$$\Delta_{ads}G^0 = -RT \ln(\omega b) \quad (2.18)$$

onde, R é a constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), ω é razão entre a densidade e a massa do solvente e b a constante de equilíbrio relativa à adsorção do surfactante, obtida a partir das isotermas de adsorção para cada sistema [69].

A energia de adsorção de surfactantes na interface água-ar é relativamente baixa. Por exemplo, a 25°C , a energia de adsorção de uma molécula de decil sulfato de sódio na interface água-ar equivale a $5,6 k_bT$, enquanto uma molécula de Triton-X 100, um surfactante não-iônico, tem energia de adsorção de $19,1 k_bT$ nas mesmas condições. Com energias de adsorção tão pequenas, próximas à energia vibracional média das moléculas na mesma temperatura⁵, os surfactantes podem ser facilmente removidos da interface da bolha. A cada surfactante é associada uma frequência de adsorção e dessorção que depende também das propriedades físico-químicas do sistema, como

⁵ Pela teoria cinética dos gases, igualmente estendida para líquidos e sólidos, a energia cinética média $\langle E_K \rangle$ associada a um conjunto de moléculas é proporcional à temperatura, sendo definida pela relação $\langle E_K \rangle = \frac{3}{2} k_b T$ [119].

temperatura, força iônica do meio e concentração de moléculas. Tal processo cinético definirá o tempo que o sistema demandará para atingir um estado de equilíbrio [60,67,70–73].

Surfactantes também modificam as propriedades viscoelásticas da interface devido às interações intermoleculares e ao balanço de forças geradas entre interfaces opostas [60,74]. As alterações que os surfactantes causam nas propriedades reológicas interfaciais podem aumentar a estabilidade das bolhas, que terão maior resistência aos dois tipos de sollicitação mecânica que estas podem sofrer: expansão/compressão (sollicitação radial) ou cisalhamento (sollicitação tangencial).

Na presença de surfactantes, quando um filme líquido entre bolhas é sollicitado mecanicamente, ocorre um fenômeno conhecido como efeito Marangoni. Uma tensão mecânica causa a deformação regional desse filme, provocando a redução da concentração de moléculas do surfactante no local. Consequentemente, um gradiente de tensões interfaciais é gerado, provocando um fluxo de líquido das regiões com tensão superficial menor para aquela com tensão maior. Caso no líquido haja moléculas de surfactante disponíveis, estas adsorverão na interface, diminuindo o gradiente de tensões e restaurando a espessura de equilíbrio do filme [58,60,74]. O efeito Marangoni é representado na Figura 2.11.

A Figura 2.11(a) apresenta o filme entre bolhas em repouso, com concentração uniforme de surfactantes nas interfaces e ausência de gradiente de tensões interfaciais. Em (b), uma tensão radial é aplicada em ambos os lados (setas pretas), diminuindo a concentração de moléculas de surfactantes na região. Com a diminuição da concentração de surfactantes, um gradiente de tensões é criado e conseqüente, surge um fluxo de líquido para a região de maior tensão interfacial. Com este fluxo, a espessura do filme aumenta e é favorecida a adsorção de surfactantes na interface deformada, restaurando assim uma nova condição de equilíbrio, representada em (c).

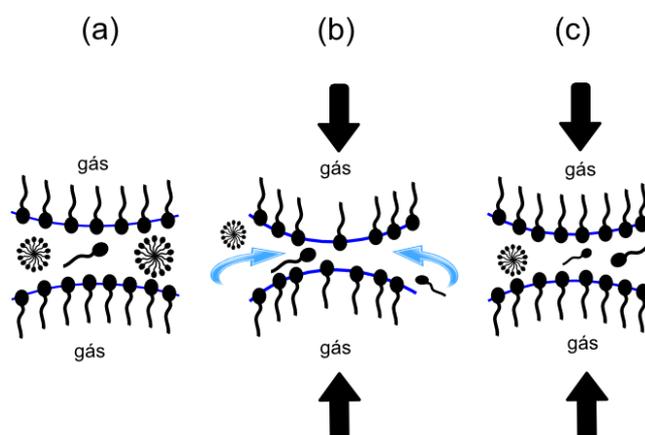


Figura 2.11 - Representação esquemática do efeito Marangoni em duas interfaces entre bolhas. Em (a), temos a situação de equilíbrio inicial, até que uma tensão externa atua em uma localização e gera a redução da concentração de moléculas na interface, situação ilustrada em (b). Nessa condição, um fluxo de líquido surge em sentido oposto à tensão superficial, favorecendo a adsorção de outras moléculas de surfactante na região deformada. Por fim, uma nova situação de equilíbrio é atingida, como mostrado em (c).

Normalmente o efeito Marangoni é visto como benéfico para a estabilidade de bolhas, no entanto, a restauração da condição de equilíbrio depende da cinética de adsorção da molécula na interface e da concentração de moléculas no líquido. Em termos práticos, considerando o processamento de espumas macroporosas, é interessante trabalhar com espumas cuja concentração de surfactantes é superior à concentração micelar crítica, pois o excesso de moléculas no sistema permitirá que o efeito Marangoni tenha o efeito restaurador da interface da bolha.

Devido à baixa energia de adsorção, espumas produzidas com surfactantes apresentam curto tempo de vida. Mesmo assim, alguns surfactantes são utilizados para a produção de cerâmicas macroporosas [75]. As proteínas podem ser utilizadas com o mesmo fim, e apresentam vantagens em relação aos surfactantes, como apresentado na próxima seção.

2.2.2.2 Proteínas

Proteínas são biomacromoléculas formadas pela junção de diferentes resíduos de aminoácidos, gerando estruturas tridimensionais diversas. Essas macromoléculas exercem diferentes e relevantes funções nos organismos dos seres vivos, como a transcrição de informações genéticas ou como desencadeadoras de cascatas de ativação⁶ para a expressão de genes específicos [76].

Embora apresentem conformação complexa, proteínas possuem regiões polares e apolares, sendo também caracterizadas como macromoléculas anfifílicas. Por isso, da mesma forma que os surfactantes anfifílicos, algumas proteínas podem estabilizar bolhas, permitindo que espumas sejam obtidas. O processo de estabilização também é oriundo da adsorção destas macromoléculas na interface líquido-gás, reduzindo assim a tensão interfacial. Entre as proteínas mais utilizadas encontram-se a albumina (oriunda da clara de ovos), a sérum albumina (do sangue bovino) e a β -lactoglobulina (obtida do leite).

O processo de adsorção das proteínas na interface líquido-gás pode ser dividido em quatro etapas. Inicialmente, ocorre a difusão da proteína do filme líquido para a região interfacial, seguida da sua adsorção na interface. Em seguida, verifica-se a mudança na conformação da macromolécula para que a maior parte dos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos se situem na região do gás e do líquido, respectivamente. Por fim, macromoléculas vizinhas interagem entre si, e da interação intermacromolecular é formado um biofilme proteico na superfície da bolha [77,78].

Proteínas apresentam uma cinética de adsorção mais lenta em relação aos surfactantes. Por isso, normalmente são necessárias maiores concentrações dessas macromoléculas para que uma espuma seja obtida em curto período [58]. Por outro lado, a energia de adsorção delas é superior à dos surfactantes, o que limita ou inibe completamente a dessorção das proteínas da

⁶ Cascatas bioquímicas de ativação são as sequências de reações químicas que ocorrem em um organismo vivo, que se inicia com um estímulo e é amplificado por mensageiros até gerar uma resposta, por exemplo, coagulação sanguínea ou liberação de hormônios específicos [383].

interface [67,68,79]. Para proteínas com massa próxima a 100 kDa⁷, as energias de adsorção na interface ar-água encontra-se entre 50 k_bT e 200 k_bT [68].

Apesar de espumas estabilizadas por proteínas serem mais utilizadas em alimentos, diferentes estudos investigaram a produção de cerâmicas macroporosas com essas macromoléculas [80–84]. No entanto, a necessidade de uso de grandes quantidades de proteína para a estabilização da espuma líquida desestimula seu uso para a produção de cerâmicas celulares. Mais recentemente, tem-se proposto que as próprias partículas cerâmicas podem estabilizar as bolhas de uma espuma. Logo, espumas estabilizadas somente com partículas são tratadas na próxima seção.

2.2.2.3 Partículas sólidas

Bolhas de ar podem ser estabilizadas com partículas sólidas que, de forma semelhante aos surfactantes e proteínas, residem na interface líquido-gás, reduzindo a tensão superficial do sistema. Por mais de um século, este fenômeno é utilizado na separação e enriquecimento de minérios por meio de um processo denominado flotação [85,86], e apenas mais recentemente tem sido utilizado na estabilização de espumas e emulsões [87,88]. Emulsões cujas vesículas são estabilizadas com partículas sólidas são conhecidas como emulsões de Pickering-Ramsden [87,89,90]. Por consequência do acoplamento de partículas na interface de dois fluidos, a separação de fases sólidas dispersas em líquidos, como a flotação [46,47], e a produção de emulsões [48,49], espumas [50,51] e, mais recentemente, bijels [52,53] estabilizados por partículas sólidas são possíveis.

A adsorção de uma partícula sólida na interface água-ar é definida a partir da molhabilidade desta, avaliada por meio do ângulo de contato θ formado entre a partícula e a interface [91]. Partículas cujo ângulo de contato (medido a partir da água) é $\theta > 90^\circ$ são ditas hidrofóbicas enquanto aquelas com $\theta < 90^\circ$ são hidrofílicas. Duas situações hipotéticas são apresentadas na Figura 2.12. Como visto nesta figura, dependendo do ângulo de contato, um maior volume da partícula residirá na região aquosa ou gasosa, sendo que bolhas de ar serão

⁷ Da: (Dalton) ou unidade de massa atômica, corresponde a 1/12 da massa do carbono-12 em seu estado fundamental. Equivale a $1,660538921 \cdot 10^{-27}$ kg [94].

obtidas quando as partículas forem majoritariamente hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$), enquanto brumas serão formadas quando as partículas forem majoritariamente hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) [92,93].

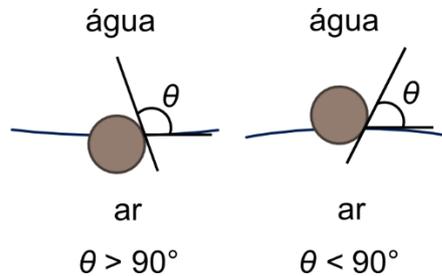


Figura 2.12 - Partículas sólidas adsorvidas na interface água-ar com ângulos de contato superior e inferior a 90° , respectivamente.

O posicionamento da partícula na interface líquido-gás não necessariamente ocorre com a formação de ligações químicas primárias ou secundárias ou devido à ação de forças de superfícies, que definem um processo de adsorção segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [94]. Alguns pesquisadores preferem o termo acoplamento, uma vez que a partícula reside na interface devido ao balanço de forças de repulsão e atração geradas pelo líquido sobre ela [56,92,93]. Embora neste texto se adota o termo adsorção também para partículas sólidas (por coerência e consistência com as demais seções), é reconhecido que o termo correto se encontra em discussão.

A energia necessária para mover uma partícula sólida adsorvida na interface líquido-gás para o interior do filme líquido depende de seu ângulo de contato θ e da tensão interfacial, γ_{aw} [56,92]. Consideremos uma partícula esférica de raio R que se encontra adsorvida na interface água-ar com ângulo de contato θ como ilustrada na Figura 2.13.

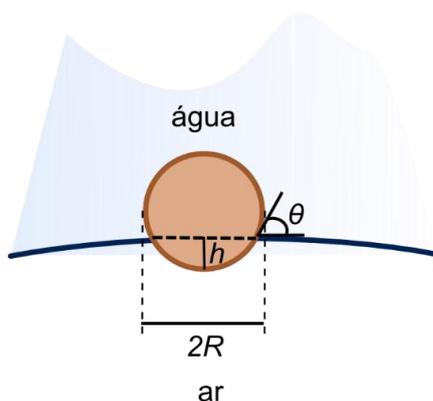


Figura 2.13 - Partícula esférica de raio R adsorvida em uma interface água-ar, com ângulo de contato e profundidade da calota esférica na região de ar ilustradas.

A profundidade de imersão da partícula no lado gasoso corresponde à altura h que, por meio de relações geométricas, pode ser descrita pela fórmula:

$$h = R(1 - \cos \theta) \quad (2.19)$$

enquanto a área de contato da partícula e o ar é dada pela equação abaixo, que descreve a área de uma calota esférica:

$$2\pi Rh = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (2.20)$$

e a área A_e da interface água-ar que foi eliminada quando esta partícula de raio R adsorveu na mesma é:

$$A_e = \pi R^2 \sin^2 \theta = \pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (2.21).$$

Considerando que estas partículas são pequenas o suficiente para não interagirem com a gravidade e desconsiderando a linha de tensão formada no ponto onde gás, líquido e sólido se encontram, a energia demandada para remover a partícula da interface para o líquido, considerada a energia livre de adsorção da partícula, $\Delta_{ads}G$, é dada pelo balanço entre as energias definidas a seguir:

$$\begin{aligned} \Delta_{ads}G = & \{Energia\ final\ quando\ a\ calota\ esférica\ se\ encontrar\ em\ água\} \\ & - \{Energia\ inicial\ quando\ a\ calota\ esférica\ se\ encontrava\ em\ ar\} \\ & + \{Energia\ necessária\ para\ reconstruir\ a\ área\ planar\ da\ interface\ água - ar\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

que resulta na equação abaixo:

$$\Delta_{ads}G = \pi R^2(1 - \cos \theta)(\gamma_{sw} - \gamma_{sa}) + \pi R^2(1 - \cos^2 \theta)\gamma_{aw} \quad (2.23)$$

onde, γ_{sw} , γ_{sa} e γ_{aw} são as energias interfaciais sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, respectivamente. Esta equação pode ser simplificada por meio da relação de Young [95]:

$$\gamma_{sw} - \gamma_{sa} = \gamma_{aw} \cos \theta \quad (2.24)$$

resultando em:

$$\Delta_{ads}G = \pi R^2 \gamma_{aw} (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (2.25).$$

A energia de adsorção de uma partícula esférica na interface líquido-gás é função da energia interfacial destes fluidos, do ângulo de contato da partícula e de seu raio. Considerando a interface água-ar, cuja energia interfacial é de $72,8 \text{ mJ.m}^{-1}$ a 25°C e 1 atm , valores de energia de adsorção para partículas esféricas com diferentes ângulos de contato e com raio variando entre $5 \text{ }\mu\text{m}$ e $1000 \text{ }\mu\text{m}$ são plotados na Figura 2.14. Nesta figura chama atenção os valores muito elevados de energia de adsorção, que atingem quase $10^{15} \text{ k}_b\text{T}$. Em comparação a surfactantes e proteínas, tal valor de energia é muito superior tal que o processo de adsorção de partículas na interface líquido-gás é considerado irreversível [57,96].

Ainda de acordo com a Figura 2.14, os valores de energia de adsorção aumentam na direção do ângulo de contato de 90° . Se o ângulo de contato se encontra entre 0° e 90° , a partícula é apenas parcialmente hidrofóbica e bolhas de ar são estabilizadas, dando origem a espumas. Caso o ângulo seja superior a 90° até 180° , temos partículas parcialmente hidrofílicas e são estabilizadas

gotículas de água, dando origem a brumas [93,97]. O aumento do tamanho da partícula também provocará o aumento da energia de adsorção. No entanto, haverá um tamanho de partícula tal que a gravidade passará a atuar e os valores podem ser diferentes dos estimados aqui.

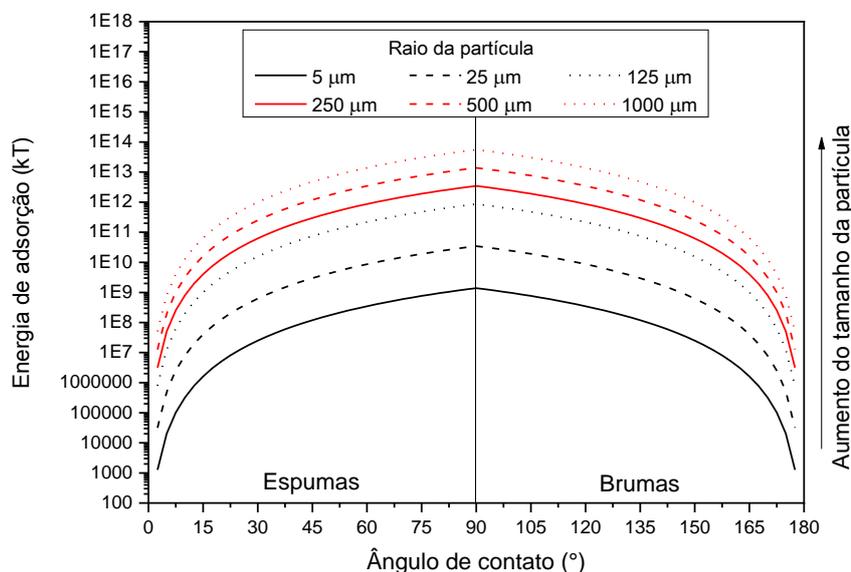


Figura 2.14 - Energia de adsorção de partículas esféricas de diferentes tamanhos localizadas na interface água-ar, em função de seus ângulos de contato.

A equação 2.25, que fornece a energia de adsorção de partículas esféricas, não considera a tensão de linha que atua ao redor da partícula. Semelhante à tensão interfacial, que surge quando há a intersecção de duas superfícies de materiais distintos, quando temos três fases em contato, verifica-se a formação de uma linha de contato onde atua uma tensão denominada tensão de linha (\mathcal{T}) [98].

Na Figura 2.15, a linha de contato formada entre uma partícula adsorvida na parede de uma bolha e as fases líquida e gasosa é mostrada. Embora a magnitude dessa tensão seja bem pequena (medidas experimentais indicam que $10^{-12} \text{ N} < |\mathcal{T}| < 10^{-6} \text{ N}$), diferentes fenômenos interfaciais como nucleação e crescimento, dissolução e fragmentação de gotas são influenciados por ela [98]. Ainda assim, pouco se conhece sobre linhas de contato entre três fases, bem como os efeitos que a tensão associada a ela exerce em diferentes sistemas.

Sabe-se que, quando o valor de tensão de linha é positivo, a partícula tende a ser “puxada” para o meio da interface. Caso contrário, se \mathcal{T} é negativo, a partícula é “empurrada” para fora desta região [98].

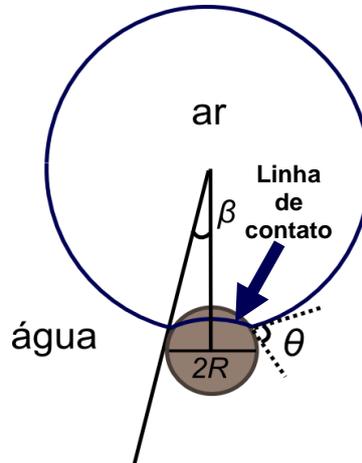


Figura 2.15 - Representação da linha de contato formada entre uma partícula adsorvida na parede de uma bolha e as fases líquida e gasosa do sistema.

Aveyard *et al.* [99] adicionaram o efeito da tensão de linha no cálculo da energia de adsorção de partículas esféricas na interface entre dois fluidos. Por meio de uma abordagem geométrica, a energia de adsorção é representada por:

$$\Delta_{ads}G = 2\pi R^2(1 \pm \cos \alpha)(\gamma_{sw} - \gamma_{sa}) - 2\pi R_b^2(1 - \cos \beta)\gamma_{aw} + 2\pi x\tau \quad (2.26)$$

onde, x representa o raio da circunferência formada pela linha de contato entre as três fases, que pode ser estimado por meio de relações geométricas que resultam em:

$$x = \frac{RR_b \sin \theta}{\sqrt{R^2 + R_b^2 + 2RR_b \cos \theta}} \quad (2.27)$$

onde, R_b é o raio da bolha ou gotícula em que a partícula está adsorvida. Além disso, α e β são, respectivamente:

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{x}{R}\right) \quad (2.28)$$

$$\beta = \arcsin\left(\frac{x}{R_b}\right) \quad (2.29).$$

A energia de adsorção aqui discutida pode ser simplificada se utilizada a equação de Young generalizada [100], desconsiderando a gravidade:

$$\gamma_{sw} - \gamma_{sa} = \left(\gamma_{aw} - \frac{\tau \cos \beta}{x}\right) \cos \theta \quad (2.30).$$

Utilizando a equação de Young generalizada, a energia de adsorção de uma partícula esférica na interface entre dois fluidos é, então, expressa como:

$$\Delta_{ads}G = 2\pi\gamma_{aw} \left[R^2(1 \pm \cos \alpha) \cos \theta \left(1 - \frac{\tau \cos \beta}{x}\right) - R_b^2(1 - \cos \beta) \right] + 2\pi x \tau \quad (2.31).$$

O ângulo α será igual a θ em sistemas onde a partícula será muito menor que a bolha em que aquela se encontra adsorvida. Nessa situação, a curvatura da parede da bolha não terá efeito na energia de adsorção e poderemos tratar o sistema como uma partícula adsorvida em uma interface plana. Se a tensão de linha também for desconsiderada, a relação anterior será igual à equação 2.25.

O efeito da tensão de linha na energia de adsorção de uma partícula esférica com raio $2 \mu\text{m}$, adsorvida na interface água-ar de uma bolha com raio 25 vezes maior que o da partícula (*i.e.* $50 \mu\text{m}$) pode ser visualizado na Figura 2.16. Foram simuladas as energias de adsorção para situações cujo sistema desenvolveu tensões de linha positiva, nula e negativa, onde os valores de \mathcal{T}

selecionados são próximos aos considerados por outros autores em simulações semelhantes [98,99].

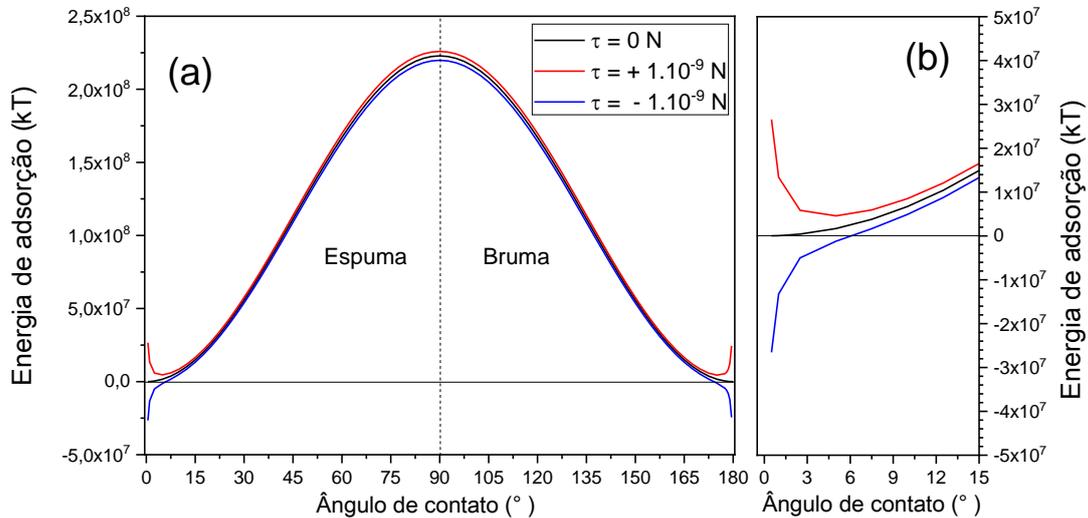


Figura 2.16 - Energia de adsorção de uma partícula esférica de raio $2 \mu\text{m}$ adsorvida na parede de uma bolha de raio $50 \mu\text{m}$, cuja tensão interfacial equivale à do sistema água-ar ($72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Os cálculos foram realizados em três cenários onde tensões de linha de distintos valores foram considerados. Em (a) são plotadas as curvas em ângulos de contato variando entre 0° e 180° , enquanto em (b), destaca-se o comportamento destas curvas entre 0° e 15° .

As curvas obtidas são simétricas com eixo de simetria em 90° , tal que em ângulos inferiores e superiores a 90° tem-se a formação, respectivamente, de espumas e brumas. Para o caso em que a tensão de linha é nula, verifica-se que a energia de adsorção é positiva em todo o domínio avaliado. Ele se observa para o caso em que \mathcal{T} é positivo. Nesse cenário, a energia de adsorção é positiva e bastante alta para partículas com ângulos de contato próximos a 0° e 180° , enquanto nos demais ângulos, esta energia é ligeiramente superior àquela observada para o sistema com tensão de linha nula. Por outro lado, a adsorção dessas partículas em uma interface cuja linha de tensão é negativa será possível somente se a partícula apresentar ângulo de contato entre aproximadamente 6° e 174° . Partículas cujos ângulos de contato são inferiores ou superiores a 6° e

174°, respectivamente, não adsorverão, uma vez que a condição será termodinamicamente desfavorável, como destacado na Figura 2.16(b). Além da limitação da adsorção de partículas, a linha de tensão também atuará gerando uma barreira energética para a adsorção das partículas [99].

Apesar dos avanços realizados no cálculo da energia de adsorção de partículas sólidas na interface líquido-gás, deve-se atentar que os valores teóricos obtidos pelas equações apresentadas aqui desconsideram as possíveis interações entre partículas. Estas, no entanto, podem contribuir para a mais forte ou mais fraca adsorção na interface considerada. Além disso, os modelos teóricos se baseiam em partículas esféricas. Mesmo assim, estes auxiliam no desenvolvimento de sistemas contendo bolhas estabilizadas com partículas sólidas. O mais importante resultado que tais modelos apontam é, indubitavelmente, a energia de adsorção. Nestes sistemas, as vibrações térmicas não serão capazes de provocar a dessorção das partículas, e espumas estabilizadas com partículas são denominadas espumas ultraestáveis [55,101].

2.2.2.3.1 Considerações sobre partículas não esféricas na interface entre dois fluidos

Devido à menor complexidade do sistema, o formalismo desenvolvido considera partículas esféricas acopladas na interface entre dois fluidos. O estudo da interação de partículas irregulares nestas interfaces é uma área emergente que tem se beneficiado de técnicas avançadas de caracterização interfacial, como a crio microscopia eletrônica de varredura e o aprisionamento em gel [102–105].

A despeito da complexidade adicional que partículas com formatos anisotrópicos trazem para a análise fundamental do acoplamento, alguns aspectos são semelhantes para partículas de diferentes formas. A principal semelhança é a dinâmica de acoplamento. Quando uma partícula coloidal, independentemente de seu formato e com determinada densidade de carga, se aproxima da interface fluido-fluido, esta experimenta a repulsão de uma carga hipotética que se forma no fluido oposto àquele em que a partícula reside [106,107]. A energia demandada para aproximar a partícula da interface e superar a repulsão da carga hipotética pode ser encarada como uma barreira

energética para o acoplamento da partícula, e pode ser reduzida pelo controle do pH [107] ou superada pela elevação das interações de van der Waals, ou por efeitos hidrodinâmicos adicionados, por exemplo, pela agitação mecânica [108].

Uma vez na interface, interações entre partículas vizinhas também podem ocorrer, independente do formato destas estruturas, e são determinadas pelas tensões capilares que se originam da deformação interfacial, além das interações eletrostáticas e de van der Waals entre as partículas [109,110]. Como consequência dessas interações, as partículas se organizam espontaneamente na interface de forma a neutralizar as tensões atrativas e repulsivas que atuam sobre cada uma. Partículas esféricas com densidade de carga semelhante tendem a assumir empacotamento hexagonal, enquanto partículas com formatos anisotrópicos podem assumir diferentes disposições, impactando diretamente nas propriedades reológicas destas interfaces [111].

Embora a adsorção de partículas na interface fluido-fluido seja dependente somente da densidade de cargas em sua superfície, outros aspectos são exclusivos para partículas não esféricas. Estas partículas podem residir na interface em diferentes orientações e podem apresentar mais de um indicador de molhabilidade, θ , para cada posição. Estudos teóricos [112] indicaram a possibilidade de múltiplas configurações de acoplamento para partículas de diferentes geometrias, tal que cada posição assumida corresponde a mínimos locais ou global de energia (considerando a redução do saldo energético correspondente às frações da área da partícula expostas a cada fluido, em cada configuração de acoplamento). Observações experimentais concordaram com tais previsões [113] e indicaram que a maior ocorrência de posição assumida por partículas não-esféricas de hematita é aquela que corresponde ao mínimo global de energia, enquanto menores ocorrências foram registradas para posições com mínimos locais, considerados metaestáveis. Partículas não-esféricas podem se rearranjar quando a interface é comprimida, além do reforço das interações entre partículas devido às interações capilares, que tornam a interface mais estável e com módulo elástico de superfície superior [110]. Tais aspectos devem levar à formação de interfaces mais estáveis e toleráveis a solicitações mecânicas externas.

2.2.3 Envelhecimento de uma espuma líquida

Mesmo que o tempo de vida das bolhas de uma espuma líquida seja prolongado por meio dos aditivos mencionados anteriormente, três efeitos físicos passam a atuar no sistema, provocando a modificação da microestrutura. Esses fenômenos, conhecidos como drenagem, desproporcionamento e coalescência, são marcos da desestabilidade da espuma líquida e são revisados a seguir.

2.2.3.1 Drenagem

Devido à diferença de densidade observada entre o gás e o líquido que compõem uma espuma, espera-se que, ao longo do tempo, a separação entre as duas fases ocorra [46]. Durante a separação, a fase líquida flui para baixo do recipiente, ocasionando a redução de espessura dos filmes líquidos que encerram a fase gasosa. Esse movimento é determinado pelas interações do sistema com a gravidade, forçando a matéria mais densa a sedimentar. Uma força oposta a esse fluxo surge devido à diferença na pressão capilar observada entre regiões úmidas e secas da espuma. A pressão capilar em regiões mais úmidas é maior devido à maior quantidade de líquido presente. Por isso, um fluxo capilar é gerado nas bordas de Plateau, levando líquido de regiões com baixo \mathcal{E} para aquelas onde \mathcal{E} é elevado. Tal movimento contrabalança o fluxo gravitacional. Quando a esses fenômenos é considerada a dissipação viscosa nas paredes dos filmes, verifica-se que o sistema tenderá à condição estacionária, onde a fração líquida não varia em uma dada região.

Para o estudo da drenagem, modelos são construídos com base no formalismo desenvolvido para meios porosos. É utilizada a lei de Darcy, que postula que o gradiente de pressão é uma função da velocidade, viscosidade do fluido e da permeabilidade do meio. Considerando uma espuma formada por bordas de Plateau e nós onde o fluido percorre, é importante considerar que a geometria desses dutos varia com a fração de fluido, fazendo com que a permeabilidade seja função também de \mathcal{E} .

Apesar da ampla aplicação tecnológica de espumas líquidas que contenham partículas sólidas, por exemplo em flotação ou preparo de cerâmicas porosas, os mecanismos de drenagem desses sistemas permanecem pouco conhecidos [59]. Espumas estabilizadas com partículas sólidas apresentam

maior estabilidade à drenagem em relação aos sistemas sem partículas [55–57,114,115], no entanto, a complexidade das espumas trifásicas formadas por líquido, gás e sólido justificam a limitada compreensão dos fenômenos de desestabilização que elas sofrem. Dois trabalhos trouxeram contribuições importantes acerca dos efeitos de partículas sólidas hidrofílicas e hidrofóbicas no processo de drenagem de espumas [116,117]. Seus fundamentos são apresentados a seguir.

O primeiro trabalho, de Haffner *et al.* [116], propõe que a velocidade de drenagem de uma espuma líquida contendo partículas sólidas esféricas e hidrofílicas é função da fração de sólidos presente nas bordas de Plateau e do parâmetro de confinamento λ_{conf} , definido por:

$$\lambda_{conf} = \frac{d_p}{d_c} \quad (2.32)$$

onde, d_p é o diâmetro da partícula e d_c , o diâmetro do maior círculo circunscrito na sessão da borda de Plateau. Caso $\lambda_{conf} > 1$, pode-se afirmar que a partícula é maior que a sessão da borda de Plateau em que ela se encontra, entupindo o canal. Por outro lado, se, as $\lambda_{conf} < 1$ partículas podem fluir livremente na borda de Plateau e a drenagem progride.

Por meio de experimentos de drenagem, os autores correlacionaram a fração volumétrica de partículas com o coeficiente de confinamento e observaram que o arraste viscoso (definido como o inverso da velocidade de drenagem) era proporcional à quantidade de partículas presentes nos sistemas. Adicionalmente, com a variação de λ_{conf} , cinco fenômenos foram identificados juntamente com dois valores de coeficiente de confinamento característicos. O primeiro, denominado λ_{conf}^c , marca o fim da drenagem da suspensão formada pelas partículas sólidas dispersas em água. A partir desse ponto, a velocidade de drenagem reduz até atingir o valor mínimo, que ocorre em λ_{conf}^* . Os coeficientes característicos (λ_{conf}^c e λ_{conf}^*) separam alguns dos fenômenos observados em todos os experimentos, que são:

- i) Regime de drenagem da suspensão, onde partículas e líquido fluem juntos, ocorrendo quando $\lambda_{conf} \leq \lambda_{conf}^c$;

- ii) Regime de transição, onde a velocidade de drenagem reduz progressivamente, para $\lambda_{conf}^c \leq \lambda_{conf} \leq \lambda_{conf}^*$;
- iii) Ponto de máximo arraste viscoso, onde a velocidade de drenagem é mínima e $\lambda_{conf} = \lambda_{conf}^*$;
- iv) Regime de transição da exclusão de partículas, onde as partículas se tornam tão grandes que são excluídas das bordas de Plateau. Ocorre quando $\lambda_{conf}^* < \lambda_{conf} \leq 10$;
- v) Regime de mínimo arraste viscoso, onde a velocidade de drenagem é alta, ocorrendo quando $\lambda_{conf} > 10$.

Estes fenômenos podem ser observados na Figura 2.17, onde o arraste viscoso de espumas contendo partículas com frações volumétricas de sólidos, φ_p , entre 0,08 e 0,49 é plotada em função do parâmetro de confinamento. Quando $\lambda_{conf} \leq \lambda_{conf}^c$, observou-se que a velocidade de drenagem foi constante, configurando o fluxo da suspensão nas bordas de Plateau. Quando λ_{conf}^c foi atingido (que os autores identificaram como igual a 0,9), observou-se a redução da velocidade de drenagem para todos os sistemas caracterizados. A mínima velocidade de drenagem foi alcançada quando λ_{conf} atingiram valores próximos a 1,75, sendo este denominado λ_{conf}^* . Nesta faixa, as partículas sólidas encontram-se no estado denominado *jamming*. Acima dessa situação de confinamento, as partículas foram excluídas das bordas de Plateau e a velocidade de drenagem aumentou devido ao fluxo da fase líquida.

Wang *et al.* [117] ajustaram o modelo anterior para o caso onde as partículas sólidas esféricas se encontram adsorvidas na interface líquido-gás. Nesse caso, os autores sugerem o parâmetro de confinamento efetivo, representado como λ_{conf}^{eff} , que contabiliza a redução do diâmetro da circunferência circunscrita na borda de Plateau pelas partículas adsorvidas na parede das bolhas.

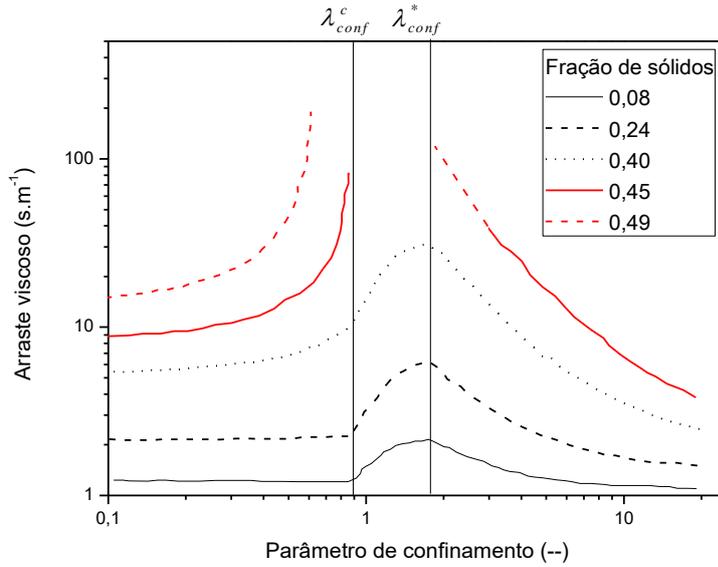


Figura 2.17 - Arraste viscoso observado em função do parâmetro de confinamento para espumas contendo diferentes frações volumétricas de partículas hidrofílicas (esferas de poliestireno). Adaptado de [116].

O parâmetro de confinamento efetivo é definido em função do diâmetro efetivo da sessão da borda de Plateau (d_c^{eff}). Após a adsorção das partículas na parede das bolhas, uma porção delas, com fração de diâmetro d_c^* , fica incluída na borda líquida. Assim, o diâmetro da sessão, é reduzido, e d_c^{eff} é definido como:

$$d_c^{eff} = d_c - 2d_c^* \quad (2.33).$$

Por fim, o parâmetro de confinamento efetivo gerado pela presença de partículas adsorvidas na interface líquido-gás, pode ser escrito como

$$\lambda_{conf}^{eff} = \frac{d_p}{d_c^{eff}} \quad (2.34)$$

onde, além do diâmetro da partícula, o parâmetro depende do diâmetro da bolha, do ângulo de contato da partícula na interface líquido-gás e da fração líquido na espuma.

Este parâmetro contabiliza o efeito das partículas adsorvidas na redução dos canais entre as bolhas. No entanto, seu aumento não necessariamente conduzirá a espuma ao mesmo comportamento verificado para o modelo de Haffner *et al.* [116]. Como nestes sistemas a mobilidade das interfaces é reduzida e a energia de adsorção das partículas é elevada, outros mecanismos podem ocorrer. Pode ser possível que, quando uma partícula com tamanho maior que a sessão da borda de Plateau esteja presente, ocorra o afastamento das bolhas de forma a acomodar este elemento. Conseqüentemente, ocorrerá o aumento da espessura do filme entre bolhas, o que favorecerá a obtenção de poros esféricos e a redução da densidade de células vazias por unidade de volume de material.

2.2.3.2 Desproporcionamento

Denomina-se desproporcionamento o fenômeno de envelhecimento de uma espuma caracterizado pelo aumento, com o tempo, do tamanho médio de suas bolhas [46]. Tal fenômeno ocorre por meio da difusão de gás de uma bolha para a outra, e é considerado mais um esforço do meio para a redução da energia livre do sistema, neste caso por meio da redução da área de superfícies [118].

A força motriz para o desproporcionamento é a pressão de Young-Laplace, que surge quando uma interface não é plana. A tensão interfacial induz forças normais que são compensadas, no equilíbrio, por pressões atuando em cada lado destas interfaces. Consideremos a área S da interface entre duas bolhas cuja tensão interfacial é γ , como representado na Figura 2.18. Pressões de magnitudes distintas atuam em cada lado dessa interface, forçando o formato curvo. Nessa área, para cada ponto X temos dois raios de curvatura principais (R_1 e R_2) associados a si, tal que seus valores são convencionados positivos se voltados para o gás e negativos, se voltados para o líquido entre bolhas.

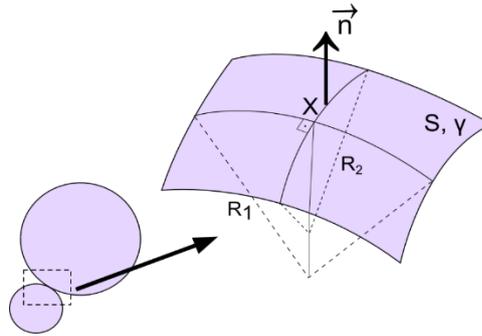


Figura 2.18 - Representação da interface entre duas bolhas, mostrando os principais raios de curvatura (R_1 e R_2) do ponto X .

Consideremos ainda que um trabalho de expansão ocorre na bolha menor. A pressão resultante, necessária para expansão, será:

$$\Delta P = P_A - P_B \quad (2.35)$$

onde, P_A e P_B são as pressões na bolha menor e maior, respectivamente. Nesse caso, tem-se a variação da área da superfície e do volume da bolha, V_A . Cada ponto X da interface é deslocado por uma distância dx na direção do vetor normal \vec{n} . Assim, a variação no volume V_A será proporcional a esse deslocamento, tal que

$$dV_A = S dx \quad (2.36)$$

e a mudança na área superficial será

$$dS = H S dx \quad (2.37)$$

onde, H é a curvatura média da superfície, definida como

$$H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (2.38).$$

No equilíbrio, a variação de energia associada com essa transformação virtual é zero, pois a energia dispensada no trabalho de expansão é armazenada na interface. Logo,

$$-\Delta P dV_A + \gamma dS = 0 \quad (2.39)$$

simplificando esta equação, obtém-se

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.40).$$

A relação matemática obtida é denominada equação de Young-Laplace, onde a pressão do gás no interior de bolhas menores é maior em relação às suas vizinhas de tamanho maior. Adicionalmente, a pressão de Young-Laplace é diretamente proporcional à energia interfacial, e menores serão as diferenças de pressão quanto maiores os raios de curvatura. Quando esses raios tendem a valores infinitos, temos uma interface completamente plana, cuja pressão de Young-Laplace é nula.

O gás retido na bolha menor se encontrará com maior pressão. De acordo com a Lei de Henry, a solubilidade de um gás em um líquido é expressa pela constante H_{sol} , definida pela razão da pressão parcial do gás, p_i , e pela concentração de moléculas do mesmo dissolvidas na fase líquida, C_i , ou seja [119,120]:

$$H_{sol} = \frac{p_i}{C_i} \quad (2.41).$$

Logo, bolhas com menor tamanho encerrarão em si gases com maior pressão, que tenderão a se solubilizar na fração líquida de forma a manter o equilíbrio definido pela constante de Henry para o sistema considerado. Portanto, quanto menor a bolha, menor será seu tempo de vida em benefício do crescimento das bolhas maiores [121].

Quando temos uma espuma úmida, com células de gás esféricas e separadas das demais, o mecanismo de difusão de bolhas pequenas para

bolhas grandes é conhecido como *Ostwald ripening*. Neste caso, o gás dissolvido no líquido difunde para as bolhas de maior tamanho. Já no caso de espumas secas, cujas células são poliédricas e a proximidade entre bolhas é maior, o mecanismo de transporte de gás das bolhas menores para as maiores ocorre virtualmente de bolha para bolha uma vez que a espessura do filme líquido é pequena. Neste caso, o fenômeno é denominado de desproporcionamento de *von Newman-Mullins* [46,58]

O desproporcionamento de espumas pode ser minimizado por meio da produção de sistemas com gases cuja solubilidade no líquido seja baixa, ou quando a interface apresenta barreiras para a dissolução do gás. Bolhas cuja interface é formada por filmes poliméricos (como no caso de espumas estabilizadas com proteínas) ou com barreiras sólidas (como espumas estabilizadas com partículas) apresentam menos mudanças no tamanho das células em função do tempo [46,79,118,122]. No caso de espumas estabilizadas com partículas, o desproporcionamento pode ser completamente interrompido devido ao escudo formado pelos sólidos ao redor das bolhas.

2.2.3.3 Coalescência e ruptura de filmes

Quando duas bolhas se aproximam uma da outra, o filme líquido que as separa fica cada vez menos espesso. Em certas condições, o filme será tão fino e instável que se romperá, promovendo a fusão das bolhas. A esse fenômeno dá-se o nome de coalescência. Quando o mesmo evento ocorre no topo de uma espuma, a ruptura do filme resulta no desaparecimento das bolhas que virtualmente se fundiram com a bolha de tamanho infinito denominada atmosfera [123].

A distância de equilíbrio entre duas bolhas é resultado do balanço das forças que atuam no filme entre as interfaces dessas. Tal balanço de forças é descrito para sistemas como emulsões, suspensões e espumas pela teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Oberbeek (DLVO) [59]. Quando a força resultante desse balanço é dividida pela área de atuação, temos a pressão de disjunção, representada por Π_{disj} e proposta por Derjaguin [124].

A primeira força atuante entre duas interfaces de bolhas são as interações de van der Waals, de caráter atrativo, originadas a partir de campos

eletromagnéticos que se desenvolvem entre dois dipolos. A pressão associada às interações de van der Waals (Π_{van}) é expressa por [59,123]:

$$\Pi_{van} = -\frac{A}{6\pi h^3} \quad (2.42)$$

onde, A é a constante de Hamacker e h , a espessura do filme. As interações de van der Waals serão sempre atrativas, portanto, sua atuação será sempre para favorecer a aproximação das bolhas levando à coalescência. Para contrabalancear tal efeito, forças repulsivas devem atuar.

Interações eletrostáticas podem surgir no filme entre bolhas, gerando forças repulsivas que tenderão a afastá-las, neutralizando o efeito das forças de atração. A distância de ação efetiva de forças de Coulomb pode ser estimada pelo comprimento de Debye, λ_D [59]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2\pi n z e^2}} \quad (2.43)$$

onde, ε e ε_0 são a permissividade elétrica do meio e a constante dielétrica do vácuo, respectivamente; n é a concentração de íons no meio, z é carga do íon e e , a carga elementar do elétron. Ocorrerá repulsão quando a espessura do filme, h , for inferior a $2\lambda_D$, e a contribuição destas forças para a pressão de disjunção variará exponencialmente com a variação da espessura do filme [59]:

$$\Pi_{el} \sim \exp\left(-\frac{h}{\lambda_D}\right) \quad (2.44).$$

Além das forças de van der Waals e das de Coulomb, forças não-DLVO, como repulsão estérica, repulsão de hidratação e atração hidrofóbica também serão consideradas. Assim, a pressão de disjunção resultante será a soma das pressões exercidas pelas forças discutidas, isto é [58]:

$$\Pi_{disj} = \Pi_{van} + \Pi_{el} + \Pi_{n\tilde{a}o-DLVO} \quad (2.45).$$

A variação da pressão de disjunção para um sistema cujas bolhas são estabilizadas por surfactantes pequenos, abaixo da concentração micelar crítica, é ilustrada na Figura 2.19. Como mostra a figura, a pressão de disjunção oscila em valores positivos e negativos. Valores maiores que zero indicam que a pressão afasta as bolhas, enquanto valores negativos correspondem à faixa de espessura do filme que as forças de atração prevalecerão, portanto, o filme será destruído.

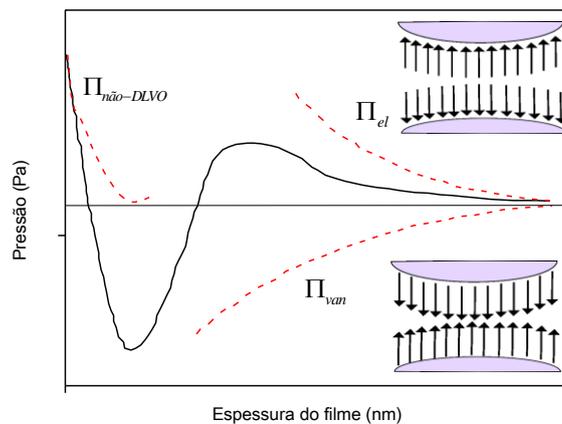


Figura 2.19 - Curva hipotética da variação da pressão de disjunção entre duas bolhas estabilizadas com moléculas anfifílicas pequenas, em função da espessura do filme entre as bolhas. Adaptada de [58].

A contribuição das forças não-DLVO será cada vez mais importante para a pressão de disjunção se ocorrerem interações supramoleculares, como aquelas de repulsão entre micelas, partículas sólidas, ou aglomerados de proteínas, por exemplo. Assim, a pressão de disjunção atuará em filmes com espessuras maiores, adicionando ao sistema outras distâncias de equilíbrio entre bolhas. Um exemplo de curva de pressão de disjunção em função da espessura do filme líquido é mostrado na Figura 2.20.

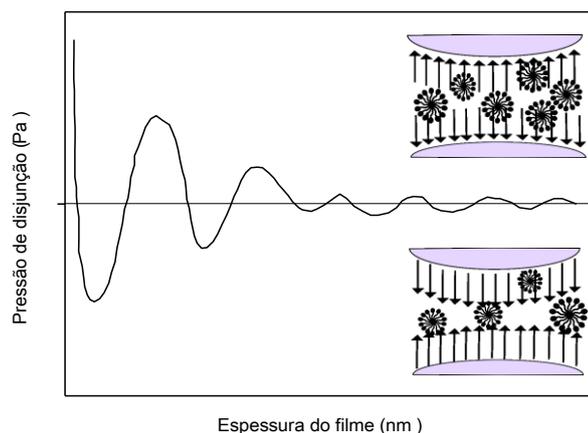


Figura 2.20 - Curva de pressão de disjunção hipotética para a situação onde interações supramoleculares atuam em dimensões maiores da espessura do filme.

Além da pressão de disjunção, a sucção capilar, que gera um fluxo de líquido dos filmes para as bordas de Plateau devido à diferença de pressão entre estes dois meios, também atuará. Como consequência, a espessura de equilíbrio de um filme será definida quando a pressão de disjunção se igualar à pressão capilar [58].

Se a pressão capilar for baixa, o que ocorre normalmente em espumas com líquidos de elevada viscosidade, então a distância de equilíbrio entre duas bolhas será grande e o filme líquido será caracterizado como filme negro comum. Neste caso, a pressão de disjunção será definida pelo balanço entre as forças de van der Waals e forças de Coulomb. Por outro lado, pressões capilares elevadas favorecerão a redução da espessura do filme, que poderá atingir unidades de nanômetros. Estes filmes são conhecidos como filmes negros de Newton e têm a característica de não refletir a luz visível. Por isso, em bolhas de sabão, as vezes observamos a formação de pequenos pontos negros, mesmo que a bolha esteja estável [58,125].

Novamente, pode-se estabelecer uma relação direta entre a resistência de uma espuma à coalescência e a energia de adsorção do estabilizador das bolhas. Espumas estabilizadas com surfactantes pequenos estarão mais sujeitas a coalescer em relação àqueles sistemas estabilizados com proteínas e partículas sólidas [79,91]. Em espumas ultraestáveis, normalmente obtidas por

meio da estabilização das bolhas com partículas sólidas, a coalescência também é eliminada [55].

Como os mecanismos de envelhecimento atuam de maneira pouco intensa em espumas estabilizadas com partículas, estas são boas candidatas para o preparo de cerâmicas macroporosas com microestruturas desenhadas para bloquear o transporte de calor em elevadas temperaturas.

2.2.4 Química quântica e simulação computacional

Considerando que nesta tese foram adquiridos dados importantes usando cálculos mecânico quânticos, nesta seção, conhecimentos básicos sobre a mecânica quântica e sua aplicação em simulações computacionais são descritas de maneira simples, contudo, sem que todo o formalismo matemático seja de fato desenvolvido. A intenção é oferecer ao leitor uma base de conceitos que permitam entender minimamente os métodos computacionais utilizados nesta tese, juntamente com suas limitações.

2.2.4.1 A equação de Schrödinger

O desenvolvimento das teorias mecânicas capazes de descrever propriedades físicas partindo da escala atômica é relativamente recente, com suas principais contribuições emergindo a partir dos anos 1900. Diferentes observações experimentais de anos anteriores, como o caráter ondulatório da luz observado no experimento de dupla fenda conduzido por Thomas Young em 1803 e a descoberta dos raios catódicos por Michael Faraday em 1838, motivaram a investigação fundamental e a formação de uma nova teoria [126]. Neste sentido, Max Planck formulou, em 1900, a hipótese de que toda energia é absorvida e irradiada na forma de pequenos elementos discretos denominados *quanta*. Einstein definiu *quanta* de luz como fótons e sugeriu que suas energias são proporcionais a suas frequências, estabelecendo assim a dualidade onda-partícula, que Louis de Broglie indicou ser válida para quaisquer partículas, independente de seus tamanhos e massas [127]. Além disso, é possível descrever o comportamento de uma partícula quântica (cujo momento e energia são quantizados e não variam em uma escala contínua), em uma função que

informa como o momento e a energia variam em função da trajetória desse elemento [128].

Em 1921, Arthur C. Lunn, professor da Universidade de Chicago, propôs uma equação diferencial que poderia descrever sistemas quânticos, e a resolveu para o átomo de hidrogênio. Seu manuscrito foi rejeitado em uma tentativa de submissão para o periódico *Physical Review* [129,130]. Após isso, em 1926, Erwin Schrödinger publicou uma equação semelhante à proposta pelo professor Lunn, que ficou conhecida como equação de Schrödinger e o consagrou.

A equação de Schrödinger trata-se de uma equação linear diferencial parcial que descreve a função de estado de um sistema quântico, e é a equação mais utilizada para seu estudo [127,131]. Outros formalismos para descrição de sistemas quânticos menos adotados são as matrizes de Heisenberg e a formulação de integrais de caminho de Feynmann [126].

O formalismo por trás da equação de Schrödinger vai além dos objetivos deste texto. Duas versões desta equação podem ser obtidas: dependente do tempo e independente do tempo. A equação de Schrödinger dependente do tempo, como o nome sugere, descreve sistemas que evoluem com o tempo de observação. Por outro lado, a relação independente do tempo descreve sistemas que apresentam comportamento estacionário. Neste caso, a equação pode ser descrita de forma simplificada pela relação a seguir, para uma partícula ou um sistema com várias partículas [127,132]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.46)$$

onde, H é o Hamiltoniano (operador matemático que reúne a soma das energias cinética e potencial das partículas do sistema), E uma constante equivalendo ao nível energético e Ψ , a função de onda (função complexa que descreve a amplitude de probabilidade dos elementos que compõem o sistema quântico em estudo).

Quando descrita de forma independente do tempo, a equação de Schrödinger é definida como um problema de autovalor e autovetor, sendo o Hamiltoniano o autovetor, a função de onda a autofunção e o termo E o autovalor, e sua resolução analítica só é possível para um sistema composto por uma carga negativa orbitando uma carga positiva (que pode representar o átomo de

hidrogênio) [127]. Para sistemas mais complexos, a resolução aproximada pode ser realizada com auxílio de métodos numéricos, que por sua vez consideram diferentes aproximações e dão origem aos diferentes métodos computacionais de resolução.

2.2.4.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

Considerando átomos como constituídos por núcleos, grandes e com maior massa, orbitados por elétrons pequenos e leves, a resolução da equação de Schrödinger deve considerar os movimentos relativos dessas duas “partículas”. Com isso, deve-se considerar as interações existentes entre essas partículas enquanto se movimentam, o que torna a descrição da energia cinética, energia potencial e a função de onda de cada partícula analisada (termos da equação 2.46) mais difícil.

Considerando os núcleos muito maiores e pesados que os elétrons, Born e Oppenheimer propuseram, em 1927, que a dinâmica de movimento dessas partículas pode ser analisada individualmente [133]. Aqui, núcleos são muito mais lentos que os elétrons e, portanto, podem ser considerados estáticos. Aí reside a aproximação que tem o nome dos dois cientistas. Ao se “congelar” os núcleos em uma análise quântica, a equação de Schrödinger fica mais simples pois são reduzidos os números de variáveis (posição e spin) na função de onda, além do número de termos no Hamiltoniano, uma vez que a energia cinética dos núcleos é nula, as interações de Coulomb entre núcleo e elétron e entre núcleos vizinhos se tornam constantes.

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma aproximação de primeiro nível, isto é, que se aplica diretamente à equação de Schrödinger e resulta em uma equação mais simples para resolução numérica. Simplificações de segundo nível (aplicadas à equação obtida após aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer) ficam a cargo dos diferentes métodos de resolução desta.

2.2.4.3 Métodos de primeiros princípios ou *ab initio*: Hartree-Fock e DFT

Métodos denominados *ab initio* ou de primeiros princípios são aqueles que buscam a resolução numérica da equação de Schrödinger, admitindo a aproximação de Born-Oppenheimer, onde todas as variáveis e propriedades dos

elementos quânticos em questão são calculadas. Destacam-se os métodos de Hartree-Fock e de Teoria do Funcional de Densidade (do inglês *Density Functional Theory*) ou DFT [134].

2.2.4.3.1 Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock consiste na resolução das equações de Hartree, que são aproximações para a equação de Schrödinger onde se considera que o núcleo juntamente com os elétrons formam um campo simetricamente esférico [134]. Aplica-se o operador de Fock à equação de Hartree, considerando assim as interações de troca que podem ocorrer entre elétrons. O método de Hartree-Fock é aplicado no subconjunto de funções de onda para sistemas antissimétricos definidos pelo determinante de Slater⁸ e busca, por método iterativo neste subconjunto, a função que apresenta o menor nível energético, e, portanto, o que mais se aproxima da descrição do sistema em seu estado fundamental.

A resolução de um sistema quântico pelo método de Hartree-Fock deve resultar mais provavelmente em uma aproximação à resolução exata. Não se pode saber o quão distante a resolução obtida estará da exata, e isso motivou a criação de métodos, conhecidos com pós-Hartree-Fock [134], que buscam refinar a busca pela equação que de fato represente o sistema em seu estado fundamental.

2.2.4.3.2 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Diferente dos métodos descritos anteriormente, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) se baseia nos teoremas de Hohenberg-Kohn, onde um sistema quântico é descrito pela densidade eletrônica, representada por funcionais⁹ [135]. De acordo com esses teoremas, qualquer propriedade observável de um sistema composto por vários elétrons no estado fundamental pode ser descrita

⁸ O princípio da antissimetria deve ser atendido para equações de ondas que descrevem elétrons, uma vez que o princípio de exclusão de Pauli deve ser respeitado (dois elétrons que ocupem o mesmo nível energético devem apresentar spins opostos). O determinante de Slater é um método matemático que permite obter um conjunto de funções de onda antissimétricas, portanto, que podem descrever o sistema em estudo. Importante ressaltar que este determinante não é capaz de listar todas as funções antissimétricas, apenas um subconjunto destas [131].

⁹ Funcionais são funções cujas variáveis são outras funções.

com um único funcional de densidade capaz de fornecer a energia total do sistema. O método adotado para obtenção aproximada desse funcional se dá pela resolução das equações de Kohn-Sham [136], que representam o sistema quântico em questão em um sistema fictício, conhecido como sistema de Kohn-Sham, composto por partículas individuais que não interagem entre si, e que apresenta a mesma densidade eletrônica do sistema real.

As equações de Kohn-Sham podem ser vistas como alternativas à equação de Schrödinger para uma única partícula, e são consideradas (i) a energia cinética, (ii) a energia de Coulomb originada da interação entre elétron e núcleo, (iii) a energia de Coulomb resultante da interação do elétron com o potencial médio gerado pelos demais elétrons e (iv) um potencial de correlação e troca, desconhecido para todos os sistemas com exceção de modelo denominado Gás de Elétrons Homogêneo ou *Jellium*. O potencial de correlação e troca descreve as energias envolvidas na interação direta entre as partículas.

De forma prática, o potencial de correlação e troca para um sistema em estudo é aproximado por métodos que consideram o *Jellium* como modelo de referência e buscam, neste sistema, informações de energia em locais que apresentam a mesma densidade de elétrons que o sistema quântico estudado. Este método é conhecido como *Local Density Approximation* (LDA) e faz a varredura ponto a ponto, desconsiderando os arredores. Quando a esta leitura são associadas as interações de cada ponto com os seus vizinhos, temos o método conhecido como *Generalized Gradient Approximation* (GGA), que deve fornecer um funcional que represente o sistema mais próximo à representação exata, e cujo custo computacional também é maior [135].

Após a construção da equação de Kohn-Sham, a resolução se dá por métodos numéricos que representam o sistema em um espaço recíproco, utilizando mudanças de base que permitem a representação do sistema quântico em um sistema de matrizes. Vários sistemas de mudança de bases são disponíveis e visam, a seu modo, representar de maneira mais ou menos fiel (a depender dos critérios de seleção adotados) as diferentes interações observadas entre elétron-elétron e elétron-núcleo. A resolução se dá por métodos iterativos onde um valor inicial é dado, a equação de Kohn-Sham é alimentada e resolvida, e o valor obtido é comparado com o inicial. O processo se repete até que um critério de convergência (definido pelo usuário) é atingido.

O DFT tem sido amplamente utilizado na química, física e na ciência e engenharia de materiais devido à sua maior versatilidade e por permitir o estudo de sistemas mais complexos, como cristais e interfaces. Esse método traz menor custo computacional para sistemas de vários corpos, por dispensar refinamentos como aqueles proporcionados por métodos pós-Hartree-Fock. No entanto, é importante ressaltar que ambos os métodos apresentarão resoluções aproximadas para sistemas no estado fundamental, isto é, como observados a 0 K. O efeito da temperatura nas propriedades destes sistemas pode ser estudado por dinâmica molecular.

2.2.4.4 Métodos semiempíricos

Baseando-se no formalismo de Hartree-Fock, diferentes simplificações e uso de dados coletados experimentalmente podem ser aplicados, tornando a resolução mais simples e rápida [134]. Estes métodos são denominados semiempíricos e são aplicados especialmente em sistemas poliatômicos, situação em que a resolução *ab initio* da equação de Hartree-Fock se torna onerosa. Basicamente, a simplificação ocorre na desconsideração das interações elétron-elétron, ao menos explicitamente. Além dessa simplificação, são utilizados valores coletados em experimentos bem controlados, como energias de ionização ou momentos de dipolo de moléculas. Tais métodos, se utilizados com os devidos cuidados, podem fornecer informações muito importantes a um custo computacional mínimo se comparados com os métodos *ab initio*.

2.2.4.5 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular é um método que permite avaliar o movimento físico de átomos e moléculas em função do tempo [127,137]. Em sua versão clássica, também conhecida como dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), admite-se que as leis de Newton sejam aplicadas a átomos e moléculas e a dinâmica de interação considera as forças que atuam entre estes corpos juntamente com as suas energias potenciais, que podem ser medidas empiricamente ou calculadas por métodos *ab initio*. São utilizados algoritmos que predizem e localizam a posição dos átomos em função do tempo ao integrar

as equações de Newton, descrevendo a trajetória dos diferentes corpos em pequenos passos (da ordem de femtossegundos) após suas interações, calculadas por métodos como Hartree-Fock ou DFT. O algoritmo de trajetória mais adotado é o de Verlet [138], que apresenta boa consistência numérica e baixo custo computacional. A dinâmica molecular de Car-Parrinello (CPMD) [137], mais recente, aprimorou os fundamentos da BOMD ao adicionar graus de liberdade aos elétrons e usa DFT para cálculo dos átomos no estado fundamental. Este método é mais rápido que o BOMD, e fornece resultados consistentes que permitem avaliar diferentes sistemas interagindo entre si.

Em todos os métodos a temperatura pode ser adicionada como variável de controle, sendo medida instantaneamente para cada átomo do sistema por meio de suas energias cinéticas, que são equivalentes à constante de Boltzmann multiplicada pela temperatura e número de graus de liberdade do corpo [95]. Portanto, cálculos realizados a uma determinada temperatura são realizados após uma perturbação inicial do sistema, que adquire determinada energia cinética e deve oscilar até convergir para a temperatura de interesse. A análise de convergência da temperatura em uma simulação de dinâmica molecular, juntamente com a análise de trajetória dos átomos são cuidados importantes a serem adotados, pois sistemas podem colapsar durante a simulação, dado que o número de átomos considerados é bem menor em relação a um material real [95,139]. Além disso, as limitações dos métodos de dinâmica molecular se concentram, principalmente, nas considerações tomadas durante a interação dos diferentes corpos, uma vez que interações fracas (van der Waals, interações de hidrogênio, dispersões de London etc.) ainda não são bem descritas nos modelos de potencial de interação utilizados [139], e podem trazer importantes discrepâncias no resultado final em comparação ao observado experimentalmente. Mesmo assim, caso tomadas as precauções, a dinâmica molecular pode trazer informações importantes para o desenvolvimento de novos materiais.

Na próxima seção são revisados os materiais e trabalhos mais relevantes para esta tese, que investigaram o processamento de cerâmicas refratárias para o isolamento térmico em elevadas temperaturas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Materiais cerâmicos refratários para isolamento térmico

Materiais cerâmicos refratários para isolamento térmico podem ser classificados em quatro grandes grupos: tijolos e concretos isolantes, refratários à base de fibras e cerâmicas macroporosas [140,141]. Embora existam diferenças nas formas de processamento destes materiais, é possível apontar semelhanças em suas microestruturas, que os fazem bons isolantes térmicos.

3.1.1 Tijolos e concretos isolantes

Os tijolos isolantes são os refratários para isolamento térmico mais utilizados em indústrias, sendo aplicados em diferentes setores, como na produção de materiais cerâmicos ou metalurgia [142–144]. São normalmente produzidos com matérias-primas naturais, como argilas refratárias, perlita, diatomáceas, vermiculita ou quartzo, com rotas de processamento simples, sendo a prensagem e a extrusão as mais aplicadas [142,143,145]. Sua microestrutura é porosa, e os poros são originados após a pirólise de elementos orgânicos, denominados agentes porogênicos. Entre os agentes porogênicos mais comuns estão a serragem, coque, espumas orgânicas, papel, amido ou esferas poliméricas. Eventualmente, agregados porosos também podem ser utilizados, como alumina globular, mulita ou chamotes leves [144].

Concretos refratários leves ou isolantes também podem ser produzidos com agregados porosos como vermiculita, tijolos isolantes moídos ou perlita, em associação a ligantes, tais como cimentos aluminosos. Aditivos espumantes e outros agentes porogênicos também podem ser utilizados para a produção de bolhas de ar na microestrutura [146–148]. Em pesquisas mais recentes, tem se considerado a produção de concretos leves que possam ser instalados diretamente na face quente de vasos siderúrgico. Para tanto, o desenvolvimento de agregados especiais, com composição mineralógica e porosidade ajustadas, e o empacotamento adequado das partículas da matriz tem sido investigados [149–152].

Tijolos e concretos isolantes possuem porosidade variando entre 45% e 90% em volume, com distribuição de tamanho de poros bastante ampla. Embora a condutividade térmica desses materiais seja tradicionalmente relacionada à

sua densidade volumétrica [143], a porosidade, composição química e mineralógica, formato e tamanho dos poros impactam diretamente na capacidade do material em transportar calor através de sua microestrutura [142]. Especialmente a composição mineralógica definirá a máxima temperatura de uso do tijolo. Embora estes sejam tradicionalmente utilizados em temperaturas de até 1000°C devido à estabilidade térmica das matérias-primas naturais que os compõem, tijolos isolantes de alta alumina podem ser aplicados até 1840°C [141,145].

Tijolos isolantes são as alternativas mais econômicas, considerando o processamento e instalação, para o isolamento térmico de sistemas que operam em elevadas temperaturas. No entanto, o ajuste microestrutural para a redução da transmissão de calor através deles é limitado, pois pouco controle se tem sobre a distribuição do tamanho dos poros. Adicionalmente, devido à pirólise dos elementos porogênicos, os poros são interconectados entre si, tornando a convecção um mecanismo importante de transferência de calor. Outras propostas de isolamento térmico surgiram como alternativa aos tijolos, no entanto, estes ainda são os mais utilizados, especialmente quando existem correntes de ar ou chamas de fogo no ambiente onde estão instalados [153].

3.1.2 Fibras cerâmicas refratárias

Nos anos 1950, o engenheiro e pesquisador da Carborundum Company (atual Unifrax I LLC) Charlie McMullen buscava produzir refratários ocios por meio da exposição de uma mistura de alumina e sílica fundidas a um jato de ar. No entanto, o resultado de seus experimentos foi a obtenção de fibras brancas e macias, constituídas de um vidro de alumina e sílica. Estavam descobertas as fibras cerâmicas refratárias [154]. A partir de sua descoberta, novas composições e processos de fabricação foram desenvolvidos para a produção desses materiais, que desde o início foram utilizados como isolantes térmicos.

Atualmente, existem três classes de fibras cerâmicas refratárias: fibras de silicatos de alcalinos terrosos (*alkaline earth silicate*, AES), fibras de silicatos aluminosos (*aluminium silicate wools*, ASW) e fibras policristalinas (*polycrystalline wool*, PCW) [140,155]. Algumas propriedades dessas fibras são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades selecionadas de fibras cerâmicas refratárias, de acordo com Sabol [140]¹⁰

Classificação	Composição química	Estrutura da fibra	Temperatura de uso típica (°C)	Tamanho médio da fibra (µm)	Temperatura de amolecimento (°C)
Silicatos de alcalinos terrosos (AES)	MgO, SiO ₂ , CaO	Vítrea	< 1000	1-3	~ 1280
	MgO e SiO ₂	Vítrea	< 1100	1-3	~ 1360
Silicatos aluminosos (ASW)	Al ₂ O ₃ (48%) SiO ₂ (52%)	Vítrea	< 1150	1-3	~ 1700
	Al ₂ O ₃ (54%) SiO ₂ (48%)	Vítrea	< 1300	1-3	~ 1750
	Al ₂ O ₃ (35%) SiO ₂ (50%) ZrO ₂ (15%)	Vítrea	< 1300	1-3	~ 1570
Policristalinas (PCW)	Al ₂ O ₃ (72% - 80%) SiO ₂ (20% - 28%)	Policristalina	< 1850	2-4	~ 2000
	Al ₂ O ₃ (97%); SiO ₂ (3%)	Policristalina	< 1850	2-4	~ 2000

Com exceção das fibras policristalinas, formadas por cristais de mulita ou alumina, as demais classes são formadas por fibras vítreas cujas temperaturas máximas de utilização não ultrapassam 1300°C. A frequência de aplicação delas em determinadas temperaturas é mostrada na Figura 3.1 em comparação às fibras minerais, como os asbestos. Fibras policristalinas encontram aplicação em temperaturas superiores em comparação às fibras vítreas. No entanto, a faixa de temperatura de maior frequência de uso para aqueles materiais é inferior a 1500°C. A principal limitação de uso de fibras refratárias cerâmicas em temperaturas acima de suas especificações se dá devido às mudanças microestruturais causadas pela alta temperatura.

¹⁰ Esta tabela não esgota as possíveis composições químicas de fibras cerâmicas refratárias.

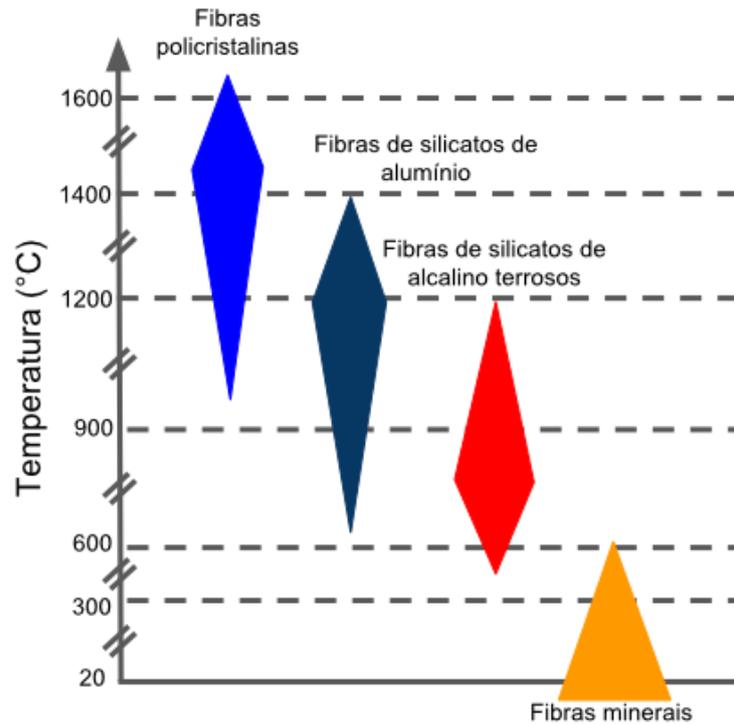


Figura 3.1 - Faixas de temperatura de aplicação de fibras cerâmicas refratárias e fibras minerais, como asbestos, no isolamento térmico. A largura dos losangos é proporcional à frequência de uso desses materiais em determinada temperatura. Imagem reproduzida a partir da original apresentada em [140].

Atualmente, estão estabelecidas três rotas de processamento para a obtenção de fibras cerâmicas refratárias. A primeira consiste na fusão dos óxidos precursores, seguida da extrusão de filamentos sobre um rotor em alta rotação. O rotor causa o estiramento dos filamentos enquanto estes resfriam, originando fibras vítreas. Esse método recebe o nome de *melt spinning* e é utilizado para a obtenção de fibras de silicatos de alcalinos terrosos e silicatos aluminosos (AES e ASW). Alternativamente, fibras vítreas podem ser produzidas pelo método do sopro, como realizado por Charlie McMullen na ocasião em que estes materiais foram descobertos [140,156,157]. Por fim, a fusão dos óxidos precursores de fibras cerâmicas policristalinas resulta em um líquido de alta viscosidade, limitando a utilização dos métodos de fabricação apresentados anteriormente. Por isso, fibras policristalinas são obtidas pelo método sol-gel, onde soluções com precursores são preparadas, extrudadas e os filamentos obtidos, estirados em rotores em elevada rotação. A seguir, os produtos obtidos são tratados

termicamente em elevadas temperaturas, favorecendo a cristalização dos óxidos de interesse [140,156,158–160]. Como variação deste método, a combinação do sol-gel com o uso de biomodelos, como fibras de algodão ou seda, tem sido explorada para a produção de fibras ocas [161–164].

Uma vez obtidas, as fibras cerâmicas refratárias podem ser conformadas e oferecidas em diferentes formas. As mais comuns são flocos, mantas, lâminas, módulos e produtos conformados a vácuo, como tijolos ou placas [140]. Em comparação aos tijolos e concretos isolantes, materiais produzidos com fibras cerâmicas refratárias são menos densos e possuem menor condutividade térmica efetiva. Devido a essas propriedades, a instalação de placas de fibras cerâmicas demanda menos elementos de ancoragem e uma menor espessura de parede, o que aumenta o volume útil do vaso. Além disso, esses materiais não demandam curvas de secagem ou queima prévias. Adicionalmente, devido à menor rigidez, apresentam maior resistência ao início da propagação de trincas gerada por tensões térmicas que surgem devido a gradientes bruscos de temperatura. Por fim, produtores afirmam que a obtenção e uso das fibras cerâmicas refratárias gera menor emissão de CO₂, uma vez que a eficiência no isolamento térmico é superior aos tijolos e concretos isolantes [155,165,166].

Apesar das propriedades térmicas convenientes para o isolamento térmico em elevadas temperaturas, materiais baseados em fibras cerâmicas refratárias sofrem modificações microestruturais com o decorrer do tempo em elevadas temperaturas. Segundo Tonnensen *et al.* [167], quando expostas em altas temperaturas por longos tempos, fibras amorfas tendem a cristalizar, ocasionando a sinterização, densificação e retração volumétrica do corpo. De forma semelhante, em fibras policristalinas pode ocorrer o crescimento de cristais, formação de ligações primárias entre os filamentos e aumento da densidade. Tais modificações microestruturais farão que o calor seja transportado mais facilmente através do material [140,141]. Além dos efeitos ocasionados pela elevada temperatura, tensões compressivas podem afetar a condutividade térmica de módulos de fibras cerâmicas [168,169]. Tal efeito se dá devido à densificação e aumento dos pontos de contato entre as fibras. Em projetos estruturais onde módulos serão empilhados de forma a se construir uma parede isolante, esse efeito deve ser levado em consideração. Por isso, deve-se

selecionar adequadamente o tipo de fibra cerâmica refratária a ser utilizada no projeto de isolamento térmico de equipamentos.

Em diferentes graus, fibras cerâmicas refratárias oferecem riscos ocupacionais aos seres humanos. Por meio da inalação, as fibras podem se alojar no pulmão. O tempo necessário para o organismo absorver a fibra por meio da dissolução por fluidos ou fraturá-la em pequenas partículas é denominado biopersistência. Enquanto uma fibra permanece em contato com o tecido pulmonar, podem ocorrer reações alérgicas, inflamações ou formação de tumores malignos na região [141,155,170,171]. Por isso, diferentes comunidades estipularam limites máximos de exposição a fibras cerâmicas refratárias [141,155,172]. No Brasil, a Norma Regulamentadora número 15, que determina as atividades e operações insalubres, classifica como insalubridade de grau máximo a exposição a poeira de silicatos e sílica cristalina por humanos [172]. Adicionalmente, os Ministérios do Trabalho e Emprego, da Saúde e da Previdência Social adicionaram as fibras cerâmicas refratárias na Lista Nacional de Agentes Cancerígenos para Humanos (LINACH), classificando-as no grupo 2B, para produtos possivelmente carcinogênicos para humanos [173]. Por isso, diferentes ações têm sido tomadas para o desenvolvimento de novos materiais avançados para isolamento térmico em altas temperaturas. Entre estas estratégias, fibras com baixa biopersistência ou outros materiais são considerados [141,174]. Entre eles, as espumas cerâmicas se mostram uma alternativa de interesse, e são apresentadas a seguir.

3.1.3 Espumas cerâmicas

Espumas cerâmicas são materiais celulares, isto é, corpos formados por uma rede interconectada de paredes sólidas que dão origem a arestas e faces de células [175,176]. Entre as cerâmicas celulares, além das espumas temos os *honeycombs* [177]. Pesquisas e desenvolvimento de cerâmicas celulares são mais recentes em comparação a tijolos, concretos e fibras cerâmicas isolantes. A primeira patente sobre o assunto surgiu somente em 1963. A partir deste ano, verificou-se intensas atividades de pesquisa sobre processamento, caracterização e propriedades destes materiais, se estendendo até nossos dias [178].

A combinação de baixa densidade, elevada área superficial, presença de gases e tamanho de poros ajustáveis faz com que as cerâmicas porosas apresentem propriedades únicas. Isso permite que elas sejam utilizadas em diferentes aplicações, como *scaffolds*, suportes para catalisadores, filtros, isolantes acústicos e térmicos, entre outras aplicações [97,178,179].

Na ocasião em que recebeu a medalha R. F. Mehl¹¹ em 1983, Michael Ashby proferiu uma *lecture* onde destacou o fato de que todos os materiais estruturais encontrados na natureza possuem microestrutura celular, ao passo que os materiais estruturais criados pelo homem são densos [179]. Nesta *lecture*, Ashby evidencia, mesmo que não se referindo ao termo em si, o quão interessante é buscar na natureza a inspiração para materiais de engenharia, ou seja, a bioinspiração. Espumas cerâmicas podem ser consideradas estruturas bioinspiradas. As rotas de fabricação de tais materiais envolvem o processamento coloidal de suspensões cerâmicas e a incorporação de ar [178]. A seguir, a espuma obtida é solidificada.

A obtenção de espumas cerâmicas requer o uso de técnicas de fabricação de cerâmicas avançadas, como o *gel casting* [180–183] e o sol-gel [184,185]. Por meio das diferentes técnicas, é possível ajustar a distribuição do tamanho, a geometria e a abertura dos poros na microestrutura. Assim, cerâmicas porosas podem ser projetadas para atender às diferentes demandas de aplicação [97]. Dependendo do tamanho dos poros presentes, esses materiais podem ser classificados como proposto pela IUPAC [186]. Cerâmicas macroporosas são formadas majoritariamente por poros maiores que 50 nm enquanto cerâmicas mesoporosas têm poros entre 2 nm e 50 nm. Já as cerâmicas microporosas apresentam poros inferiores a 2 nm. Em comparação às fibras cerâmicas refratárias, espumas cerâmicas de diferentes composições mineralógicas podem ser fabricadas. Tal possibilidade favorece o desenvolvimento de materiais para isolamento térmico em temperaturas superiores àquelas suportadas por fibras cerâmicas refratárias [75,141]. Considerando o tamanho dos poros desejados

¹¹ A medalha R. F. Mehl, atualmente conhecida como Robert Franklin Mehl Award é proferida pelo Institute of Metals (associado à The Minerals, Metals and Materials Society) desde 1921, anualmente, para líderes científicos de excelência reconhecida em Ciência dos Materiais. É considerado um dos prêmios mais importantes que um cientista pode receber na área de Ciência dos Materiais, e considera toda a carreira do nomeado. A medalha honra a memória do Professor Robert Mehl, um dos pioneiros na investigação das relações existentes entre a estrutura e as propriedades dos materiais.

em espumas cerâmicas para o isolamento térmico em elevadas temperaturas, baseado no resultado de Pelissari *et al.* [41], esses materiais são classificados como cerâmicas macroporosas.

Outras vantagens que as espumas cerâmicas apresentam em relação às fibras cerâmicas refratárias são: maior resistência à erosão por gases em elevada velocidade e maior estabilidade dimensional durante o uso [141]. Mais recentemente, esforços têm sido realizados para que o processo de fabricação de espumas cerâmicas seja realizado de acordo com os doze princípios da Química Verde [187], listados na Tabela 3.2 e que, em síntese, visam reduzir a quantidade de resíduos gerados; favorecer o uso de solventes e reagentes não tóxicos; favorecer a economia de energia e o uso racional de substâncias (economia de átomos). Por isso, tem-se observado nos trabalhos mais recentes sobre a produção de cerâmicas porosas a migração para aditivos naturais ou artificiais atóxicos, além de ajustes nas rotas de processamento para minimizar a quantidade de resíduos gerados, os gastos de energia e a quantidade de aditivos utilizados [75]. Como estes materiais são tema de estudo deste projeto de tese, maiores detalhes sobre o processamento de espumas cerâmicas refratárias serão apresentados nas demais seções.

Tabela 3.2 - Os 12 princípios da Química Verde [187]

Princípio	
1	Prevenção de resíduos após síntese ou processamento
2	Economia de átomos: o produto deve apresentar a maior quantidade possível de átomos adicionados no início
3	Sínteses químicas de produtos menos perigosos
4	Projeto de compostos e produtos mais seguros ao homem e ao meio-ambiente
5	Uso de solventes e aditivos mais seguros
6	Projeto de processos e produtos para a eficiência de energia
7	Uso de recursos renováveis, desde matérias-primas até energia
8	Evitar a formação de subprodutos e derivados desnecessários
9	Catálise: reagentes catalíticos são melhores que reagentes estequiométricos
10	Projeto de produtos e resíduos cuja degradação ou reciclagem seja possível e alinhada aos princípios aqui apresentados
11	Análise em tempo real para prevenção da poluição
12	Práticas mais seguras para prevenção de acidentes que possam comprometer seres humanos e o meio-ambiente

Os diferentes materiais apresentados nesta revisão certamente resultarão em diferentes valores de condutividade térmica efetiva em função da temperatura. Considerando uma mesma composição mineralógica, materiais mais densos, como concretos e tijolos refratários, apresentarão maior condutividade térmica que materiais menos densos. Além disso, a contribuição das vibrações na rede, radiação e convecção de gás nos poros em função da temperatura determinarão o perfil da curva de condutividade térmica [34,41]. Entre as cerâmicas macroporosas, aquelas formadas por poros fechados devem apresentar maior condutividade térmica em baixas temperaturas em relação àquelas com poros abertos. Curvas de condutividade térmica efetiva em função da temperatura até 1200°C para alguns materiais cerâmicos refratários isolantes são apresentadas na Figura 3.2.

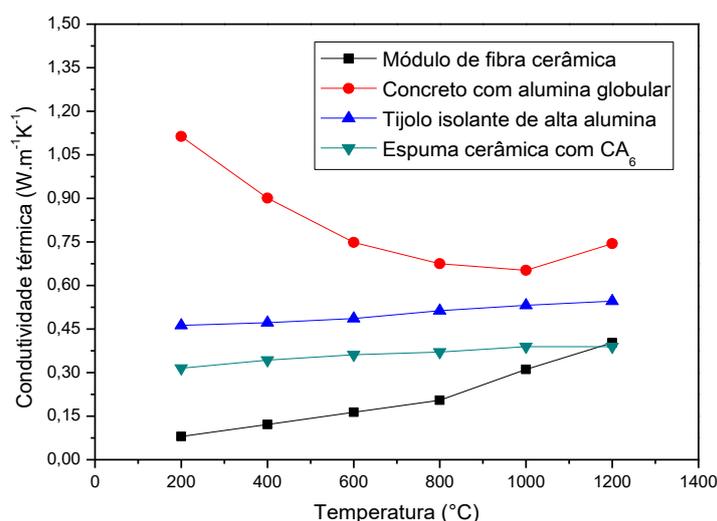


Figura 3.2 - Condutividade térmica em função da temperatura para diferentes materiais cerâmicos refratários utilizados como isolantes térmicos para elevadas temperaturas. Dados selecionados do trabalho de Salvini *et al.* [188].

3.2 Processamento de espumas cerâmicas macroporosas

Na literatura, existem várias rotas de processamento reportadas para a fabricação de espumas cerâmicas macroporosas. As numerosas técnicas conhecidas podem ser agrupadas em quatro principais classificações. As três primeiras foram compiladas inicialmente por Studart *et al.* [97] e uma quarta

classe foi adicionada por Salvo *et al.* [176]. São elas o método da réplica, do sacrifício, da espumação direta e manufatura aditiva. Por meio destas técnicas, espumas cerâmicas macroporosas com diferentes propriedades podem ser obtidas. Os principais aspectos a serem considerados são a porosidade, a distribuição de tamanho de poros e a morfologia dos poros obtidos.

3.2.1 Réplica

O método da réplica consiste na obtenção de espumas cuja estrutura é replicada a partir de algum modelo. Para tanto, um molde orgânico, normalmente esponjas poliméricas ou produtos naturais como corais e madeira, é impregnado ou jateado com uma suspensão cerâmica ou, em casos especiais, por deposição de vapor [189–191]. Por meio do tratamento térmico, a parte orgânica é pirolisada e a estrutura cerâmica é retida, copiando a geometria do modelo [192]. Um esquema desta técnica é apresentado na Figura 3.4(a). Por meio do método da réplica são obtidas espumas com células abertas que podem passar por outras etapas de processamento, como a funcionalização ou densificação dos filamentos com suspensões coloidais, uma vez que são ocos.

No método da réplica, as propriedades reológicas da suspensão definirão a qualidade do material obtido após a pirólise do modelo, e para tanto, o uso de aditivos orgânicos se faz necessário [193]. Além disso, a compatibilização da suspensão com a superfície do material do modelo deve ser ajustada por meio da molhabilidade, evitando defeitos na microestrutura dos filamentos [194].

Filtros cerâmicos refratários são produzidos pelo método da réplica e têm grande importância tecnológica uma vez que são utilizados na filtração de metais líquidos, reduzindo o número de inclusões na liga solidificada [192,195]. Diferentes formulações podem ser preparadas e os filtros podem ser submetidos a outros processos que visam aumentar a resistência mecânica e a eficiência de retenção de inclusões presentes no metal [191,196]. Uma vez que são formados por células abertas, a transferência de calor por convecção de fluidos através da microestrutura destes materiais é elevada, portanto não são adequados para isolamento térmico em elevadas temperaturas. Na Figura 3.3 é possível observar um modelo polimérico utilizado no preparo de filtros cerâmicos, juntamente com algumas esponjas cerâmicas obtidas pelo método da réplica.

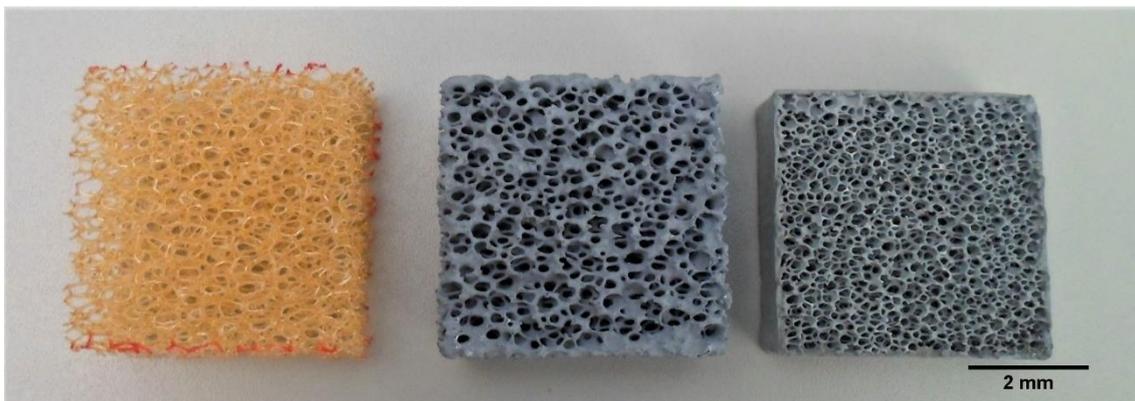


Figura 3.3 - Modelo polimérico (à esquerda) e espumas cerâmicas produzidas pelo método da réplica, utilizando modelo semelhante ao ilustrado. Note a diferença no tamanho das células entre as duas cerâmicas.

3.2.2 Sacrifício

De forma semelhante ao método da réplica, o método do sacrifício de modelo consiste na retenção, após tratamento térmico ou químico, da estrutura anteriormente ocupada por elementos orgânicos ou mesmo inorgânicos com temperatura de fusão baixa, como sais, metais e mesmo vesículas de óleos [97,176,197,198]. Para tanto, os modelos são dispersos nas suspensões ou pastas cerâmicas, que são solidificadas e, a seguir, passam por uma etapa de tratamento térmico, responsável pela formação dos poros na microestrutura. Na Figura 3.4(b) apresenta-se um esquema das etapas que compreendem este método.

A morfologia dos poros também pode ser ajustada por meio da seleção dos formadores de poros utilizados. Além de materiais naturais, como serragem, amidos e casca de arroz, que geram poros com morfologia irregular e aleatória, materiais com tamanho e geometria controlados podem ser utilizados, como esferas de poliestireno ou vidro, filtros de carbono, fungos, pólenes e nanotubos de carbono [144,199–201]. Espumas cerâmicas produzidas por esta rota podem ser utilizadas como filtros, elementos estruturais e suportes para catalizadores [97,202].

Por meio do método do sacrifício, espumas cerâmicas com bom controle da distribuição de tamanho de poros podem ser obtidas. Basta que sejam utilizados formadores de poros com tamanho ideal [144,200]. Além disso, a

porosidade do material é facilmente ajustada, variando a quantidade de formadores de poros utilizadas. Por outro lado, espumas cerâmicas produzidas por esta rota apresentam elevada quantidade de poros abertos, uma consequência dos canais formados pelos vapores e gases gerados durante o tratamento térmico [97,198]. Portanto, cerâmicas obtidas por este método têm elevada permeabilidade e conseqüentemente, permitem maior transferência de calor por convecção.

3.2.3 Espumação direta

O método da espumação direta consiste na incorporação de gás em suspensões cerâmicas. Assim, são obtidas espumas líquidas contendo partículas. Após solidificação desses sistemas, são obtidos corpos com elevada porosidade [97,176,202]. Tal técnica é ilustrada na Figura 3.4(c). De acordo com Salvo *et al.* [176], por meio dessa técnica pode-se obter corpos cerâmicos com poros totalmente fechados, parcialmente abertos ou a mistura entre poros abertos e fechados, o que faz da espumação direta a mais versátil técnica de fabricação de cerâmicas macroporosas até o momento.

A fase gasosa pode ser inserida na suspensão cerâmica por meio da injeção, geração *in situ* a partir de reações químicas, incorporação mecânica, e, mais recentemente, por meio da cavitação [45,51]. Os diferentes métodos de espumação adotados para a fabricação de cerâmicas macroporosas também resultam em materiais com microestruturas distintas.

O método da injeção, como o próprio nome sugere, consiste na transferência de um gás de um reservatório diretamente para a suspensão por meio de elementos injetores. Esse método permite o controle da quantidade de gás disperso na espuma, o que definirá sua microestrutura final [203,204]. A microestrutura de espumas cerâmicas obtidas pode ser formada por poros abertos e fechados, com distribuição de tamanho poros larga ou estreita [204]. As investigações mais recentes visam a combinação da injeção de gás com técnicas de processamento de microfluidos, permitindo a obtenção de espumas com distribuição monomodal de tamanho de poros e células com geometrias especiais [45,205]. A injeção de gás também pode ser associada a outros

métodos de espumação para elevar o teor de ar em uma espuma líquida [75,206].

Vesículas de gás também podem ser incorporadas à suspensão cerâmica por meio de reações químicas. Assim, a liberação progressiva de gás leva à formação de uma espuma líquida que, após ser solidificada, resulta em uma espuma cerâmica. Diferentes reações químicas podem levar ao desprendimento de gás em um líquido, como a decomposição do ácido carbônico (presente em bebidas gaseificadas), a dissolução de carbonatos ou a eletrólise da água em células eletroquímicas [45]. Poucas dessas alternativas foram testadas na produção de espumas cerâmicas. Por outro lado, as reações de sublimação e evaporação de materiais com elevada pressão de vapor, como naftaleno e alguns alcanos, têm sido estudadas como rotas de incorporação de ar em suspensões cerâmicas. Por meio da evaporação do heptano, Barg *et al.* [207,208] prepararam espumas cerâmicas de alumina que alcançaram 97,5% de porosidade, com poros totalmente abertos devido ao processo de evaporação do hidrocarboneto. A sublimação do naftaleno e a dissolução de um óleo vegetal hidrogenado também foram exploradas por Vijayan *et al.* [209,210] como rotas de incorporação de ar na microestrutura de suspensões cerâmicas. Ambas as rotas geraram cerâmicas porosas com poros interconectados devido à eliminação de gases ou líquidos durante a produção dos corpos amostrais.

A incorporação mecânica de gás se dá quando são causados fluxos turbulentos em uma suspensão cerâmica tal que vesículas de gás são englobadas pela suspensão. Tal processo pode ser realizado por agitação manual ou por meio de elementos mecânicos, como batedores e rotores [45], que promovem a espumação durante o processo de mistura vigorosa. Celani *et al.* [211] recentemente identificaram a importância do tempo e da velocidade de agitação, no caso de elementos mecânicos, para a incorporação de ar nas suspensões. No entanto, os autores reconheceram que suspensões cerâmicas são sistemas complexos cujo modelamento pode levar a diferentes funções aptas a descrever o comportamento durante a espumação.

Por meio da agitação mecânica, espumas com distribuição de tamanho de poros mais ampla são obtidas. A redução do tamanho dos poros estará diretamente relacionada à energia que é dispensada sobre o sistema, que está associada à geometria do meio de agitação, sua potência e tempo de operação,

além das propriedades reológicas da suspensão [211–213]. A quantidade de ar que pode ser incorporada também dependerá das variáveis listadas anteriormente. Tipicamente, espumas cerâmicas produzidas por agitação mecânica apresentam porosidade entre 60% e 95% [75]. No entanto, em algumas ocasiões, podem ser obtidos valores superiores ao máximo apresentado. Materiais cerâmicos produzidos por agitação mecânica, com porosidade superior a 98%, por exemplo, foram reportados por Huo *et al.* [52,214].

3.2.4 Manufatura aditiva e outras técnicas recentes

Por fim, recentemente têm sido reportados métodos de obtenção de espumas cerâmicas por meio de técnicas de manufatura aditiva. Nos trabalhos apresentados, espumas líquidas contendo partículas sólidas foram utilizadas como suprimento para impressão de *honeycombs* por meio da extrusão *layer-by-layer*, ilustrada na Figura 3.4(d) [215,216]. Estruturas hierárquicas foram obtidas tal que as propriedades observadas são resultado da macro e da microestrutura. Macroscopicamente, tem-se a estrutura dos *honeycombs* enquanto a microestrutura é altamente porosa, fazendo com que o material seja leve e rígido. A baixa densidade é resultado da microestrutura, enquanto a rigidez surge da macroestrutura.

Com o desenvolvimento de novas técnicas de manufatura aditiva de materiais cerâmicos é esperado que o processamento de cerâmicas macroporosas por essa rota seja beneficiada. Com isso, será possível um maior controle da microestrutura, que certamente trará novas possibilidades de materiais com propriedades superiores às encontradas atualmente.

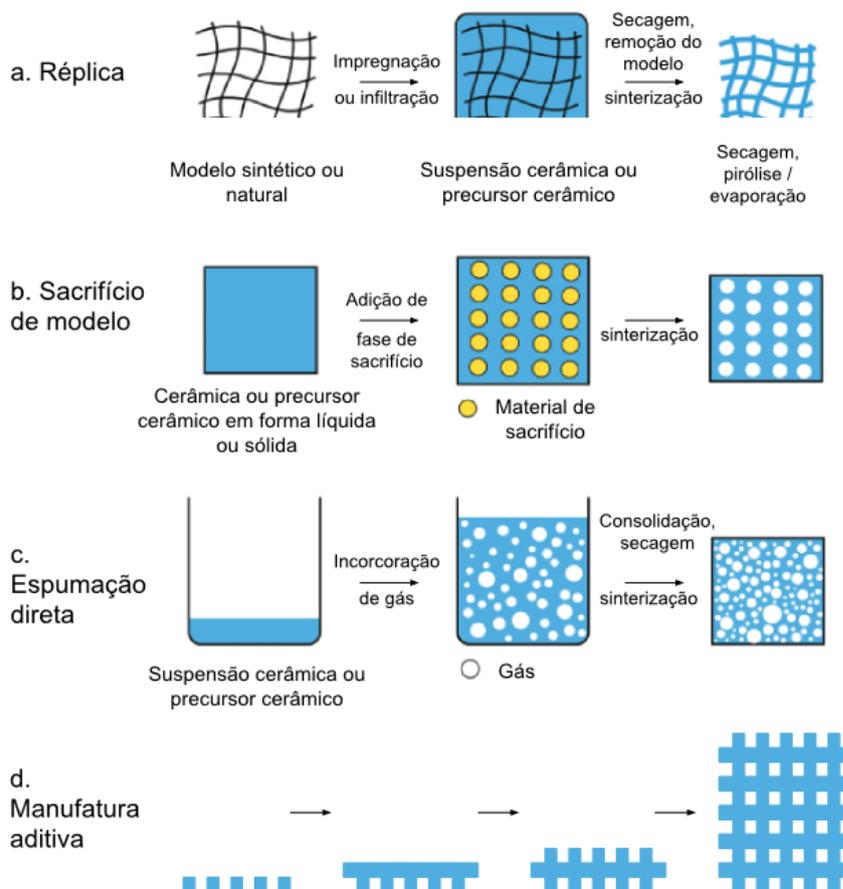


Figura 3.4 - Rotas de processamento de espumas cerâmicas refratárias. Imagem extraída de [217].

Há outras rotas de processamento de cerâmicas macroporosas que se encontram em desenvolvimento e, portanto, não se encaixam nas quatro classificações discutidas aqui. Destacam-se a produção de espumas cerâmicas com poros altamente orientados por meio do *freeze casting* [218–220], a produção de cerâmicas celulares derivadas de polímeros [197,221], a fabricação de cerâmicas porosas por meio da sinterização parcial [75,202,204] e a espumação de sólidos superplásticos em elevadas temperaturas [222].

3.2.5 Técnicas emergentes

Além das técnicas abordadas anteriormente, outras rotas de produção de cerâmicas celulares altamente porosas e, portanto, com menor condutividade térmica efetiva foram reportadas nos últimos anos. Algumas técnicas

emergentes promissoras para o preparo de cerâmicas refratárias isolantes avançadas são apontadas a seguir.

Uma classe mais tradicional de isolantes com elevado desempenho são os aerogeis, sólidos resultantes da desestabilização controlada de soluções coloidais seguida da secagem supercrítica [43,223]. A combinação de uma cerâmica celular com poros abertos, muito semelhante aos filtros apresentados na Figura 3.3, infiltrada com um aerogel de carbono resulta no principal sistema de proteção térmica da sonda Solar Parker Probe, desenvolvida para exploração da corona solar [224]. Inspirados nos aerogeis, devido à baixa densidade volumétrica, sólidos altamente porosos (cuja porosidade típica é superior a 95%) derivados de espumas estabilizadas com partículas têm sido chamados de *aerogel-like ceramic foams* [225].

A associação de técnicas de microfluidos e sonificação favoreceu a produção de espumas com bolhas pequenas (com diâmetro inferior a 10 μm), estabilizadas com partículas, com tempo de vida superior a 4 dias [226]. Nesse caso, as microbolhas foram geradas por cavitação e podem ser utilizadas no preparo de sólidos com poros nestas dimensões. Da inspiração nos processos geológicos, particularmente da geração de rochas, surgiram técnicas de cementação em elevada pressão e relativamente baixa temperatura, conhecidas como *cold sintering* [227,228]. Cerâmicas geoinspiradas, com diferentes porosidades também foram reportadas por essa técnica [229], que pode contribuir para a redução do aporte energético necessário para produção de isolantes refratários.

Técnicas inspiradas na biomineralização também são apontadas como emergentes e promissoras na produção de cerâmicas macroporosas com menor impacto ambiental. Como exemplo, a produção de fases minerais por diferentes organismos, como exoesqueletos de carbonato de cálcio ou paredes celulares silicosas produzidas por moluscos, bactérias e fungos, podem ser controladas para produção em locais e morfologias desejados [230,231]. A natureza também pode ser fonte de inspiração para o desenvolvimento de metamateriais, como aqueles capazes de refletir comprimentos específicos da radiação incidente. Por exemplo, películas refletoras de radiação foram preparadas pela intercalação de filmes finos de SiO_2 e TiO_2 , inspirados na asa das borboletas do gênero *Morpho* [232]. Estruturas semelhantes podem ser desenvolvidas para aplicação em

elevadas temperaturas, contribuindo para a conservação da energia térmica ao refletir a radiação infravermelha que vem de encontro a este dispositivo.

No presente trabalho, a espumação direta por agitação mecânica foi adotada como rota de processamento de cerâmicas macroporosas. Nesta, uma espuma líquida contendo partículas cerâmicas é a precursora de amostras sólidas. A seguir, são revisados aspectos sobre cerâmicas macroporosas preparadas com espumas estabilizadas com partículas sólidas.

3.3 Cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas estabilizadas somente com partículas

Embora a estabilização de bolhas com partículas sólidas já fosse conhecida e utilizada na flotação desde o início do século XX, o primeiro trabalho que menciona a produção de espumas estabilizadas somente com partículas foi publicado em 1988 por Tang *et al.* [88]. Espumas estabilizadas com sílica foram então estudadas por diferentes pesquisadores, principalmente interessados nas propriedades desses sistemas ainda líquidos [91,93,233]. Cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas com sílica foram publicadas por Binks somente em 2002 [234]. Apenas em 2006, Studart *et al.* reportaram a produção de cerâmicas macroporosas com diferentes composições mineralógicas, como alumina e hidroxiapatita [97,235].

Mais recentemente, cerâmicas macroporosas foram produzidas por meio da solidificação destas espumas. Este processamento é desafiador uma vez que várias matérias-primas são hidrofílicas, o que as impede de adsorver na interface ar-água de maneira irreversível. Além disso, como se pode observar na Figura 3.5, diferentes matérias-primas com mesma composição mineralógica podem apresentar ângulos de contato distintos. Quanto menor o ângulo de contato, maior a afinidade da matéria-prima com água. Neste sentido, a mica e a hidroxiapatita são hidrofílicas, da mesma forma que algumas aferições indicam que a alumina e a zircônia, que são matérias-primas de interesse refratários, têm maior afinidade com este solvente.

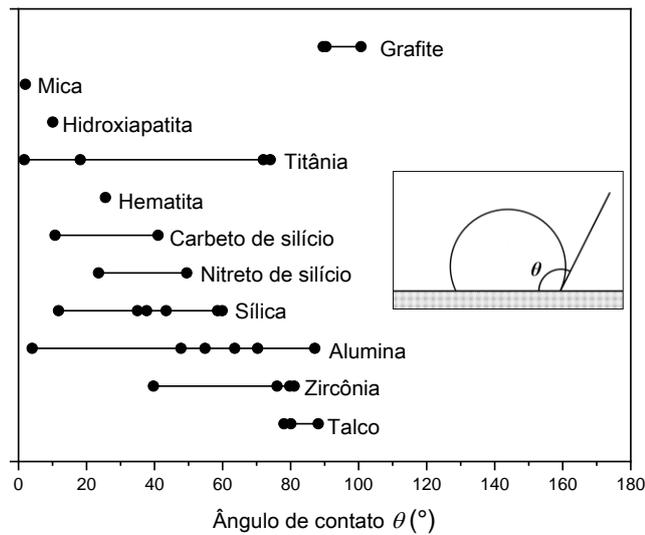


Figura 3.5 - Faixa de ângulos de contato formados na interface entre água e diferentes matérias-primas cerâmicas. Cada ponto corresponde ao ângulo de contato aferido e reportado na literatura por diferentes autores. As variações nos valores se dão pelas técnicas de medida, características da superfície dos materiais (impurezas, rugosidade, anisotropia etc.) e da água utilizada na aferição (pH, pureza etc.). Dados selecionados de Studart *et al.* [235]. Para grafite, dados extraídos de Taherian *et al.* [236].

O ângulo de contato de partículas cerâmicas com água pode ser ajustado de forma a favorecer a adsorção de forma irreversível na interface líquido-gás. Foi essa estratégia que Gonzenbach *et al.* [57,115] utilizaram na fabricação de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas líquidas estabilizadas com alumina, hidroxiapatita, zircônia ou sílica. Para tanto, regiões da superfície das partículas foram modificadas por meio da adsorção de moléculas orgânicas que conferiram a elas caráter hidrofóbico.

Como mencionado anteriormente, partículas cerâmicas podem ser parcialmente hidrofobizadas por meio de moléculas orgânicas que adsorvem em algumas regiões de suas superfícies. As moléculas selecionadas eram anfifílicas, com estrutura geral semelhante aos surfactantes: cabeça polar e cauda apolar. Para garantir a adsorção, no entanto, é necessário que as suspensões contendo as fases cerâmicas apresentem propriedades físico-

químicas adequadas. Para alumina, por exemplo, verificou-se que as moléculas de ácidos carboxílicos contendo de 1 a 5 carbonos na cauda apolar são capazes de atribuir hidrofobicidade parcial às partículas [57]. No entanto, a adsorção destas moléculas requer a presença de sítios positivos na superfície da alumina e a ionização da carboxila. Ambas as condições são satisfeitas em pH ácido, onde a alumina está abaixo de seu ponto isoelétrico, com densidade de carga positiva na superfície e o ácido carboxílico encontra-se ionizado e com elevada atividade. A atividade é máxima próximo ao pK_a do ácido. Logo, espumas estabilizadas com alumina são obtidas de suspensões com pH ácido próximo ao pK_a do ácido carboxílico que causará a hidrofobização parcial destas partículas.

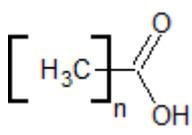
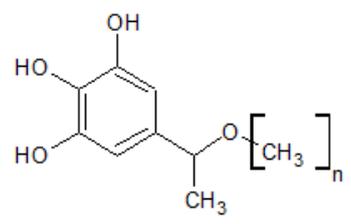
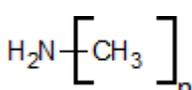
Na Tabela 3.3 são mostrados o pH da suspensão e os tipos de moléculas orgânicas que foram utilizadas para a fabricação de cerâmicas macroporosas por meio de espumas estabilizadas somente com partículas. Espumas cerâmicas de composição simples foram preparadas por estes pesquisadores a partir da agitação mecânica de suspensões líquidas contendo partículas e moléculas orgânicas. Estas espumas se mostraram estáveis, sem indícios de drenagem, desproporcionamento, coalescência e colapso de bolhas.

Espumas cerâmicas de Al_2O_3 foram preparadas por Gonzenbach *et al.* [115] a partir de suspensões contendo 35 %-vol de uma alumina cujo d_{50} era 200 nm. Para ajustar o ângulo de contato das partículas, foram testados o ácido propanoico (CH_3CH_2COOH), ácido butírico ($CH_3[CH_2]_2COOH$), ácido valérico ($CH_3[CH_2]_3COOH$) e ácido enântico ($CH_3[CH_2]_4COOH$). Após o preparo das espumas líquidas, a solidificação foi obtida por meio da coagulação e gelificação. As partículas foram coaguladas por meio da mudança de pH provocada pela decomposição catalisada da ureia e a fase líquida, gelificada por meio da formação de ligações cruzadas de alginato de sódio. Corpos de provas preparados com estas espumas foram queimados a $1575\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Dessa forma, os autores produziram espumas com distribuição de tamanho de poros na faixa de $10\text{ }\mu\text{m}$ e $300\text{ }\mu\text{m}$ e porosidade entre 45 % e 95 %.

Por meio da espumação mecânica de suspensões de alumina com $d_{50} = 200\text{ nm}$ em pH próximo a 10 e utilizando propil galato para ajustar o ângulo de contato destas partículas, Juillerat *et al.* [114] investigaram o efeito da concentração de sólidos na estabilidade das espumas e consequentes microestruturas após solidificação. Os resultados de tamanho de bolhas de

espumas líquidas e após solidificação, bem como as porosidades dos corpos solidificados, são apresentados na Figura 3.6. Verificou-se que, embora o tamanho médio das bolhas das espumas líquidas e recém preparadas estavam próximos para todos os sistemas estudados, o tamanho do poro obtido após a solidificação variou. Suspensões contendo menores teores de alumina resultaram em espumas sólidas com poros maiores. Para a suspensão contendo 3,5 %-vol de alumina, registrou-se o aumento do tamanho médio da bolha em aproximadamente 10,45 vezes, devido ao desproporcionamento e coalescência destas células. Os efeitos de envelhecimento foram menos intensos para as espumas contendo 26 %-vol de alumina, embora a porosidade também tenha diminuído. Não foi mencionado nesse estudo o efeito da drenagem sobre os sistemas. Como os experimentos foram realizados em vasos abertos em ambiente terrestre, tal mecanismo de envelhecimento certamente atuou sobre os sistemas de maneira mais intensa nas espumas com menor teor de sólidos.

Tabela 3.3 - Moléculas orgânicas e pH ideais para a obtenção de espumas estabilizadas com partículas de composições específicas. Dados extraídos do trabalho de Gonzenbach *et al.* [57].

Composição	Molécula orgânica	Tamanho da cauda apolar	pH da suspensão
Al ₂ O ₃	 <p>Ácidos carboxílicos</p>	1<n<5	~ 5
Al ₂ O ₃ ou ZrO ₂ ou Ca(PO) ₄	 <p>3,4,5-trihidroxibenzoatos (galatos)</p>	2<n<7	~ 10
SiO ₂	 <p>Aminas primárias</p>	3<n<8	~ 10

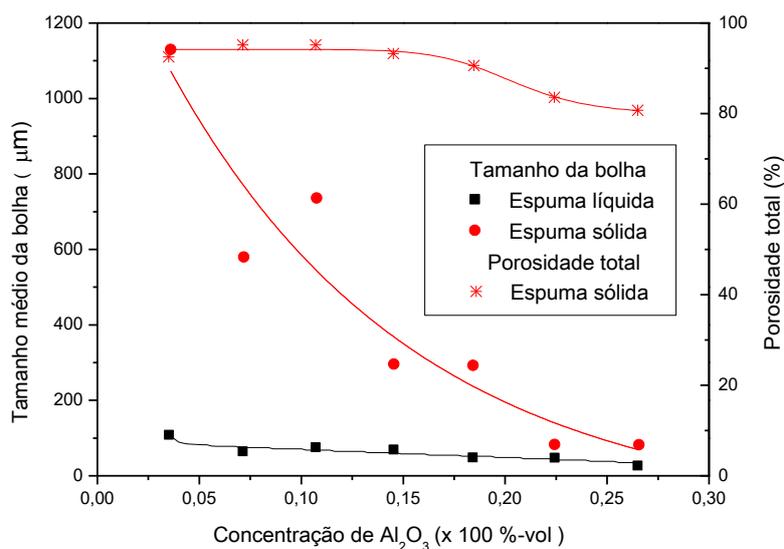


Figura 3.6 - Tamanho médio das bolhas de espumas recém preparadas e respectivas porosidades e tamanhos médios de poros após solidificação de espumas estabilizadas com alumina e propil galato e derivadas de suspensões com diferentes concentrações de Al_2O_3 . Para a solidificação dos sistemas, adicionou-se cimento de aluminato de cálcio na proporção 0,43 em massa em relação à água. As curvas foram adicionadas somente para indicar a tendência dos dados. Dados extraídos de [114].

As propriedades mecânicas e condutividade térmica de cerâmicas macroporosas obtidas por meio da secagem de espumas estabilizadas com partículas de Al_2O_3 ($d_{50} = 410$ nm) parcialmente hidrofobizadas com ácido butírico e queimadas a 1585 °C por 2 horas foram investigadas por Sciamanna *et al.* [237]. Cabe destacar que os corpos de provas caracterizados por estes autores (paralelepípedos com 3 mm x 4 mm x 45 mm e discos com 10 mm de diâmetro e $1,5$ mm de altura) eram bem menores em relação às dimensões normalmente adotadas para cerâmicas refratárias. Em concordância com as observações de Juillerat *et al.* [114], estes autores também verificaram que cerâmicas macroporosas derivadas de suspensões com maior concentração de sólidos apresentam tamanhos de poros menores, embora a quantidade de ar aprisionada na microestrutura diminua, como mostra a Figura 3.7. Além disso, a redução da porosidade nas espumas com maior teor de alumina também

resultou em materiais com maior resistência mecânica, aferida por meio de ensaios de flexão em três pontos.

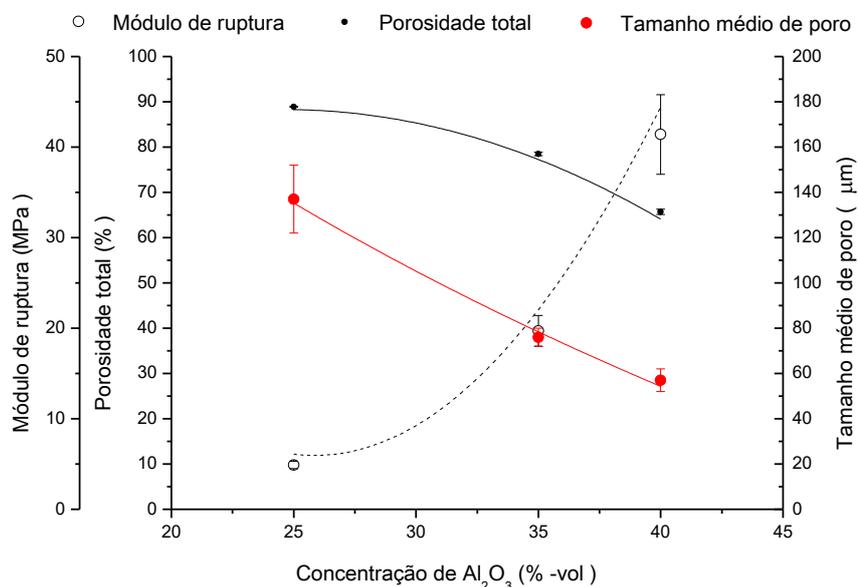


Figura 3.7 - Variações no módulo de ruptura, porosidade total e tamanho médio de poros de cerâmicas macroporosas preparadas pela secagem de espumas contendo diferentes concentrações de alumina. Os dados referem-se a corpos de provas queimados a 1575 °C por 2 horas, e as curvas apenas servem como guias, indicando a tendência dos pontos. Resultados coletados de [237].

A redução na porosidade de espumas derivadas de suspensões mais concentradas não advém de mecanismos de envelhecimento que promovem a extinção de bolhas. Suspensões mais concentradas apresentam-se mais viscosas. Considerando o processo de espumação mecânica, uma maior energia é demandada por estas suspensões para a geração de um fluxo turbulento capaz de promover a captura de vesículas de ar pela fase líquida [212]. Para que uma maior quantidade de gás seja incorporada em tais sistemas, outras formas de adição desta fase devem ser consideradas. Por exemplo, Salvini *et al.* [75,206] utilizaram, em associação à agitação mecânica, a injeção de ar comprimido no preparo de espumas cerâmicas, obtendo corpos mais porosos e reprodutíveis.

Por meio da variação da concentração de sólidos na suspensão, teor de ácido butírico e velocidade de agitação da hélice utilizada na incorporação de ar, foram produzidas cerâmicas macroporosas com diâmetros de poros variando entre 20 μm e 140 μm , com porosidades entre 25% e 89%. As medidas de módulo de ruptura permitiram verificar que estas cerâmicas se ajustam bem ao modelo de Gibson-Ashby para descrição da resistência mecânica de materiais celulares [177,179]. Os resultados sugerem que, mesmo que a microestrutura das espumas cerâmicas seja formada por poros fechados, a maior parte da fração sólida se encontra nas bordas de Plateau e nos nós, enquanto as paredes entre poros são finas. Por fim, a condutividade térmica efetiva a 23°C, aferida pela técnica de pulso de laser, de corpos previamente queimados a 1575°C por 2 horas, variou entre 17 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e 3,3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ para amostras com 25% e 80% de porosidade, respectivamente.

Mais recentemente, Huo *et al.* [52,214] reportaram a produção de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas com alumina ($d_{50} = 350 \text{ nm}$) cujo ângulo de contato foi ajustado com uso de dodecil sulfato de sódio. Como já mencionado anteriormente, este surfactante é conhecido por estabilizar bolhas e ser utilizado na produção de detergentes domésticos. Sua estrutura molecular é mostrada na Figura 2.9. Essa molécula adsorveu na superfície das partículas de alumina e foi possível preparar espumas líquidas com estabilidade em ampla faixa de pH (entre pH 4 e pH 9). As espumas obtidas foram utilizadas para a fabricação de corpos de provas por meio da secagem do sistema em moldes de gesso. Com tal processo, espumas cerâmicas com elevada porosidade (até 98,3% de poros no volume), paredes formadas por uma única camada de partículas e células poliédricas foram obtidas, como reproduzidas na Figura 3.8. Com a elevada porosidade desses materiais, a resistência mecânica à compressão uniaxial atingiu valor máximo de 0,74 MPa para corpos de provas queimados a 1600°C por 2 horas. Após queima nessa temperatura, os autores também registraram grande retração dimensional. A retração linear após queima a 1600°C atingiu 36 % devido aos efeitos da sinterização.

Espumas cerâmicas de zircônia tetragonal estabilizada com ítria também foram preparadas com o uso de dodecil sulfato de sódio [214]. Semelhante às espumas de alumina, a microestrutura foi composta por células poliédricas com

paredes formadas por monocamadas de partículas. Após queima a 1600°C por 2 horas, corpos de provas com até 98% de porosidade e tamanho de poros variando entre 50 µm e 150 µm foram obtidos. Por fim, a condutividade térmica efetiva aferida a 25 °C para uma cerâmica com 97,5% de porosidade atingiu o surpreendente valor de 0,027 W.m⁻¹K⁻¹, apenas uma unidade a mais que a condutividade térmica do ar a 25 °C, que vale 0,026 W.m⁻¹K⁻¹. Esses materiais são de grande interesse para o isolamento térmico em elevadas temperaturas, embora os autores não mediram o valor de condutividade térmica efetiva em outras condições.

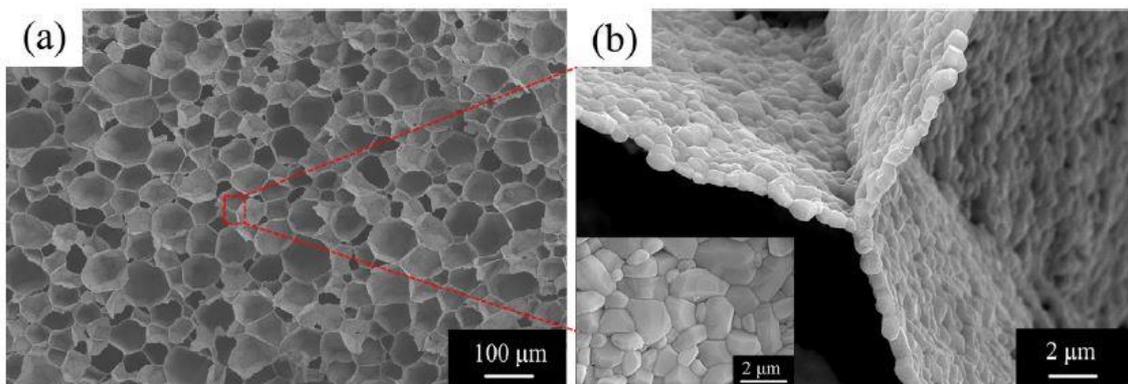


Figura 3.8 - Microestrutura da cerâmica macroporosa produzida com alumina e dodecil sulfato de sódio, queimada a 1550 °C por 2 horas. Em (a), as células poliédricas podem ser observadas enquanto em (b), três paredes são mostradas, cada uma formada por uma monocamada de partículas. Microestruturas reproduzidas de [52].

O uso do dodecil sulfonato de sódio na hidrofobização parcial de partículas cerâmicas e preparo de espumas estabilizadas com elas tem sido mais explorado recentemente. Essas espumas geram corpos com porosidade muito elevada (superior a 95%), e diferentes composições foram reportadas entre 2016 e 2020, como Al₂O₃ [52,225], Al₂O₃-ZrO₂ [238], Al₂O₃-Si [239] e ZrO₂ [214].

Apesar de favorecerem a produção de espumas estabilizadas com partículas sólidas, algumas das moléculas utilizadas para ajustar o ângulo de contato das partículas são tóxicas para o homem e o meio-ambiente. Alguns dos ácidos carboxílicos avaliados podem causar intoxicação e queimaduras, além de

apresentarem odor desagradável e serem ofensivos à fauna aquática [240,241]. Diferentes galatos também são apontados como tóxicos, possivelmente cancerígenos e altamente danosos à fauna aquática [242].

Além dos impactos à saúde e ao ambiente, as moléculas consideradas apresentam limitações quanto ao pH em que podem ser utilizadas. Devido à presença de radicais ácidos ou básicos, a faixa de pH em que as moléculas estarão ionizadas é estreita. Por isso existem restrições para a produção de cerâmicas macroporosas multifásicas por esse método, uma vez que a associação de diferentes matérias-primas pode causar mudanças no pH, desativando as moléculas e conseqüentemente, provocando a extinção da espuma. Refletindo esta dificuldade, os trabalhos de Juillerat *et al.* [114,243,244] são os únicos que reportam a produção de cerâmicas multifásicas derivadas de espumas estabilizadas com alumina e contendo cimento de aluminato de cálcio como segunda fase. A molécula utilizada (propil galato) encontrava-se ativa na faixa de pH da suspensão composta pelas duas fases cerâmicas que a compunha, o que permitiu aos autores a produção de cerâmicas macroporosas, como discutido anteriormente nos resultados apresentados na Figura 3.6.

Por fim, a retração volumétrica sofrida por estes materiais durante a queima é de grande magnitude, dificultando o controle das dimensões do material. Como mencionado, valores de retração linear próximos a 37 % foram registrados por Huo *et al.* [214]. Tais mudanças de dimensões são acompanhadas da redução dos poros e até a eliminação de partes das células presentes, resultando em materiais mais densos e, portanto, com maior condutividade térmica. Esforços são necessários para contrabalancear a retração na queima, permitindo que materiais próximos ao formato final de uso sejam obtidos.

Admitindo que os princípios da Química Verde [187] também podem ser aplicados ao processamento de cerâmicas macroporosas, pode-se concluir que a produção destes materiais por meio de espumas estabilizadas com partículas, até o presente momento, não é considerado verde. No entanto, a longa estabilidade e novas possibilidades de uso destas espumas no isolamento térmico em elevadas temperaturas são atraentes e justificam a busca por novas moléculas capazes de se associarem a partículas cerâmicas e estabilizarem bolhas. Por isso, este trabalho tem como um dos objetivos a avaliação de outra

classe de moléculas orgânicas que possa permitir a produção de espumas cerâmicas estáveis em ampla faixa de pH, sem apresentar riscos aos seres humanos e ao meio-ambiente. Assim, cerâmicas multifásicas de interesse no isolamento térmico em elevadas temperaturas podem ser produzidas e caracterizadas. As moléculas a serem estudadas neste trabalho são apresentadas no próximo capítulo.

3.4 Moléculas zwitteriônicas: estrutura, propriedades e comportamento em meio aquoso

O principal desafio em se preparar cerâmicas macroporosas multifásicas derivadas de espumas estabilizadas com partículas cerâmicas, como apontado anteriormente, está associado à estabilidade da espuma líquida. Até o momento, as moléculas utilizadas para a produção desses sistemas são funcionais em estreita faixa de pH. No entanto, formulações de interesse para o isolamento térmico em elevadas temperaturas serão multifásicas. Logo, em suspensão, partículas com diferentes densidades de cargas superficiais coexistirão. Além disso, poderão ocorrer inversões de pH que desativarão as moléculas orgânicas e resultarão na extinção das bolhas. Para que espumas sejam estabilizadas em um cenário complexo como o descrito, outra classe de moléculas orgânicas é considerada neste estudo: moléculas zwitteriônicas.

Moléculas zwitteriônicas ou zwitterions são compostos neutros que possuem ambas as cargas, positiva e negativa, em sua estrutura [94]. Os aminoácidos são os principais zwitterions conhecidos. Esses compostos, que contêm as funções amina e carboxila na mesma molécula, são as unidades básicas que compõem as proteínas. Como mencionado, proteínas são macromoléculas que desempenham papéis essenciais na manutenção dos organismos vivos. Embora formadas por milhares de unidades, apenas 22 aminoácidos distintos compõem tais estruturas. Dos 22 aminoácidos, 8 são denominados essenciais pois o organismo humano não consegue sintetizá-los [245], e são obtidos por meio da alimentação, sendo ovos, carnes vermelhas e soja boas fontes deles.

O mais simples aminoácido, denominado glicina, tem sua estrutura molecular representada na Figura 3.9. Pode-se perceber a presença dos radicais

carboxila e amina, ligados ao carbono central. Devido a esses radicais, os aminoácidos possuem propriedades especiais quando presentes em meio aquoso, em diferentes faixas de pH.

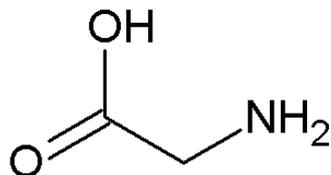


Figura 3.9 - Estrutura molecular da glicina, o mais simples aminoácido existente.

A curva de titulação de uma solução de aminoácido apresenta diferentes faixas de transformações, como ilustradas na Figura 3.10 para uma solução de glicina. São observadas três transições, cujos pHs são pK_1 , pK_2 e pK_3 . Nesses valores, as moléculas sofrem modificações devido à protonação ou deprotonação, segundo a reação apresentada na Figura 3.11, onde também é mostrado o diagrama de predominância das espécies em função do pH.

Como verificado na Figura 3.11, em pH básico, o radical carboxila se encontra deprotonado, de forma que uma carga negativa se forma nessa região, tornando a molécula um ânion. Próximo ao pH neutro, no entanto, o radical amina é protonado e coexiste com a carboxila deprotonada. Tem-se o zwitterion, que atinge máxima concentração no pH denominado ponto isoelétrico. Por fim, em pH ácido, ambos os radicais são protonados, fazendo com que a molécula tenha carga positiva e atue como um cátion.

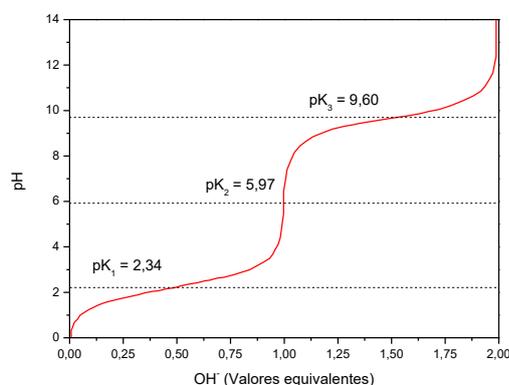


Figura 3.10 - Curva de titulação para uma solução de glicina [245].

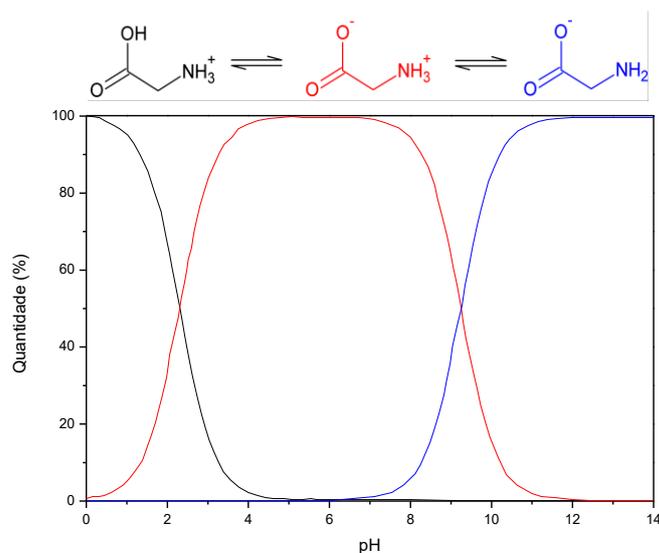


Figura 3.11 - Diagrama de predominância de espécies em função do pH para a glicina em meio aquoso. Informações extraídas de [246].

Com exceção da glicina, os demais aminoácidos apresentam quiralidade, isto é, suas moléculas não podem ser superpostas à sua imagem especular [94], uma vez que quatro radicais distintos estão ligados a um carbono central denominado carbono alfa. Cada unidade do par de moléculas formado por um aminoácido e sua imagem especular é denominado enantiômero. Dois enantiômeros genéricos são representados na Figura 3.12. Cada uma destas moléculas tem a habilidade de polarizar a radiação eletromagnética para a direita ou esquerda. Aquelas que orientam a luz para a direita recebem o prefixo d- (dextrogiro) enquanto aquelas que polarizam para a esquerda são identificadas com o prefixo l- (levogiro). Observe que, ao sobrepô-las, não é possível obter a mesma estrutura: o radical amina de uma molécula ficará ao lado oposto do mesmo radical de sua imagem especular. O mesmo acontece com nossas mãos. Sobrepondo a mão esquerda sobre a direita, nossos polegares ficarão em lados opostos, portanto, nossas mãos são órgãos quirais [245]. A quiralidade de aminoácidos pode ter sido determinante na formação da vida como conhecemos, bem como na formação de estruturas minerais de seres vivos [247].

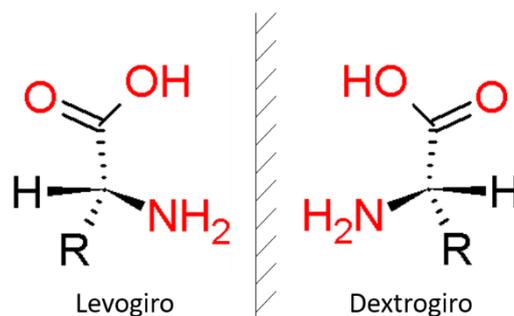


Figura 3.12 - Representação de um aminoácido genérico e sua imagem especular. R corresponde a algum radical diferente de H.

A propriedade dos aminoácidos que nos interessa para a produção de espumas estabilizadas com partículas cerâmicas é denominada como comportamento anfótero. Como apresentado anteriormente, em meio ácido, neutro e básico as moléculas de um aminoácido apresentarão cargas distintas. A distribuição das cargas nas moléculas pode ser visualizada por meio da construção de mapas ou superfícies de potencial eletrostático, como os mostrados Figura 3.13 para a glicina em suas diferentes condições. Esses mapas são construídos por meio de cálculos da energia eletrostática potencial com uso da equação de Coulomb, e representados por diferenças de cores na superfície da molécula [248].

Como é possível observar na Figura 3.13, o zwitterion é formado por dois polos de cargas distintas. Nessa condição, o aminoácido poderá reagir com ácidos e bases por meio da transferência de prótons e elétrons [245,246,249]. Tal comportamento poderá favorecer a interação das moléculas com diferentes superfícies, conferindo comportamento hidrofóbico para regiões das partículas. Esta hipótese foi investigada neste trabalho.

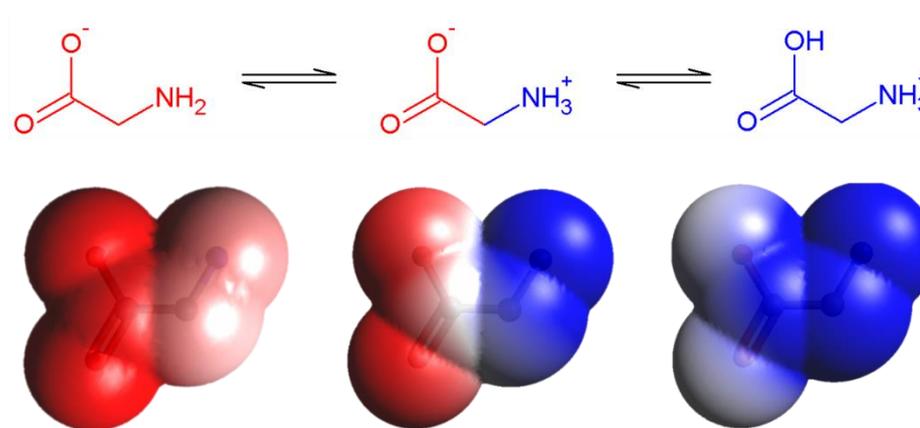


Figura 3.13 - Superfície de potencial eletrostático da glicina em suas estruturas aniônica, zwitteriônica e catiônica. Regiões vermelhas indicam maior densidade de elétrons, portanto com carga negativa, enquanto regiões azuis indicam menor densidade de elétrons e, portanto, sua carga regional é positiva.

3.5 Cimento de aluminato de cálcio: mecanismos de reação e controle cinético

A produção de corpos de provas derivados de espumas estabilizadas com partículas consiste na solidificação desse sistema. Diferentes métodos podem ser utilizados para este fim, como a simples secagem da espuma [52,214,225], a cura com resinas poliméricas [250] ou a solidificação devido à hidratação de ligantes hidráulicos como cimento de aluminato de cálcio ou MgO [114,251]. Neste trabalho, um novo ligante baseado em cimento de aluminato de cálcio foi desenvolvido e avaliado nas espumas investigadas.

Entre os ligantes utilizados em refratários monolíticos, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) merece destaque, principalmente devido ao rápido aumento de resistência mecânica que essa matéria-prima confere aos concretos refratários [252]. Embora os primeiros CACs tenham sido criados há mais de 100 anos [252], o desenvolvimento de novos cimentos persiste até nossos dias [253]. Cimentos com diferentes teores de Al_2O_3 , com a presença de outras fases de interesse, como o espinélio [254,255] ou zircônia [256], ou mesmo com partículas esféricas e ocas [257], foram propostos nas últimas décadas e alguns deles já são comercializados. Adicionalmente, outras rotas de obtenção de aluminatos

de cálcio também são reportadas na literatura e permitem produzir CACs com diferentes granulometrias, reatividade e com maior biocompatibilidade [258–261].

Os cimentos de aluminato de cálcio mais utilizados em refratários são compostos pelas fases majoritárias CA, CA₂ e C₁₂A₇ (C = CaO e A = Al₂O₃) [262–264]. Tais fases reagem com água formando hidratos de aluminato de cálcio, responsáveis pelo aumento de resistência mecânica do material. Na primeira etapa da reação, os aluminatos de cálcio presentes em um cimento refratário dissolvem progressivamente, liberando em meio aquoso os cátions Ca²⁺ e Al³⁺ até que a supersaturação para estas espécies químicas seja atingida. Adicionalmente, hidratos amorfos podem se formar nesta etapa, que é conhecida como período de indução. A seguir, núcleos de hidratos de aluminato de cálcio são gerados e se precipitam, liberando calor e enrijecendo o material [263,265,266]. Diferentes hidratos são obtidos dependendo da concentração dos reagentes iniciais (Ca²⁺, Al³⁺ e H₂O), da temperatura e do tempo de hidratação, sendo que abaixo de 10°C são formados o CAH₁₀ e AH_{3(gel)} (onde H = H₂O). Com o aumento da temperatura ou tempo, ou com a redução do teor de água, essas fases são convertidas em compostos mais densos e estáveis. Entre 21°C e 35°C identifica-se o C₂AH₈ juntamente com AH_{3(gel)} e AH_{3(cristal)}. Acima de 35°C, prevalece-se a formação de C₃AH₆ e AH_{3(cristal)} [263,265,267], que são os mais estáveis entre os mencionados.

Devido aos processos envolvidos na reação dos aluminatos de cálcio com água, o tempo de trabalhabilidade de composições contendo CAC é bastante limitado. No período de indução, a dissolução do cimento seguida da formação de fases amorfas causa a redução da fluidez das composições devido ao consumo progressivo de água. Esse efeito pode ser intensificado caso outras matérias-primas e aditivos de processamento presentes alterem as condições físico-químicas dos sistemas considerados (e.g. pH, impurezas e sítios de nucleação), modificando o tempo de pega do cimento [266,268]. Esse cenário é o mais comum, uma vez que o cimento de aluminato de cálcio é apenas uma das matérias-primas utilizadas em uma composição refratária. Devido aos aspectos mencionados anteriormente, o processamento de suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio é desafiador. Poucos trabalhos na literatura apresentam rotas para o preparo desses sistemas, que normalmente

são destinados a aplicações na construção civil (por exemplo, como pavimentos autoniveladores) ou na indústria extrativa (como exemplo, preenchimento de dutos de extração de petróleo) [269,270]. No que se refere a materiais cerâmicos, os trabalhos de El Hafiane *et al.* [271,272] descrevem o processamento de suspensões de CAC para a colagem de fitas, embora a estabilidade das suspensões não foi avaliada ao longo do tempo.

Diferentes substâncias químicas capazes de retardar a solidificação de cimentos de aluminato de cálcio, assim como os mecanismos envolvidos nesse processo têm sido objeto de extenso estudo [273–276]. Apesar da complexidade dos sistemas contendo CAC e seus produtos de hidratação, pode-se encontrar na literatura duas principais conclusões a respeito da atuação desses aditivos [263]:

- i) a complexação com os íons Ca^{2+} presentes no meio favorece a formação de hidratos mais solúveis, aumentando o tempo para o início da precipitação;
- ii) a formação de uma camada de sais insolúvel na superfície das partículas de cimento dificulta o processo de dissolução, aumentando o tempo para a saturação do sistema e consequente precipitação dos hidratos.

A primeira hipótese pode ser entendida por meio de diagramas de solubilidade do sistema ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ em determinada temperatura [267]. O diagrama obtido a 25°C é apresentado na Figura 3.14.

A razão entre as quantidades de cálcio e alumínio no sistema, expressos na forma de CaO e Al_2O_3 e representada pela relação C/A , determina qual hidrato será favorecido em determinada razão entre estes elementos a 25°C , como pode ser observado na Figura 3.14. Assim, quanto menor a razão C/A , o sistema se encontrará dentro da região do diagrama onde a nucleação de hidratos mais solúveis é favorecida (solubilidade $\text{AH}_3 > \text{CAH}_{10} > \text{C}_2\text{AH}_8 > \text{C}_4\text{AH}_{13}$ [267]), logo a precipitação e crescimento de cristais dessas fases será mais lenta. Portanto, aditivos como ácidos hidroxicarboxílicos e carboidratos, cujas moléculas apresentam grupos carboxila ($-\text{COOH}$) e hidroxila ($-\text{OH}$), que possuem grande afinidade pelo cálcio, retardam o endurecimento do cimento por meio da complexação de Ca^{2+} e consequentemente, diminuindo a razão C/A do sistema. Além disso, os sais formados por meio desse mecanismo de

complexação são insolúveis, dependendo da natureza e concentração do aditivo utilizado, e precipitam na interface sólido-líquido da suspensão, dificultando o prosseguimento da dissolução do cimento. Assim, esses aditivos acabam tendo um efeito duplo com relação ao processo de retardação da hidratação dos CACs.

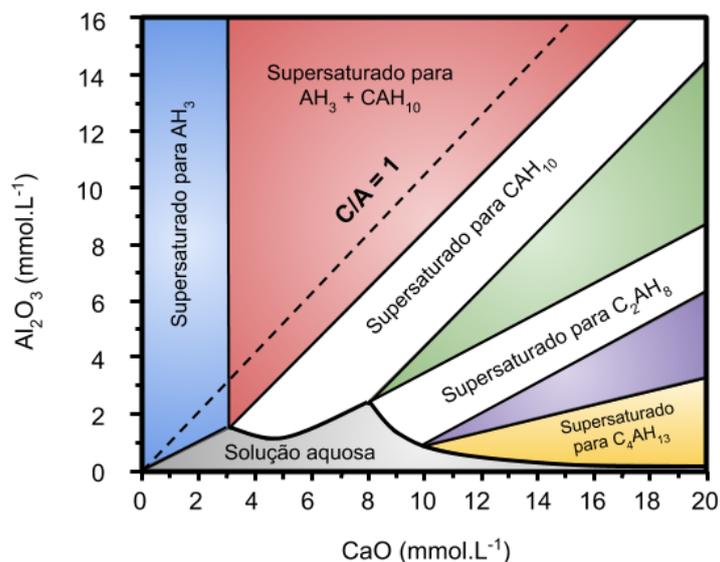


Figura 3.14 - Diagrama de solubilidade para o sistema CaO-Al₂O₃-H₂O a 25°C, baseado na referência [267].

Alguns compostos inorgânicos, como fosfatos, boratos e sais metálicos [276,277] também podem atuar como aditivos retardadores da hidratação de cimentos por meio de mecanismos semelhantes aos dos compostos hidroxicarboxílicos. Por exemplo, os íons fosfato (PO_4^{3-}) ou borato (BO_3^{2-}) formam sais insolúveis com o cálcio [como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e CaBO_3], retirando Ca^{2+} da solução e assim diminuindo a razão C/A, além da formação da camada protetora sobre as partículas de cimento [278]. A Tabela 3.4 apresenta um compilado da literatura de diferentes substâncias químicas utilizadas como aditivos retardadores da cura do cimento, como apresentado em [263].

Tabela 3.4 - Compostos químicos utilizados como aditivos retardantes da cura de cimentos de aluminato de cálcio (adaptado de [263])

Grupos químicos	Exemplos
Ácidos hidroxicarboxílicos e seus sais	Ácido cítrico ou citrato de sódio Ácido tartárico ou tartarato de sódio Ácido etilenodiamino tetracético
Sais de fosfatos	Trifosfato de sódio, Metafosfato de sódio
Carboidratos	Açúcares, amidos e celulosas
Aditivos defloculantes em geral	Poliacrilato de sódio, Polietilenoimina
Ácido bórico e seus sais	Ácido bórico Tetraborato de sódio
Cátions metálicos	Sais de Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}
Ácidos inorgânicos (exceto H_2SO_4)	HNO_3 , HF
Compostos com Cl^-	$NaCl$, HCl

Considerando os mecanismos de reação dos aluminatos de cálcio com água e as possíveis formas de inibi-los, observa-se que há o potencial de produção de suspensões aquosas estáveis contendo CAC. Elas poderiam ser utilizadas como ligantes para espumas cerâmicas ultraestáveis, contribuindo para que amostras com maior resistência mecânica sejam produzidas. Portanto, neste trabalho também se investigou a ação de uma molécula orgânica como retardante da reação de hidratação de cimentos de aluminato de cálcio, o preparo de suspensões e a aplicação dessas como ligantes para as espumas preparadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Suspensões cerâmicas

Suspensões aquosas de alumina foram utilizadas em diferentes etapas do trabalho, uma vez que essas são as precursoras das espumas líquidas preparadas. A alumina reativa A1000 SG (Almatis, Ludwigshafen, Alemanha), que contém tamanho médio de partícula equivalente a 0,6 μm , distribuição monomodal e área superficial específica de 8,2 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [268], foi utilizada no preparo das suspensões. Também foi utilizada a alumina CL370 (Almatis, Ludwigshafen, Alemanha), que apresenta partículas cujo tamanho médio equivale a 2,5 μm , área superficial específica de 3,0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e distribuição bimodal.

O preparo das suspensões seguiu o procedimento adotado por Minas *et al.* [215] e consistiu, inicialmente, na dispersão da alumina em água destilada, com auxílio de um misturador de bancada. A seguir, o pH da suspensão foi ajustado para 5 por meio da adição de uma solução de HCl 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A aferição do pH foi realizada por meio de um pHmetro de bancada FiveEasy Plus FP20 (MettlerToledo, Columbus, Estados Unidos da América) com eletrodo composto por eletrólito sólido calibrado com soluções-tampão apresentando pH 4, 7 e 10. As suspensões obtidas após ajuste de pH foram mantidas em agitação vigorosa em agitador de bancadas por 1 hora antes de seu uso nos diferentes experimentos.

4.1.2 Espumas líquidas contendo partículas sólidas

Foi adotado o método de espumação direta para obtenção de espumas líquidas. Bolhas de ar foram incorporadas à suspensão cerâmica por meio de agitação mecânica do meio. Para tanto, uma hélice dispersora de 38 mm, mostrada na Figura 4.1, foi utilizada. Esse elemento de agitação estava acoplado a misturadores de bancada com frequência de rotação variável entre 50 rpm e 3600 rpm e capacidade de agitação de até 50 litros de água (Agitador Mecânico 105, Ethik Technology, São Paulo, Brasil).

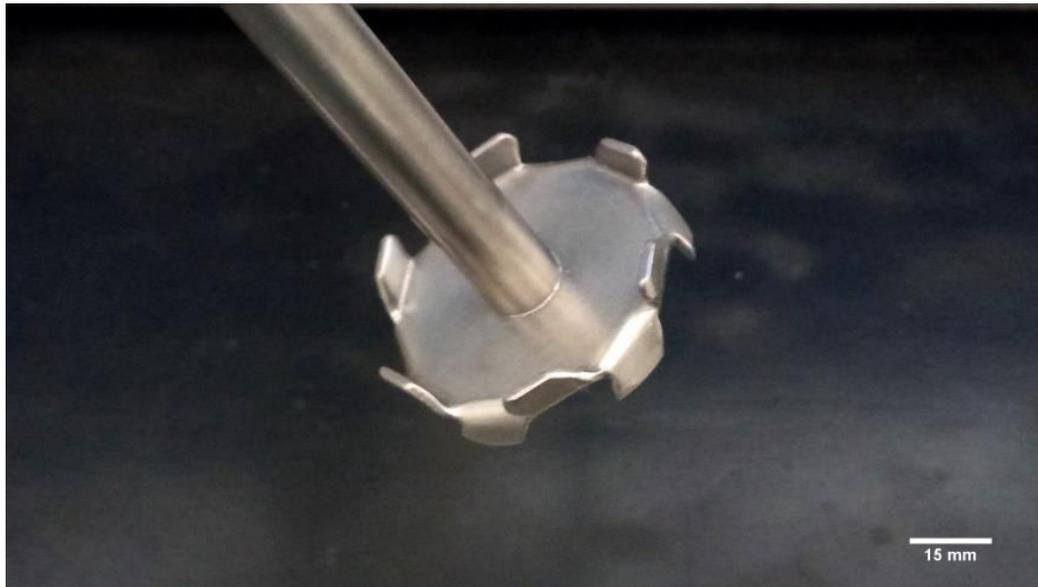


Figura 4.1 - Hélice dispersora adotada neste trabalho para a espumação das suspensões cerâmicas.

O processo de espumação consistiu na agitação controlada da suspensão contendo os aditivos estabilizadores de bolhas testados. O processo de incorporação de ar foi controlado manualmente tal que a velocidade de rotação era gradualmente aumentada até que se produzisse uma espuma homogênea. A agitação foi mantida até que o volume de espuma se mantivesse constante, indicando máxima incorporação de ar para cada sistema.

4.1.3 Cerâmicas macroporosas

As espumas líquidas foram utilizadas para a produção de corpos amostrais sólidos. Foram produzidas amostras de diferentes geometrias, cujo processo de solidificação ou cura se deu por meio da evaporação de líquido ou da ação de sistemas ligantes. Em ambos os casos, os moldes contendo espuma líquida foram mantidos em estufa a 50°C por, no mínimo, 24 horas. No caso da solidificação por evaporação de líquido, que ocorreu em espumas sem sistemas ligantes, um tempo maior foi necessário. Nesta situação, as amostras foram mantidas a 50°C por 48 horas.

Após solidificação, os corpos foram desmoldados e secos em estufa a 110°C por 24 horas. A seguir, foram caracterizados a verde ou submetidos a

tratamentos térmicos em fornos elétricos Lindberg Blue M (modelo BF51664PCOMC, ThermoFisher, Asheville, Estados Unidos da América). A curva de queima adotada consistiu no aquecimento, da temperatura ambiente até 1600 °C, à taxa de 2 °C.min⁻¹. Em sequência, a temperatura foi mantida a 1600 °C por 5 horas, seguida do resfriamento natural do forno. Não foi utilizado controle da composição atmosférica do forno.

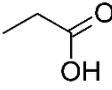
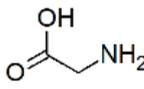
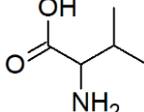
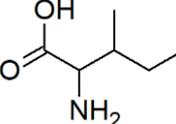
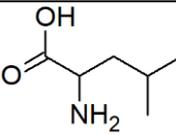
Após a queima, os corpos de provas passaram por uma etapa de acabamento em retífica automática ou lixas manuais. Por fim, foram caracterizados quanto às propriedades de interesse.

4.1.4 Moléculas zwitteriônicas

Neste estudo, foram avaliados quatro aminoácidos distintos quanto às suas habilidades de adsorção na superfície de partículas de alumina e consequente formação de espumas estáveis. Esses aminoácidos foram comparados com o ácido propanoico, cuja capacidade de adsorção na superfície da alumina, hidrofobização parcial e formação de espumas ultraestáveis já foi demonstrada por Gonzenbach *et al.* [57].

Os aminoácidos testados são a glicina, L-valina, L- isoleucina e L-leucina. Esses compostos diferem entre si em dois aspectos: tamanho de moléculas e, no caso da L-isoleucina e L-leucina, na posição de um radical metila em relação à extremidade de suas estruturas. As informações de pureza dos reagentes utilizados, bem como algumas propriedades físico-químicas de interesse, são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Estrutura, pK e massa molar das moléculas avaliadas

Reagente e pureza	Estrutura e fórmula molecular	pK _{ácido}	pK _{Zwitterion}	pK _{ânion}	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Ácido propanoico P.A. ^{12,A} 99,5%	 C ₃ H ₆ O ₂	4,7	-	-	74,08
Glicina P.A. – A.C.S. ^{13,B} 98,5%	 C ₂ H ₅ O ₂ N	2,3	6,0	9,6	75,07
L-valina P.A. ^B 99,0%	 C ₅ H ₁₁ NO ₂	2,3	6,0	9,6	117,15
L-isoleucina P.A. ^B 98,5%	 C ₆ H ₁₃ NO ₂	2,4	6,0	9,6	131,17
L-leucina P.A. ^B 98,5%	 C ₆ H ₁₃ NO ₂	2,4	6,1	9,7	131,17

^A Sigma-Aldrich, Xerém, Brasil.

^B Synth, Diadema, Brasil.

4.2 Métodos computacionais

4.2.1 Simulações semiempíricas

4.2.1.1 Distribuição de cargas em moléculas orgânicas

As moléculas foram desenhadas usando o programa Gabedit 2.5.0 [279], para então serem relaxadas usando cálculos semiempíricos por meio do MOPAC2016 [280], aplicando o Hamiltoniano PM7 [281]. Após essa primeira etapa, as moléculas tiveram suas geometrias otimizadas pelo método Hartree-Fock (HF) [282], seguida por outra etapa de otimização pelo método da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, *Density Function Theory*, DFT) [136], ambos usando funcional B3LYP [283] e base Pople 3-21G [284]. Finalmente, as

¹² P.A.: Para Análise, reagente de elevada pureza.

¹³ A.C.S.: Atende aos padrões de pureza determinados pela American Chemistry Society.

propriedades foram calculadas em método DFT com funcional O3LYP e base Pople 6-31G(2p,2d) [285,286]. Para as otimizações e cálculo de propriedades foram realizadas no ORCA 4.1.1 [287], usando água como solvente, aplicando o modelo de solvente contínuo polarizável como condutor (do inglês, *Conductor-like Polarizable Continuum Model*, CPCM) [288]. Durante o cálculo de propriedades, foi solicitado a ser gravado no arquivo de saída as informações da análise de população de Mulliken [289], das quais foram obtidas informações de cargas parciais sobre cada átomo. As superfícies de densidade de carga parcial foram criadas usando o Gabedit, tendo como malha a superfície de van der Waals da molécula.

4.2.1.2 Energias de complexação em meio aquoso

Simulações computacionais semiempíricas foram utilizadas como suporte para o desenvolvimento de suspensões aquosas estáveis baseadas em cimento de aluminato de cálcio, um dos ligantes utilizados no preparo das espumas macroporosas. Foram avaliadas as energias de formação de complexos entre moléculas orgânicas e cátions específicos em diferentes faixas de pH. Para tanto, as estruturas moleculares foram desenhadas usando o software Gabedit v2.5.0 [279]. A seguir, o relaxamento das estruturas foi realizado utilizando parâmetros de mecânica molecular AMBER 99 (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) [290] implementado no próprio Gabedit. O relaxamento foi conduzido na temperatura de 300K durante 100 ps com passos de 10 fs. Após o período de equilíbrio de 10 ps, a trajetória das moléculas foi calculada usando o algoritmo Verlet de velocidade [138]. A fim de determinar somente a estrutura de equilíbrio de cada complexo depois de formado, foram aplicadas restrições de ligações para evitar rompimentos de ligações químicas e formação de estruturas instáveis. Ao final da dinâmica molecular, a estrutura com menor energia foi selecionada e em seguida, otimizada pelo método semiempírico aplicando o hamiltoniano PM7 [281], usando o programa MOPAC2016 [280]. Por fim, as energias de formação dos complexos foram comparadas às de formação dos produtos iniciais, resultando na entalpia de formação dos complexos desejados.

4.2.2 Simulações *ab initio*

4.2.2.1 Construção de modelo para análise das interações entre moléculas orgânicas e superfícies formadas pelo plano (0001) da alumina alfa

O programa Quantum ESPRESSO v. 6.5 [291,292] foi utilizado para cálculo das propriedades da alfa alumina e preparo da superfície do óxido para os demais estudos. Utilizou-se os dados da alumina alfa reportadas no arquivo de informações cristalográficas número 1000032 [293] e o programa CIF2Cell v. 1.2.10 [294] para criação do arquivo de entrada para cálculos de DFT do sistema. Os cálculos foram realizados usando as aproximações para os funcionais de energia de correlação e troca dadas pela Aproximação da Densidade Local (LDA) e pela Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Os resultados obtidos por cálculos utilizando funcionais LDA e GGA foram comparados entre si e com valores experimentais, e o modelo mais adequado foi selecionado para as outras etapas do estudo. Funcionais de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [295] foram utilizados nos cálculos baseados na GGA enquanto os de Ceperley e Alder (CA-PZ) [296] foram utilizados para as simulações com LDA. Pseudopotenciais do tipo *ultrasoft* foram utilizados para Al e O ([297,298] em suas configurações para GGA e LDA. Malhas de Monkhorst-Pack [299] foram utilizadas para integração das equações de Kohn-Sham em cada cristal. Os níveis eletrônicos foram mantidos fixos para os átomos do sistema.

4.2.2.1.1 Convergência e seleção do modelo adequado

A convergência dos sistemas iniciais foi avaliada por meio de cálculos de energia total utilizando o pacote PWscf (*Plane-Wave self-consistent field*) no Quantum ESPRESSO [291,292]. Foram variados independentemente a malha de integração e os valores de corte para a energia cinética das funções de onda e da densidade de elétrons do sistema. A pressão hidrostática atuando sobre o cristal foi adotada como indicador de convergência e admitiu-se convergência quando essa tensão variou menos que 5 kbar entre um cálculo e outro. Uma vez atingida a convergência, selecionou-se o conjunto de malha e energias de corte que resultaram no menor custo computacional monitorado pelo tempo total de cálculo. Após a identificação da melhor malha de integração e energias de corte,

os cristais foram relaxados de acordo com o algoritmo BFGS [300] com critério de convergência de 0,001 kbar, sob ação de pressão isostática externa variando de -300 kbar a + 300 kbar com passo de 100 unidades de pressão. Durante esse processo, dados de energia e volume das células foram registrados e utilizados na equação de estado de Murnaghan (equação 4.1) [301] para cálculo do módulo de incompressibilidade (K_0) do cristal:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (4.1)$$

onde, B_0 é o módulo de incompressibilidade (Pa), B'_0 corresponde à derivada de B_0 em relação à pressão, V corresponde ao volume do cristal em dada pressão, V_0 e E_0 são o volume e a energia total do cristal quando $P = 0$ kbar.

A energia de coesão do cristal também foi calculada e, juntamente com os valores de módulo de compressibilidade, foram comparados com valores experimentais que permitiram extrair o modelo mais semelhante ao real. A equação 4.2, adotada para cálculo da energia de coesão, é expressa por:

$$E_{coh, Al_2O_3} = \frac{1}{6} E_{Hex, Al_2O_3} - (2E_{Al} + 3E_O) \quad (4.2)$$

onde, E_{Hex, Al_2O_3} corresponde à energia total de uma célula unitária hexagonal da alumina alfa (onde seis unidades estequiométricas de Al_2O_3 se distribuem), E_{Al} e E_O correspondem à energia total dos elementos Al e O em estado gasoso e E_{coh, Al_2O_3} à energia de coesão do cristal de alumina. Os resultados obtidos nos testes de convergência são apresentados no Apêndice A.

4.2.2.1.2 Construção do slab

Nesta tese são apresentados resultados preliminares da interação de moléculas orgânicas com a superfície da alumina alfa, considerando uma superfície limpa, exposta ao vácuo. Esses resultados ainda serão refinados e modelos que representem a alumina com diferentes níveis de hidroxilação também devem ser avaliados na continuação desse trabalho.

O cristal mais semelhante ao real foi selecionado e as informações cristalográficas obtidas após relaxamento a 0 kbar foram utilizadas na criação de um *slab* medindo 15 Å x 15 Å x 5 Å, composto por 5 camadas de átomos cuja superfície era formada pelo plano (0001). Esse slab foi inserido em uma célula tal que, acima da última camada de átomos um espaço de 40 Å de vácuo foi criado para posicionamento da molécula orgânica. Restrições de movimento foram aplicadas aos átomos presentes nas duas camadas inferiores do modelo. Nesta tese, apenas a análise da densidade eletrônica na superfície do cristal foi realizada, o que permitiu que fossem identificados os sítios do plano (0001) mais favoráveis para a adsorção das moléculas.

4.2.3 Simulações termodinâmicas

A previsão das fases formadas no equilíbrio termodinâmico de sistemas selecionados, em condições de temperatura e pressão estabelecidas para cada caso, foi feita por meio de simulações termodinâmicas. Neste caso, foi utilizado o software FACTSage (ThermFact/CRTc, Canadá e GTT-Technologies, Alemanha). As bases de dados Fact53 e FToxid foram adotadas e as simulações foram realizadas utilizando o módulo Equilib, que utiliza algoritmos de minimização da energia de Gibbs [95] dada a composição química, temperatura e pressão de um sistema.

4.3 Métodos experimentais de caracterização

4.3.1 Reometria

As propriedades reológicas de suspensões e espumas foram caracterizadas em um reômetro ThermoHaake RheoStress 300 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Estados Unidos da América), que pode operar por meio do controle da tensão (modo CS) ou da deformação (modo CR), com a possibilidade de ajuste da temperatura. Foram utilizadas as geometrias *cup-in-vane* e cilindros coaxiais, cujos dispositivos de medida são apresentados na Figura 4.2. Estas geometrias têm sido adotadas por diferentes pesquisadores para a caracterização reológica de sistemas semelhantes aos avaliados neste trabalho [215,216,302].



Figura 4.2 - Imagens dos acessórios utilizados nos ensaios de reologia. Da esquerda para a direita: copo, rotor cilíndrico e *vane*.

O comportamento dos diferentes sistemas durante a aplicação de tensões de cisalhamento foi avaliado por meio de curvas de fluxo (tensão *versus* deformação). Esses resultados também permitiram obter valores de viscosidade dinâmica dos fluidos em taxas de cisalhamento ou deformação definidas. Para suspensões, tais medidas foram realizadas utilizando cilindros coaxiais, que favoreceram a obtenção de fluxos laminares nesses sistemas de menor viscosidade. Para espumas, a geometria adotada foi a *cup-in-vane*, que trouxe melhores informações do meio contínuo, evitando que as interações das bolhas com as bordas do recipiente alterassem os resultados [303].

A caracterização das propriedades viscoelásticas de suspensões e espumas foi realizada com uso da geometria *cup-in-vane*, tal que a hélice foi posicionada 5 mm acima da base do reservatório. Para tanto, ensaios oscilatórios foram efetuados para identificação das regiões viscoelásticas lineares para cada sistema, por meio da aferição dos módulos de armazenamento da energia elástica (G') e perda ou dissipação viscosa (G'') em função da tensão aplicada para várias frequências de deformação.

4.3.2 Potencial Zeta

As possíveis interações entre aminoácidos e partículas de alumina em diferentes valores de pH, a 25°C, foram caracterizadas experimentalmente por meio da aferição da densidade de cargas elétricas na superfície das partículas. Para tanto, o potencial Zeta (ζ) de partículas dispersas em água (suspensões contendo 10 %-p de alumina A1000SG) foi aferido em função da adição de alíquotas de aminoácidos selecionados ou ácido propanoico. Medidas semelhantes foram efetuadas por Megias-Alguacil *et al.* [304] e Gonzenbach *et al.* [115] em estudos de adsorção de ácidos carboxílicos na superfície de alumina, considerando a produção de espumas cerâmicas.

Neste trabalho, as suspensões foram mantidas com pH constante durante todo o experimento por meio da adição de soluções aquosas de HCl e NaOH, ambas com concentração 1 mol.L⁻¹. As medidas foram realizadas no equipamento ZA500 (Matec Applied Sciences, Northborough, Estados Unidos da América) que afere o potencial Zeta por meio do efeito eletroacústico¹⁴. O sensor foi calibrado com solução de sílica coloidal de referência (Ludox TM40 com 10 %-vol de sílica coloidal, Sigma-Aldrich, Saint Louis, Estados Unidos da América). Um eletrodo de pH de eletrólito sólido também foi acoplado à célula de medidas, e foi calibrado com soluções tampão comerciais com valores de pH 4, 7 e 10, a 25°C. As suspensões foram mantidas em agitação constante por meio do agitador mecânico também acoplado à célula de medida. Valores de potencial Zeta e pH foram registrados após adições de pequenas alíquotas dos aditivos em estudo, seguida de ajuste do pH e homogeneização por 5 minutos.

4.3.3 Espumabilidade

Define-se espumabilidade à habilidade de um sistema em formar uma espuma estável. Neste trabalho, a espumabilidade de suspensões de alumina e aminoácidos ou ácido propanoico foi avaliada por meio da adição, a suspensões

¹⁴ Quando uma partícula dispersa em um líquido é posicionada entre dois eletrodos que geram um campo elétrico alternado, ela se movimentará de um lado para outro devido à mudança de polarização. A velocidade com que ela realiza este movimento de vai-e-vem dependerá da frequência de aplicação do campo, do tamanho da partícula e de seu potencial Zeta. Com o movimento, esta partícula gerará ondas sonoras que variarão de intensidade dependendo da velocidade do movimento. Este fenômeno é conhecido como efeito eletroacústico. Estas ondas são registradas por um terceiro eletrodo que a converte em sinal elétrico e o potencial Zeta pode ser obtido pelo tratamento dos dados recebidos [384].

aquosas de alumina, de alíquotas de soluções desses compostos químicos em diferentes valores de pH. A seguir, os sistemas foram mantidos em agitação mecânica em misturador de bancada com uso da hélice dispersante mostrada na Figura 4.1, por 5 minutos em rotação variando entre 500 e 1000 rpm. Posteriormente, foi realizada a inspeção visual, onde foi verificado se houve a formação de espuma ou não. Tais resultados são qualitativos, no entanto, auxiliam na definição da concentração de aditivo que favorece a obtenção de bolhas estáveis.

4.3.4 Ângulo de contato

Como discutido na seção 2.2.2.3, pode-se prever a capacidade de uma partícula cerâmica em adsorver na interface líquido-gás por meio da aferição de seu ângulo de contato. Essa medida fornece uma ideia do quão hidrofóbica a partícula será. Diferentes técnicas de aferição dessa propriedade foram propostas na literatura, inclusive, técnicas especiais foram desenvolvidas para medida do ângulo de contato de uma única partícula adsorvida na interface líquido-gás [87,93,117,305–307].

A discussão sobre a melhor maneira de aferir o ângulo de contato de partículas adsorvidas na interface de bolhas permanece [308]. No entanto, por meio de algumas das técnicas existentes tem se obtido valores de θ que estão associados à maior ou menor energia de adsorção de partículas na interface de bolhas. Entre essas técnicas, a gota séssil é a mais utilizada pelos diversos autores que investigaram a produção de espumas estabilizadas com partículas [304,305,307]. Esta é uma técnica simples, bem estabelecida e de baixo custo que consiste na medida do ângulo de contato de uma gota do líquido logo após a deposição dela na superfície sólida, devidamente limpa. Neste trabalho, essa técnica foi utilizada para aferir o ângulo de contato de soluções de aminoácidos em diferentes pH.

Foram produzidas soluções de aminoácidos com concentração de 0,15 mol.L⁻¹ (valores próximos à máxima solubilidade dos aminoácidos selecionados para este trabalho). O pH dessas soluções foi ajustado para valores ácidos, neutros e básicos com soluções de HCl ou NaOH em concentração 1 mol.L⁻¹. Desta forma, os aminoácidos foram testados como cátions, zwitterions e ânions.

Plaquetas de alumina policristalina sinterizada e polida ($\rho = 3,96 \text{ g.cm}^{-3}$) foram utilizadas como superfícies de medida. Antes da aferição, as aluminas foram submetidas a um procedimento de limpeza onde permaneceram submersas em solução piranha (2 partes em volume de H_2SO_4 e 1 parte em volume de H_2O_2) a 60°C , por 4 horas. A seguir, as plaquetas foram enxaguadas com água destilada em abundância, sendo depois imersas em água destilada em fervura por 1 hora. Finalmente, as aluminas foram novamente enxaguadas com água destilada e depois armazenadas em um dessecador até o momento da medida.

Os ângulos de contato foram medidos em um goniômetro 260-F4 (ramé-hart Instrument co., Succasunna, Estados Unidos da América). As medidas foram realizadas em ambiente climatizado a 25°C e 60% de umidade relativa, e as imagens da gota em contato com a base de alumina foram analisadas no software DROImage Advanced (ramé-hart Instrument co., Succasunna, Estados Unidos da América). Inicialmente, aferiu-se os ângulos de contato de gotas de água deionizada sobre uma superfície conhecida, para ajustes dos parâmetros da câmera, bem como adequação da altura e posição do suporte da amostra. Em seguida, realizaram-se as medidas com as soluções dos aminoácidos Glicina, L-valina, L-leucina, L-isoleucina e com ácido propanoico nas concentrações descritas, anteriormente. Para cada solução, aferiu-se o ângulo de contato de três gotas em diferentes regiões da superfície de alumina, tanto na extremidade direita quanto a esquerda, e os valores reportados são a média desses valores, juntamente com o desvio padrão associado

4.3.5 Tempo de vida da espuma fresca

Espumas estabilizadas com partículas sólidas são denominadas ultraestáveis se os mecanismos de envelhecimento atuarem de maneira muito lenta ou forem completamente interrompidos. Como apresentado na seção 3.3, não somente a concentração da molécula orgânica será importante nesse processo. A concentração de sólidos em suspensão também atuará, conferindo ao sistema a estabilidade a longo prazo. Existem diferentes técnicas que permitem acompanhar o envelhecimento de espumas líquidas, sendo elas utilizadas principalmente em sistemas sem partículas sólidas [58]. Pode-se

acompanhar o envelhecimento de espumas por meio da transmissão de luz através de uma coluna deste material, por meio da evolução da microestrutura em função do tempo, pela variação da altura ou pela condutividade elétrica do meio em diferentes posições. A presença de partículas sólidas dispersas na espuma líquida limita o uso das duas primeiras técnicas citadas, pois o espalhamento de feixes de luz pelas partículas faz com que as informações obtidas sejam imprecisas.

Considerando a possibilidade de caracterização do tempo de vida de espumas líquidas contendo partículas sólidas em sua estrutura, encontra-se em desenvolvimento pelo grupo de pesquisa do qual participa o presente autor um equipamento de baixo custo, baseado na plataforma de código aberto Arduino, para avaliação da estabilidade desses sistemas. Tal dispositivo, representado na Figura 4.3, é composto por três sensores de umidade (eletrodos que aferem a condutividade de sistemas contendo água) conectados a uma placa de controle baseada em Arduino (Blackboard UNO R3, Robocore, Santana de Parnaíba, Brasil).

Cada sensor foi posicionado em uma altura diferente de um cilindro polimérico com aproximadamente 200 mL de espuma. A umidade local foi monitorada em intervalos de tempo definidos em três regiões da espuma: base, meio e topo. Assim, pode-se acompanhar o envelhecimento desses sistemas, uma vez que a drenagem favorece a redução da resistividade na base da coluna da espuma devido à maior presença de líquido nesta região. O índice de estabilidade (SI) da espuma na região de um eletrodo foi calculado pela razão entre o valor de S aferido pelo sensor num instante $t=i$ e o valor lido no início das medidas, $S(t=0)$, conforme a equação 4.3. Para os sensores utilizados, S variou entre 1 e 100. Quanto maior SI , mais seco o sistema era.

$$SI = \frac{S_{(t=i)}}{S_{(t=0)}} \quad (4.3)$$

Pela equação anterior, se $SI > 1$, tem-se o indicativo de uma menor concentração de líquido na região do eletrodo considerado, indicando a secagem da região. Por outro lado, se $SI < 1$, tem-se o indicativo da drenagem (se ocorrer

no eletrodo da base) ou do fluxo capilar do líquido devido a gradientes de concentração, caso ocorra nos eletrodos do meio e do topo. Esse último fenômeno também é um indicativo da secagem da espuma. Neste trabalho, as medidas foram realizadas por até 100 horas.

Os primeiros resultados, apresentados por Pereira [217], sugerem que outros mecanismos de envelhecimento podem ocorrer em espumas estabilizadas com partículas sólidas. Esse sistema foi utilizado para caracterização das mudanças que as espumas preparadas podem sofrer com o decorrer do tempo.

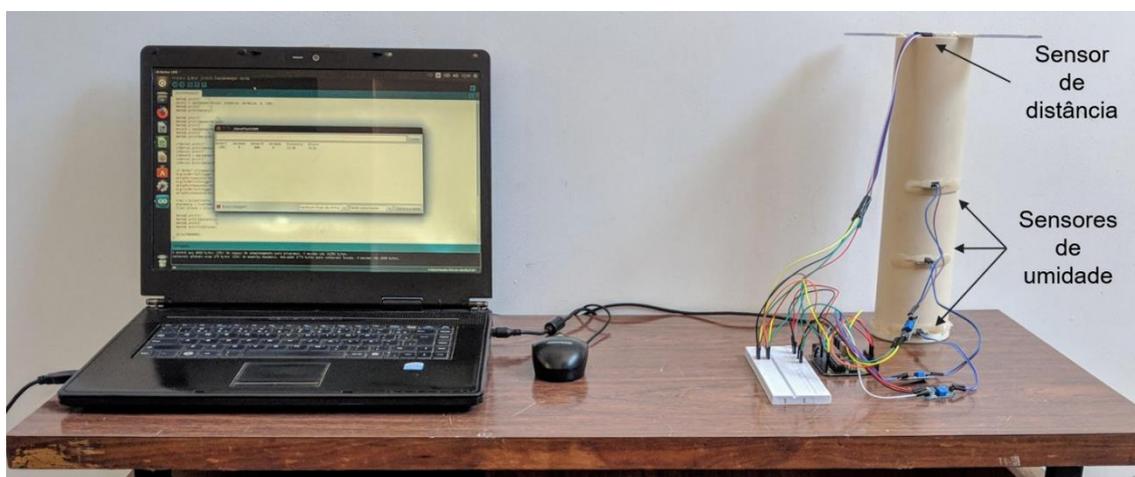


Figura 4.3 - Fotografia do sistema de medida baseado em Arduino, em desenvolvimento para avaliar o envelhecimento de espumas.

4.3.6 Cinética de solidificação

Após preparo da espuma líquida e sua moldagem, é desejável que a solidificação ocorra rapidamente, mesmo que o sistema seja ultraestável, por razões práticas. A cinética de solidificação dos sistemas estudados foi caracterizada por meio da evolução da velocidade de ondas ultrassônicas que atravessam o meio. Esses pulsos são recebidos na outra extremidade por um sensor. Quanto maior a velocidade das ondas recebidas, maior será a percolação das partículas naquele meio, que servirão como meio de propagação mais eficaz para essas excitações. Esse efeito indicará a solidificação progressiva do sistema [309,310].

Utilizou-se o equipamento IP-8 (UltraTest, Achim, Alemanha) a 25°C. Alíquotas das suspensões ou espumas foram transferidas para moldes de silicone (50 mm de diâmetro e 50 mm de altura), onde estavam posicionados em lados opostos o emissor e o receptor de pulsos ultrassônicos, distanciados em 40 mm. As medidas foram realizadas em função do tempo até que ocorresse a completa solidificação dos meios caracterizados.

4.3.7 Difração de raios X qualitativa e análise quantitativa de Rietveld

A caracterização mineralógica de amostras selecionadas foi realizada por meio da difração de raios X de amostras moídas e com granulometria inferior a 45 µm. Os ensaios foram realizados em um equipamento D8 Focus (Bruker, Karlsruhe, Alemanha), utilizando a radiação K α do cobre, varredura de 0,02°.

A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada a partir de difratogramas gerados em decorrência da aplicação da Lei de Bragg [311], e os resultados obtidos foram comparados com aqueles disponíveis na base de dados mais recente do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), sendo realizada a identificação das fases com apoio do software EVA (Diffrac.Suite, Bruker, 2009).

Análises quantitativas foram realizadas pelo método de refinamento de Rietveld. No início identificou-se qualitativamente as fases presentes para, a seguir, realizar-se a análise quantitativa com apoio do software TOPAS (Difrac.Suite, Bruker, 2009). Arquivos com informações cristalográficas (*crystallographic information file, cif*) correspondentes às fases identificadas qualitativamente foram utilizados como referências para a análise quantitativa. As análises foram realizadas garantindo índices de ajuste *Goodness of Fit* (GOF) e *Weighted Profile R-factor* (RWP) inferiores a 1,6 e 16%, respectivamente.

4.3.8 Análise térmica

Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a mudança de massa em função da temperatura (TG) de amostras selecionadas foram obtidas com o analisador térmico STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Alemanha). A análise foi conduzida na faixa compreendida entre a temperatura ambiente e 1000 °C em taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foram utilizados cadinhos de alta alumina,

padrão de referência de alumina alfa, forno de carvão de silício e atmosfera controlada, com composição 80 % N₂ e 20 % O₂, sob fluxo de gás contínuo em 50 mL.min⁻¹.

4.3.9 Porosidade

A porosidade total dos corpos de provas a verde ou após queima foi aferida após medidas de dimensões [diâmetro (D), altura (H)] e massa (m) dos cilindros com aproximadamente 50 mm de altura e 50 mm de diâmetro. A densidade volumétrica dos corpos de provas, ρ_{exp} , foi então calculada de acordo com a equação 4.4. Em seguida, a densidade da mistura de sólidos nos corpos a verde, ρ_{mix} , da fração sólida foi estimada para corpos a verde de acordo com a equação 4.5, onde a razão entre a massa (m_{mix}) e o volume (V_{mix}) da mistura foi calculada levando em consideração as massas e densidades das n matérias-primas sólidas e inorgânicas utilizadas nas composições. Para os corpos queimados, aferiu-se a densidade verdadeira (ρ_{th}), de porções moídas por meio da picnometria de He em um equipamento AccuPyc 1330 (Micromeritics, Atlanta, Estados Unidos da América). Por fim, a porosidade total dos corpos foi calculada com a equação 4.6.

$$\rho_{exp} = \frac{m}{0,25\pi D^2 H} \quad (4.4)$$

$$\rho_{mix} = \frac{m_{mix}}{V_{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (4.5)$$

$$P_{total} = 100 \left(1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{mix}} \right) \text{ ou } P_{total} = 100 \left(1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \right) \quad (4.6)$$

4.3.10 Distribuição de tamanho de poros por análise de imagens

A distribuição de tamanho dos poros presentes nos corpos de provas queimados a 1600°C por 5 horas foi aferida por meio da análise de imagens da microestrutura. Corpos de provas foram devidamente preparados para esse fim por meio do acabamento superficial com retífica, que revelou a microestrutura

porosa. A seguir, a região a ser observada foi revelada com tinta azul atóxica (tinta azul para carimbo Tincar, Radex, São Paulo, Brasil) para que a identificação dos poros fosse facilitada. A análise da microestrutura foi efetuada em um estereomicroscópio Stemi 2000-C acoplado à câmera AxioCam ERc 5S (ambos da Zeiss, Oberkochen, Alemanha). Após aquisição das imagens, foi realizada a medida manual dos poros com apoio do software Digimizer (versão 4.6.1, MedCalc Software, Estados Unidos da América). Curvas de distribuição de tamanho de poros discretas e acumuladas foram plotadas e interpretadas.

4.3.11 Variação dimensional após queima

As mudanças nas dimensões dos corpos de provas após tratamentos térmicos foram avaliadas por meio de cálculos da variação linear dimensional (*VLD*), dada em porcentagem. Para a avaliação, cinco corpos de provas de cada composição, de formato cilíndrico com 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura, foram caracterizados. O diâmetro da base dos corpos a verde e após queima, \varnothing_V e \varnothing_Q , respectivamente, foram medidos com paquímetro e a variação, calculada de acordo com a fórmula:

$$VLD = 100 \left(1 - \frac{\varnothing_Q}{\varnothing_V} \right) \quad (4.7).$$

4.3.12 Resistência mecânica

Considera-se que os materiais isolantes desenvolvidos neste estudo terão funções estruturais. Portanto, devem apresentar um valor mínimo de resistência mecânica que permita que sejam manipulados a verde e, após queima, suficientes para a devida aplicação. Por isso, foi medida a resistência mecânica à compressão (σ_{comp}) de cilindros de dimensão 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% [312]. A resistência mecânica de corpos de provas a verde foi avaliada em uma máquina de ensaios universal MTS 810 (MTS, Eden Prairie, Estados Unidos da América), com célula de cargas de 50 kN. Corpos de provas queimados foram caracterizados na máquina EMIC 23-600 (EMIC, São José dos Pinhais, Brasil) com célula de carga de 600 kN. Em

ambos os equipamentos, a geometria de corpos de provas foi mantida e os ensaios foram controlados pela taxa de deslocamento do atuador, ajustada em $1,3 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A força máxima registrada antes do início da falha, F_{max} , foi registrada e utilizada no cálculo da tensão de ruptura em compressão por meio da equação:

$$\sigma_{comp} = \frac{F_{max}}{A} \quad (4.8)$$

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

4.3.13 Módulo elástico a quente

As transformações microestruturais sofridas pelas amostras de cerâmicas macroporosas durante a queima foram acompanhadas por meio de medidas de módulo elástico *in situ*. As medidas foram realizadas por meio da técnica de ressonância de barras, de acordo com a norma ASTM C1875 [313]. Para tanto, foram utilizados corpos amostrais prismáticos com base quadrada, de dimensão aproximada de $150 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$. Os ensaios foram realizados com o equipamento ScanElastic 02, representado na Figura 4.4 (ATCP Engenharia Física, Ribeirão Preto, Brasil), acoplado a um forno com temperatura máxima de operação de $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.

O equipamento gerou vibrações mecânicas em uma posição do corpo de provas, em frequências variando entre 1000 Hz e 10000 Hz . No outro lado do corpo amostral, um sensor piezoelétrico registrou as vibrações produzidas pelo material nos modos torção e flexão. Os dados de intensidade de onda gerada foram tratados e forneceram valores pontuais do módulo de Young do material em análise. As curvas de aquecimento e resfriamento foram realizadas à taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e a temperatura máxima foi de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

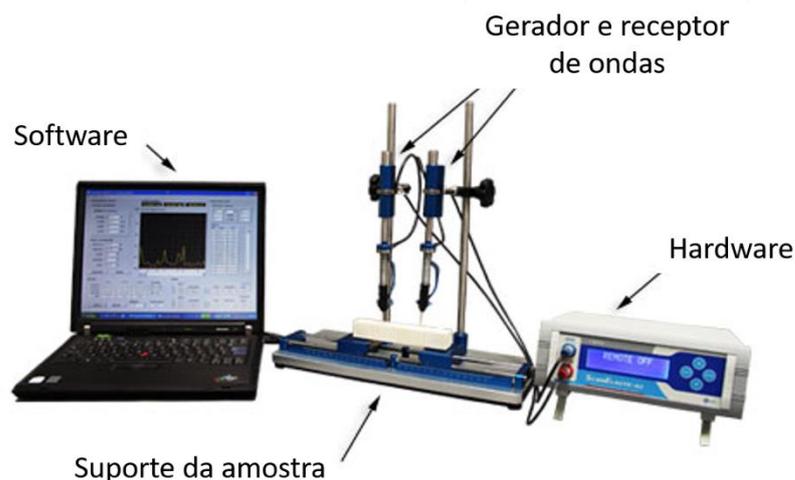


Figura 4.4 - Ilustração do equipamento ScanElastic 02 em sua configuração para temperatura ambiente. Para medidas em elevadas temperaturas, o suporte de amostra, o gerador e o receptor de ondas são preparados com materiais refratários e posicionados em um forno que atinge 1450°C.

4.3.14 Condutividade térmica

A condutividade térmica das amostras foi avaliada em função da temperatura, por meio da técnica do fio quente paralelo. Nessa técnica é medido o incremento de temperatura gerado em uma região conhecida do material, devido à emissão de calor controlado por uma fonte linear a uma distância fixa da região de medida. Essa técnica fornece medida absoluta de condutividade térmica e permite medidas pontuais, uma vez que é possível gerar gradientes térmicos pequenos. Adicionalmente, pode-se aferir a condutividade térmica da temperatura ambiente até 1200°C. Além disso, por esta técnica são avaliados volumes mais representativos dos materiais refratários.

Os ensaios foram realizados no equipamento TCT426 (Netzsch, Selb, Alemanha), cuja temperatura máxima de aferição é de 1200°C. Para essas medidas, corpos de provas em forma de blocos com dimensão aproximada de 230 mm x 114 mm x 64 mm foram preparados e previamente queimados a 1600°C por 5 horas. Para cada medida, três blocos foram necessários. Após queima, ambas as faces dos corpos de provas foram retificadas. Em uma das faces de um tijolo foram produzidos entalhes passantes, de 0,60 mm de profundidade cada, para acomodarem os fios de platina. Na face superior de um

desses tijolos foi realizado entalhe de 0,60 mm de profundidade, para acomodar o termopar de referência.

A montagem de um sistema de medida é ilustrada na Figura 4.5. No tijolo 1, dois fios de platina foram posicionados. O primeiro fez parte do circuito de aquecimento, sendo considerado uma fonte ideal e linear de calor ou fio quente. Já o segundo fio registrou a temperatura, fazendo parte do circuito de medida juntamente com o termopar acoplado na face oposta do tijolo 2. Assim, a medida do gradiente de temperatura foi obtida por meio da diferença entre T_1 e T_2 . Esse gradiente é função do fluxo de calor, tensão aplicada ao fio quente e corrente dissipada por este, distância radial à fonte de calor, tempo decorrido e condutividade térmica do material. A condutividade térmica foi obtida por meio do software do equipamento, que registrou o gradiente térmico e, utilizando também dados da amostra (massa, dimensões e calor específico), alimentou a função que resultou no valor dessa propriedade.

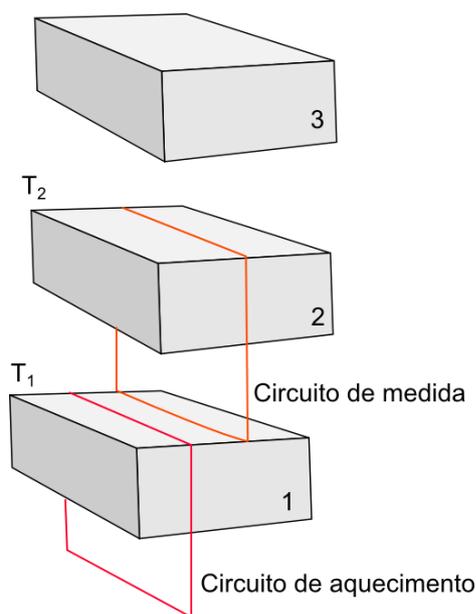


Figura 4.5 - Esquema de montagem de um sistema para medidas de condutividade térmica pela técnica do fio quente paralelo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Interação de aminoácidos com alumina e produção de espumas ultraestáveis

Como discutido na seção 3.4, aminoácidos apresentam propriedades interessantes, como a presença de cargas fixas em sua estrutura, independentemente do pH. Considerando o sistema alumina-aminoácido em meio aquoso e diferentes pH, é provável que esse tipo de molécula possa adsorver na superfície das partículas do óxido devido ao caráter anfifílico. Assim, da interação resultante, espera-se que a cadeia lateral da molécula orgânica fique exposta ao meio aquoso, atribuindo à região de adsorção menor afinidade a moléculas polares, como água, caso essa cadeia apresente baixa densidade de cargas. Logo, pode-se atribuir hidrofobicidade parcial às partículas de alumina, condicionada às regiões de interação da superfície com a molécula orgânica em questão. Tais moléculas podem então adsorver irreversivelmente na interface líquido-gás originada pela criação de bolhas, estabilizando-as e originando uma espuma ultraestável. A interação de aminoácidos com TiO_2 foi avaliada por Celani *et al.* [314], que obtiveram espumas estabilizadas com este óxido nas condições avaliadas no estudo.

Para verificar a hipótese apresentada anteriormente, a interação entre aminoácidos selecionados e alumina em diferentes pH foi investigada neste estudo por meio de simulações quânticas e medidas experimentais. Tais sistemas podem favorecer a produção de materiais cerâmicos macroporosos multifásicos para isolamento térmico, cuja microestrutura é projetada para minimizar os fenômenos de transporte responsáveis pela perda de energia térmica em processos que ocorrem em elevadas temperaturas. No entanto, a produção de espumas com as características apontadas também pode beneficiar outros setores de aplicação, como elementos estruturais leves, suportes para tecidos biológicos e catalisadores.

5.1.1 Cálculos mecânico-quânticos: aminoácidos

Cálculos mecânico-quânticos de aminoácidos e o ácido carboxílico selecionados (apresentados na Tabela 5.1) foram realizados com o intuito de se estudar as propriedades das moléculas nas diferentes faixas de pH. Para tanto, o momento de dipolo elétrico, expresso em Debye (D), a distribuição de cargas parciais e a densidade eletrônica das moléculas nas condições neutras ou na forma aniônica, catiônica e zwitteriônica foram simuladas. Tais resultados permitem avaliar a existência de cabeça polar e cauda apolar nas moléculas selecionadas, o que é imprescindível para a obtenção de espumas estabilizadas com partículas.

Tabela 5.1 - Estruturas moleculares dos aminoácidos e ácido carboxílico simulados

Molécula	Ânion	Zwitterion	Cátion
Glicina			
Valina			
Isoleucina			
Leucina			
Ácido propanoico			

O momento de dipolo elétrico é um indicador da polaridade das moléculas, pois estima a separação de cargas opostas presentes na estrutura. Como apresentado na Figura 5.1, moléculas neutras de ácido propanoico e de aminoácidos cujo tamanho de molécula é pequeno (glicina e valina) têm momentos de dipolo elétrico pequenos e próximos entre si, ao ponto que isoleucina e leucina, mesmo em condição neutra, apresentam maior polaridade.

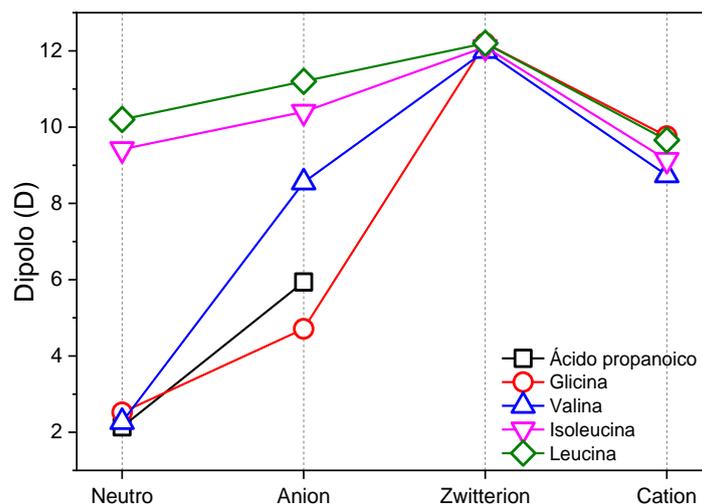


Figura 5.1 - Momento de dipolo elétrico calculado para moléculas neutras, ânions, cátions e zwitterions.

Como esperado, moléculas que apresentam cargas, quer seja na carboxila, na amina ou em ambos os grupos funcionais, são mais polares. No caso dos ânions, o momento de dipolo se mostrou proporcional ao tamanho da molécula de aminoácido, o que pode estar associado à maior concentração de carga negativa na carboxila seguida da redução da carga parcial na amina e na cauda do aminoácido. Em todos os casos, moléculas zwitteriônicas se mostraram as mais polares devido à formação de cargas positiva e negativa na amina e na carboxila, respectivamente. Por fim, uma redução de momento de dipolo elétrico foi verificada para estruturas catiônicas, novamente devido à formação de menos carga parcial negativa.

Ao associar os resultados anteriores às cargas parciais obtidas nos aminoácidos neutros, aniônicos, zwitteriônicos e catiônicos, pode-se observar a maior concentração de cargas especialmente na região dos grupos funcionais amina e carboxila. Tais resultados, ilustrados na Figura 5.2, indicam que, independentemente do pH, aminoácidos apresentarão uma pequena região da molécula com a maior concentração de carga, definida como cabeça polar. Tal estrutura também é prevista nas moléculas neutras e, como consequência, ocorrerá a formação de uma cauda apolar, que não será completamente isenta de cargas. De fato, uma distribuição de cargas na cauda das moléculas ocorrerá, sendo mais expressiva para zwitterions e cátions [Figura 5.2 (c) e (d), respectivamente]. Nos ânions [Figura 5.2 (b)], a densidade de cargas negativas

se posiciona também na amina, reforçando o caráter hidrofóbico da cauda, que apresenta pequena carga parcial em todos os aminoácidos com exceção da glicina. Ainda nas curvas da Figura 5.2, é verificada pequena variação dos valores de carga parcial concentrada na cauda das moléculas. Tal carga deve se distribuir entre os átomos que constituem a estrutura aqui discutida. Logo, quanto maior for a cauda, maior será o caráter hidrofóbico dessa região da molécula.

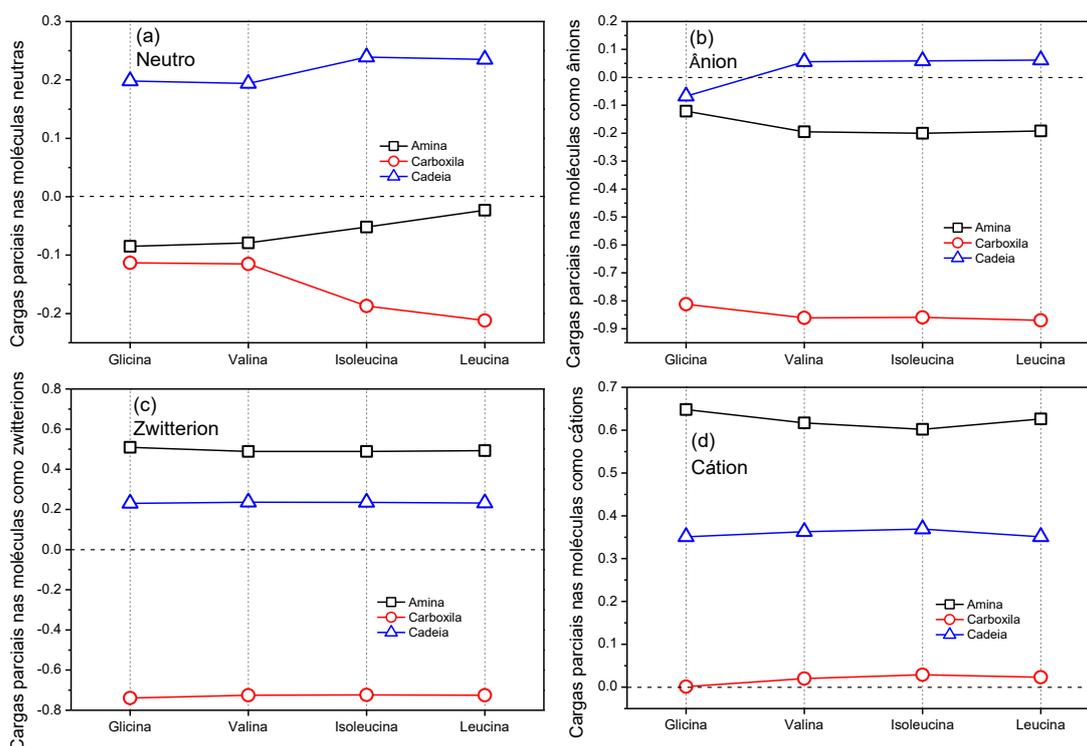


Figura 5.2 - Cargas parciais nos aminoácidos em estruturas neutras ou como cátions, ânions ou zwitterions.

Considerando a isoleucina e leucina, em que a diferença molecular se dá somente pela posição do radical metila, esse radical também terá efeito na carga parcial dos grupos funcionais e da cauda, especialmente no cátion. Mesmo assim, os valores de carga para estas moléculas permanecem próximos aos demais. A relação entre tamanho da cauda e hidrofobicidade, para os aminoácidos avaliados neste estudo, é consistente com as tendências apontadas em diferentes escalas de hidrofobicidade para essas moléculas, estimadas por meio de cálculos termodinâmicos da energia livre associada à

transferência das estruturas de um meio polar para um meio apolar [315–317]. Logo, pode-se indicar uma escala de hidrofobicidade da cauda, em ordem decrescente, para cátions, ânions e zwitteríons: leucina > isoleucina > valina > glicina. Valores das cargas parciais com os dipolos e mapas de densidade eletrônica das moléculas avaliadas são apresentadas no Apêndice B e Apêndice C, respectivamente.

5.1.2 Cálculos mecânico-quânticos: alfa alumina

Para a efetiva adsorção das moléculas orgânicas estudadas na superfície da alumina é importante que ambas as unidades envolvidas apresentem cargas que permitam a interação. Na seção anterior foi verificado que as moléculas avaliadas apresentam concentração de cargas positivas e negativas em regiões bem definidas. Nesta seção, o estudo da densidade eletrônica do plano cristalográfico (0001) do coríndon é apresentado para identificar a existência de sítios superficiais com cargas positivas e negativas, candidatos a interagir com as moléculas e resultando na adsorção dessas. A identificação de tais sítios reforça a hipótese de que a adsorção das moléculas anfífilicas se dará pela região com maior densidade de cargas, o que levará à exposição da cauda apolar para o meio, resultando na hidrofobização parcial da partícula sólida.

Após a avaliação da convergência e definição dos parâmetros mais adequados para as simulações do cristal de alfa alumina, cujos resultados estão no Apêndice A, algumas características do plano (0001) foram estudadas. Primeiramente, o caráter das ligações químicas do cristal foi avaliado por meio da diferença de densidade eletrônica dada pela variação dessa propriedade quando são comparadas a densidade eletrônica calculada para o modelo e a de um sistema cujos átomos ocupam as mesmas posições do modelo, mas não interagem entre si. A unidade de repetição do cristal vista pelo plano (0001) é apresentada na Figura 5.3(a). Sobre essa célula também são plotadas as isosuperfícies que representem a diferença de densidade eletrônica ($\Delta\rho$) variando de -0,01 a +0,01 [Figura 5.3(b-f)], onde valores negativos representam regiões onde a densidade eletrônica é maior no sistema com átomos que não interagem entre si, e valores positivos representam regiões do cristal estudado cuja densidade eletrônica é maior que aquela do modelo com átomos isolados.

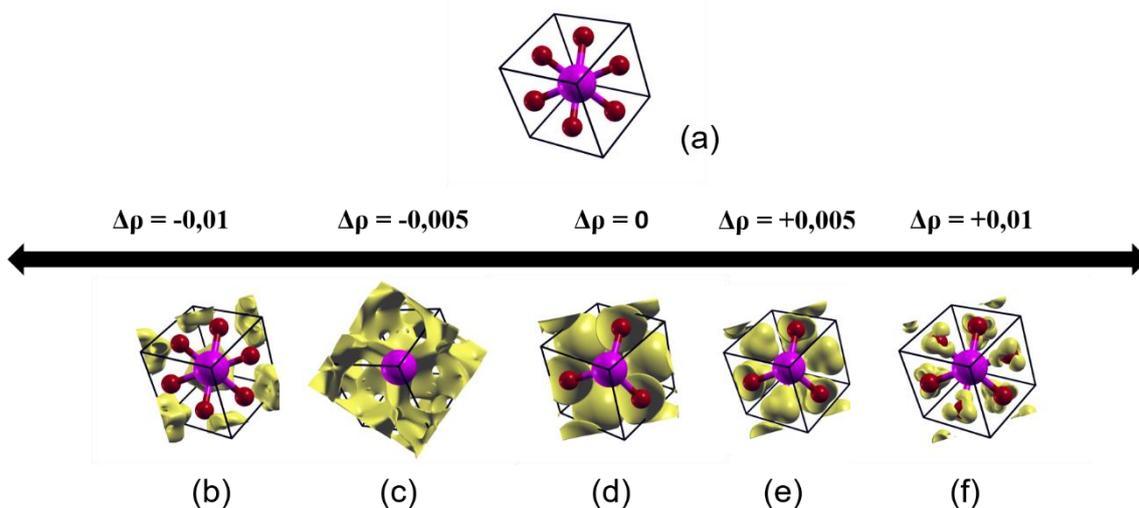


Figura 5.3 – Em (a), visão do plano (0001) do cristal de alfa alumina e de (b) até (f), isosuperfícies representando regiões do cristal com diferença de densidade eletrônica (dadas em elétrons por \AA^3) indicadas na escala. Esferas vermelhas representam átomos de oxigênio as lilases, alumínio.

Quando são analisadas as isosuperfícies geradas para $\Delta\rho = -0,01 \text{ e}^{-\text{\AA}^{-3}}$ até $0 \text{ e}^{-\text{\AA}^{-3}}$ [Figura 5.3(b), (c) e (d), respectivamente], verifica-se que há menor densidade eletrônica quando se aproxima dos sítios ocupados por Al, embora esses elementos não se encontrem completamente isentos da presença de elétrons. Há maior concentração de elétrons ao redor dos átomos de oxigênio, como se vê de $\Delta\rho = 0 \text{ e}^{-\text{\AA}^{-3}}$ até $+0,01 \text{ e}^{-\text{\AA}^{-3}}$ [Figura 5.3 (d) até (f)]. O corte mostrado na Figura 5.4(a) também indica aumento na concentração de elétrons quando se parte dos sítios ocupados por Al em direção aos sítios ocupados por O. Essa figura também mostra que há pequena densidade eletrônica ao redor dos átomos de Al e que há certa direcionalidade dessa densidade voltada aos oxigênios, sugerindo que esse material é coeso por interações primárias, de caráter iônico-covalente.

A densidade eletrônica somente do cristal simulado, vista do plano (0001) para a região de intersecção com os átomos de oxigênio da superfície [Figura 5.4(b)] também indica que a maior densidade eletrônica está ao redor dos oxigênios enquanto o átomo de alumínio tem baixa quantidade de elétrons ao

seu redor. Isso mostra que, na possível interação com as moléculas avaliadas nesse estudo, os oxigênios da superfície atuarão como sítios de carga negativa, atraindo para si regiões da molécula orgânica que apresentam menor densidade de cargas negativas, como a amina dos aminoácidos como zwitteríons e cátions. O inverso acontecerá com os alumínios, que devem interagir com a carboxila do ácido propanoico e dos aminoácidos em todas as ocasiões (ânion, zwitterion e cátion). No entanto, ressalta-se que sítios ocupados por Al não apresentam, na condição avaliada (em vácuo) ausência de elétrons.

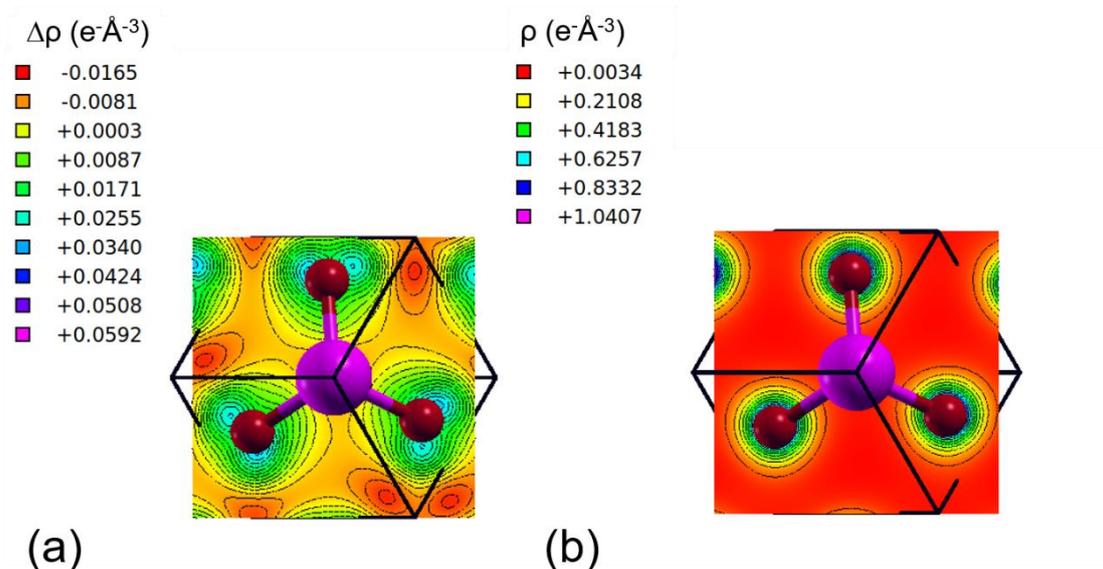


Figura 5.4 - Planos de corte perpendiculares ao plano cristalográfico (0001) da alfa alumina estudada, onde (a) são mostradas isolinhas para diferença na densidade de elétrons quando comparada com os átomos isolados e (b) a densidade eletrônica ao redor dos átomos do plano mostrado. Esferas vermelhas representam átomos de oxigênio as lilases, alumínio.

5.1.3 Interação entre aminoácidos e alumina

Suspensões de alumina A1000SG foram preparadas de acordo com os procedimentos descritos na sessão 4.1.1. Para alguns testes, soluções dos aminoácidos ou de ácido propanoico foram preparadas com água destilada, à concentração de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, que é próxima ao limite de solubilidade dos aminoácidos testados. A seguir, o pH de alíquotas destas suspensões foi

ajustado para valores próximos aos pK listados na Tabela 4.1 por meio de adições de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ou $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, ambos na concentração de 1 mol.L^{-1} .

A relação entre hidrofobicidade e tamanho da molécula de aminoácido apontada nas simulações também foi verificada experimentalmente com a aferição do ângulo de contato com a superfície de alumina policristalina (Figura 5.5). Soluções de leucina e isoleucina apresentaram maior ângulo de contato com alumina em relação à valina e glicina, indicando maior hidrofobicidade atribuída aos aminoácidos maiores. Adicionalmente, em todos os casos, soluções cujo pH era próximo ao $\text{pK}_{\text{Zwitterion}}$ apresentaram maior ângulo de contato em relação às soluções ricas em cátions e ânions.

Se a tendência de variação do ângulo de contato com o pH para cada aminoácido for comparada com os valores de momento de dipolo elétrico, mostrados na Figura 5.1, fica clara a relação entre dipolo e hidrofobicidade, sendo aquele valor útil para prever o comportamento da molécula em contato com superfícies hidrofílicas. Em todos os casos, as soluções de aminoácidos molharam menos a superfície da alumina em relação a água (12°) e ácido propanoico (45°), o que sugere que aquelas moléculas podem favorecer a produção de espumas estabilizadas com alumina, independentemente do pH avaliado, com energia de adsorção das partículas na interface água-ar de valor superior.

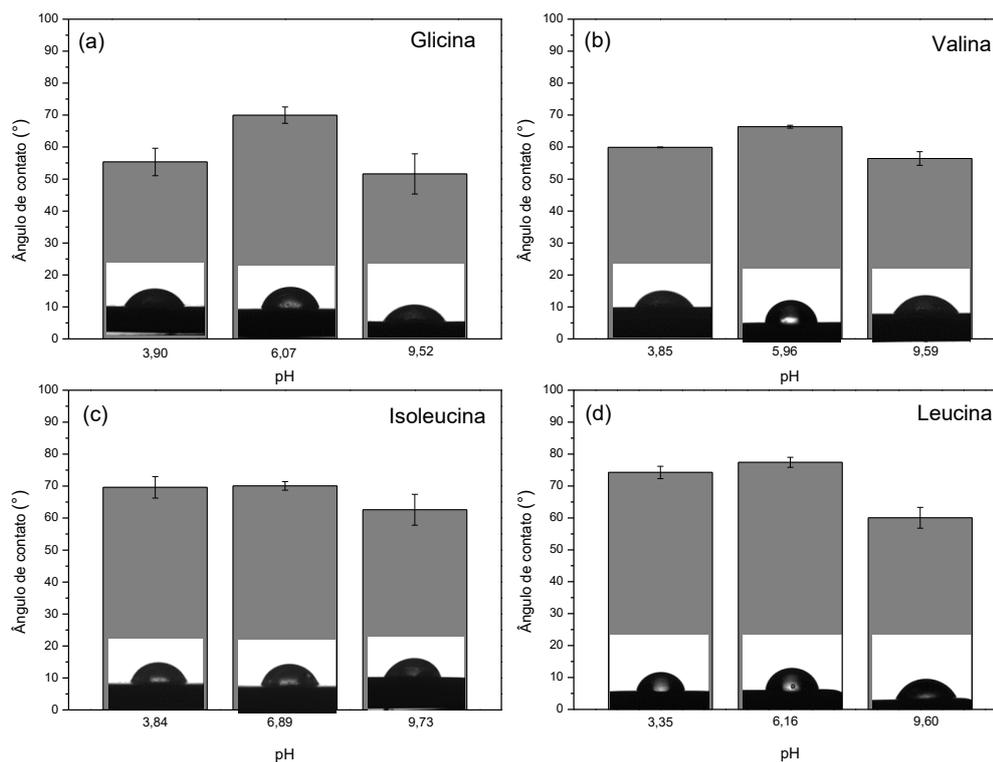


Figura 5.5 - Ângulo de contato de soluções de aminoácidos ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ e diferentes pH) com a superfície limpa de alumina policristalina. Os ângulos de contato de água desmineralizada e do ácido propanoico (em $\text{pH} = 4$) com alumina também foram medidos e indicaram 12° e 45° , respectivamente.

De fato, espumas foram geradas com suspensões de alumina e soluções de aminoácidos em diferentes pH, como visto na Figura 5.6. Esses resultados mostram que espumas foram obtidas com a adição de menores quantidades de aminoácidos maiores (leucina e isoleucina), seguida de valina, ao ponto que o uso de glicina na faixa de concentração observada neste estudo não acarretou a estabilização de bolhas de ar.

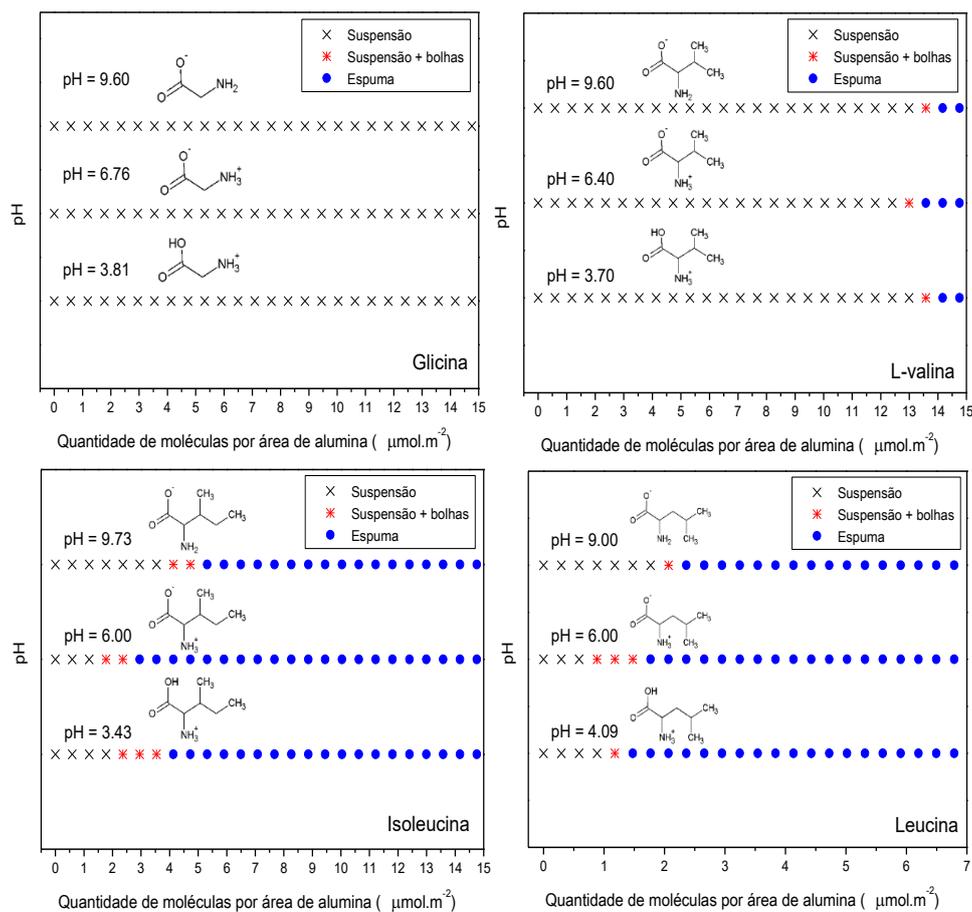


Figura 5.6 - Mapas empíricos de espumabilidade para suspensões de alumina contendo 35 %-vol de sólidos e valores incrementais de soluções de aminoácidos a 0,15 mol.L⁻¹. O pH de cada suspensão é mostrado nas imagens. Quando ácido propanoico foi usado, espumas foram obtidas com 5 μmol do aditivo a cada m² de alumina, em pH próximo a 5.

As quantidades mínimas de leucina e isoleucina necessárias para obtenção de espumas foram próximas àquela observada neste estudo para a produção de sistemas semelhantes com ácido propanoico em pH 5 (próximo a 5 μmol.m⁻², valor também verificado por Gonzenbach *et al.* [57]). Além disso, menores teores de aminoácidos na condição de zwitterion foram necessários para a estabilização de bolhas de ar, o que concorda com as tendências apontadas nas simulações mecânico-quânticas e com as aferições do ângulo de

contato. Além da melhor espumabilidade, outra vantagem do uso aminoácidos na estrutura zwitteriônica é o favorecimento das condições de trabalho próximas a pH neutro, o que reforça sua orientação de acordo com os princípios da Química Verde [187].

A interação da superfície da alumina com moléculas de leucina, isoleucina e ácido propanoico foi avaliada por meio das mudanças de potencial Zeta (Figura 5.7). Em pH 5 e 6, pode-se observar a redução do potencial eletrocinético quando ácido propanoico foi adicionado ao sistema, ao passo que, em pH 12, nenhuma alteração foi verificada nesse caso. Por outro lado, foram observadas modificações do potencial ζ de partículas de alumina quando leucina e isoleucina foram adicionados na suspensão, independentemente do pH observado.

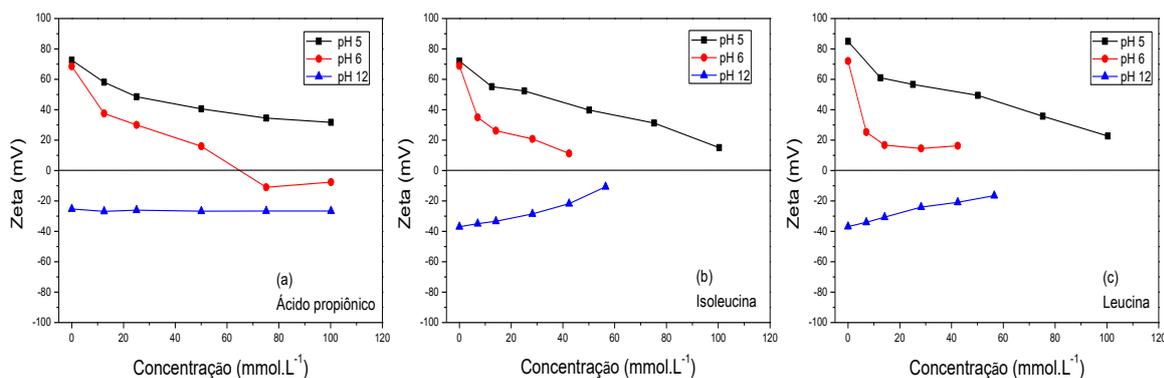


Figura 5.7 - Potencial Zeta de partículas de alumina em função da quantidade de ácido propanoico, isoleucina ou leucina adicionados. O pH foi mantido constante durante os experimentos.

Espumas estabilizadas com partículas são consideradas ultraestáveis devido ao longo período que elas permanecem sem apresentar os mecanismos de envelhecimento conhecidos. A evolução da drenagem foi acompanhada neste estudo por meio de medidas de condutividade elétrica de colunas de espuma, em três diferentes regiões (base, meio e topo da espuma). Os resultados apresentados na Figura 5.8(a) apontam que as espumas produzidas com $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de ácido propanoico sofreram mudanças em sua estrutura devido ao processo de drenagem. De fato, sensores localizados na base e no meio registraram redução do índice de estabilidade, que indicam a maior

presença de líquido na região considerada. Após aproximadamente 15 horas do preparo desta espuma, houve a perda de contato do sensor superior com a espuma. Quando a concentração de ácido propanoico foi duplicada, a espuma apresentou maior tempo de vida, apesar de indicar a drenagem no início da medida. A seguir, registrou-se a secagem de todo o sistema devido à evaporação do líquido presente.

Para a isoleucina [Figura 5.8(c)], um processo semelhante de secagem foi identificado na espuma com menor concentração desse aminoácido. Mesmo com tal processo de envelhecimento, não foi registrada, visualmente, perda significativa de volume da espuma durante o tempo do experimento. Por fim, espumas contendo $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de isoleucina e todas as preparadas com leucina não indicaram a ocorrência de fenômenos de envelhecimento durante as primeiras 100 horas após a produção desses sistemas. Verificou-se que espumas produzidas com alumina parcialmente hidrofobizadas por aminoácidos (isoleucina e leucina) apresentaram-se mais estáveis que aquelas produzidas com ácido propanoico nas condições deste estudo. De toda forma, a presença de partículas sólidas certamente atuou retardando a drenagem das espumas ao aumentar o arraste viscoso, como abordado na seção 2.2.3.1.

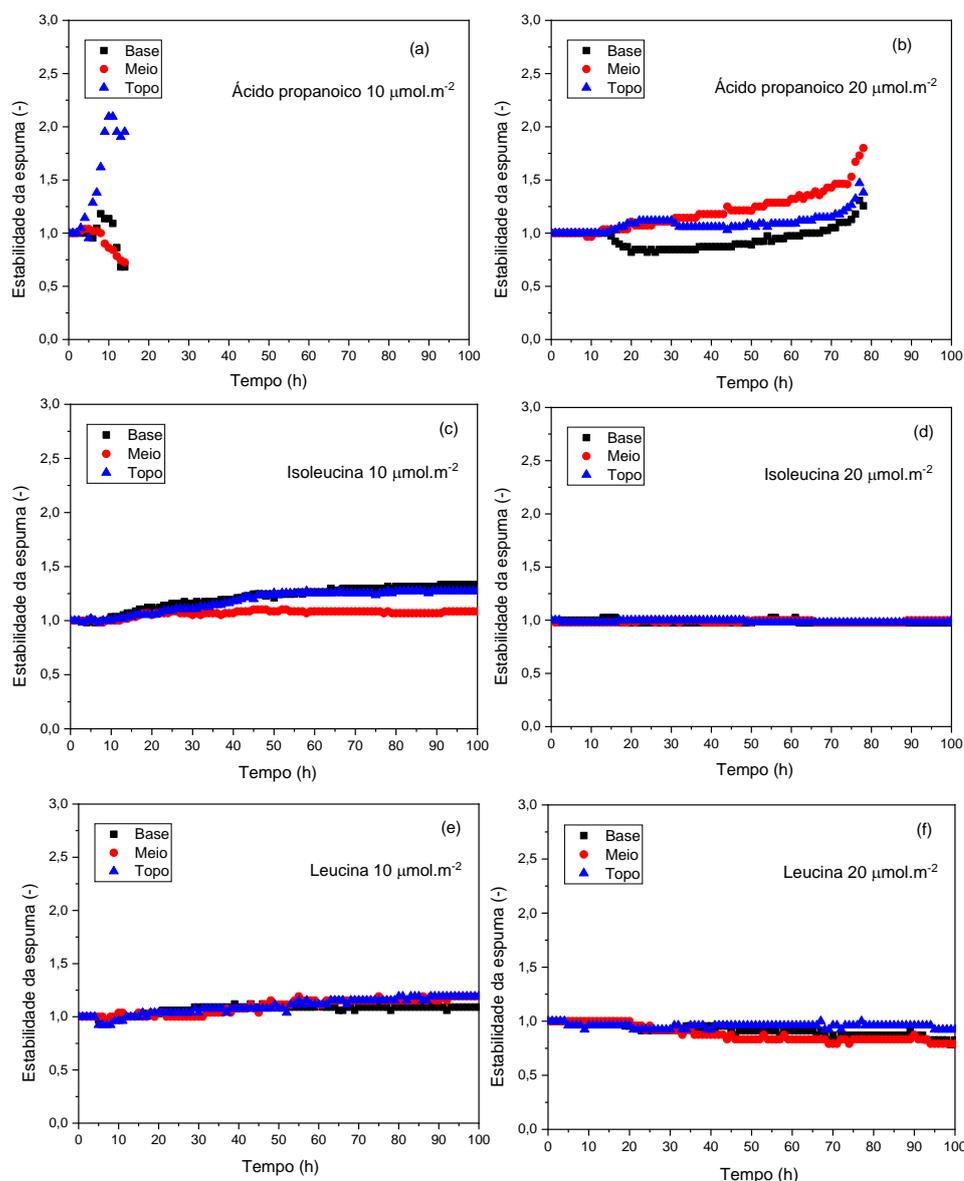


Figura 5.8 - Avaliação da estabilidade a 25°C de espumas contendo ácido propanoico, isoleucina ou leucina a 10 ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$.

5.1.4 Comportamento reológico das espumas

Possivelmente devido ao elevado teor de ar associado à pressão de disjunção gerada entre bolhas, fatores que favorecem a *jamming transition* [47], espumas obtidas com alumina parcialmente hidrofobizadas com isoleucina e leucina podem apresentar elevada tensão de escoamento (veja a Figura 5.9). Tal característica pode favorecer o uso dessas espumas como suprimentos para

manufatura aditiva, tais como as espumas estabilizadas com ácido propanoico, que foram utilizadas com este fim por Muth *et al.* [216] para imprimir amostras com estruturas hierárquicas. Além do comportamento reológico adequado para a impressão de amostras, as espumas estabilizadas com isoleucina e leucina são estáveis em ampla faixa de pH, o que favorece o preparo de composições multifásicas.

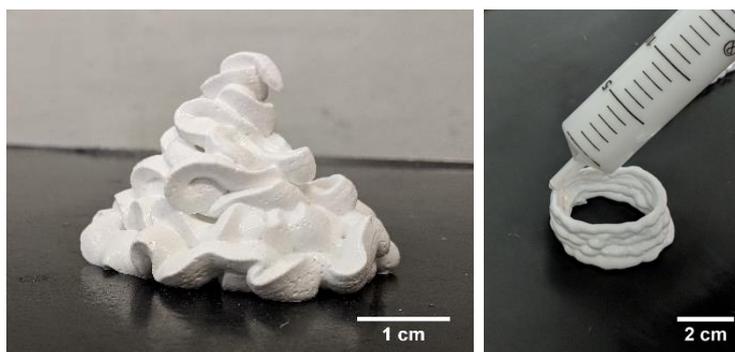


Figura 5.9 - Espumas frescas de alumina preparadas com $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina.

A incorporação de ar e a estabilização de bolhas com partículas cerâmicas acarretou o aumento da viscosidade macroscópica desses sistemas. As curvas de fluxo apresentadas na Figura 5.10 ilustram tal efeito.

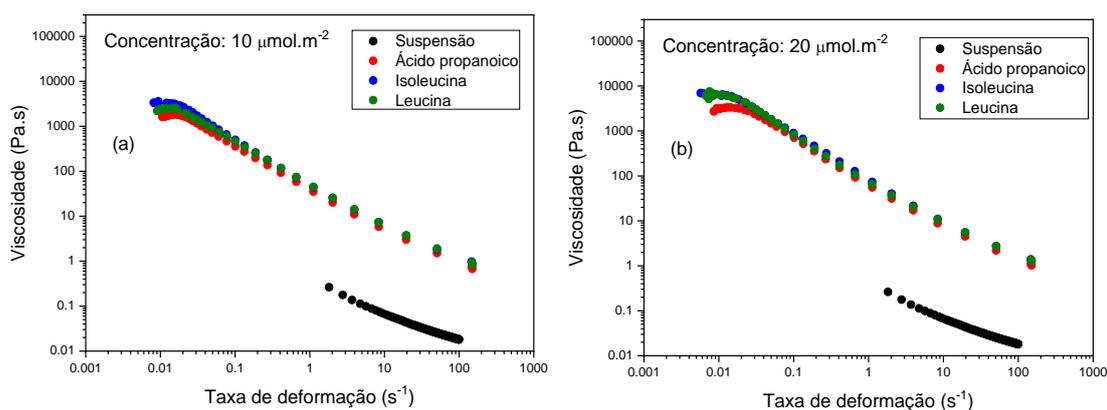


Figura 5.10 - Variação da viscosidade em função da taxa de deformação imposta à suspensão precursora e às espumas frescas preparadas com ácido propanoico, isoleucina e leucina nas concentrações de $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ e $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

Comparada à suspensão precursora, as espumas se apresentaram mais viscosas em toda a faixa de taxa de deformação de cisalhamento aplicada. Embora mais viscosas que a suspensão precursora, quando comparadas entre as demais espumas, poucas diferenças foram identificadas nas viscosidades registradas.

Em baixas taxas de cisalhamento (até aproximadamente $0,02 \text{ s}^{-1}$), as espumas apresentaram viscosidade constante. Tal valor foi limitante entre o comportamento elástico da espuma, observado para baixas tensões e associado à *jamming transition*, e o comportamento viscoso, observado quando a espuma flui. Abaixo de $0,02 \text{ s}^{-1}$, a tensão exercida pelo agente externo é convertida em energia elástica, armazenada na interface entre as bolhas que conseqüentemente se deformam até um limiar onde a *jamming transition* ocorre. Devido às mudanças locais de densidade de bolhas, acima de tal taxa de cisalhamento a espuma flui. Ao fluir, são promovidos rearranjos topológicos em sua estrutura de forma aliviar a tensão imposta pelo agente externo, que traduzem macroscopicamente em um comportamento pseudoplástico, também identificado para a suspensão precursora.

Os comportamentos macroscópicos verificados estão em consonância com os reportados nos trabalhos pioneiros de Cohen-Addad e seus colaboradores, que investigaram o comportamento reológico de espumas líquidas sem partículas [318,319]. Investigações seguem sendo realizadas em relação a espumas contendo partículas sólidas devido à complexidade de tais sistemas, como Pitois e Rouyer apontam [320]. Tal complexidade surge das interações entre partículas distintas e entre partículas e demais fluidos, que podem acarretar diferentes efeitos macroscópicos no comportamento reológico para tais espumas.

O comportamento sólido de espumas líquidas é mais bem avaliado por meio de ensaios oscilatórios que as submetem a deformações cíclicas, bem localizadas e em amplitude controlada para que os módulos de armazenamento elástico (G') e de perda viscosa (G'') sejam aferidos. Ensaios oscilatórios foram utilizados para caracterizar espumas semelhantes às avaliadas neste trabalho com a finalidade de usá-las como suprimentos para a manufatura aditiva de corpos cerâmicos com estruturas hierárquicas, cuja aplicação das linhas se dá por extrusão. Minas *et al.* [215] e Muth *et al.* [216] imprimiram corpos cerâmicos

com espumas cujo módulo de armazenamento (G') se aproximava de 10^5 Pa e tensão de escoamento (condição onde $G' = G''$) próximo a 100 Pa quando submetidas a ensaios oscilatórios controlados por tensão, à frequência de 1 Hz [215] ou 10 rad.s^{-1} ($\sim 1,5915$ Hz) [216]. Ensaio oscilatório também foram realizados para as espumas estudadas nesta tese em condições similares às adotadas por aqueles autores. Os resultados são apresentados na Figura 5.11 e indicam que espumas nas duas concentrações estudadas apresentaram caráter sólido em ampla faixa de tensão, e suas tensões de escoamento foram próximas a 100 Pa. Os resultados também apontam para maior G' para espumas preparadas com $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de surfactante, uma vez que estas espumas deveriam apresentar maior quantidade de ar em seus volumes. Espumas preparadas com leucina e isoleucina apresentaram G' próximo a 10^5 Pa, como indicado nos trabalhos mencionados. Para viabilizar a impressão de linhas estáveis, os autores em discussão utilizaram aditivos orgânicos [215] ou ajustes do pH [216] para gelificar a espuma e assim garantir um maior módulo de armazenamento, o que poderia ser adotado como estratégia para impressão das espumas desenvolvidas neste trabalho.

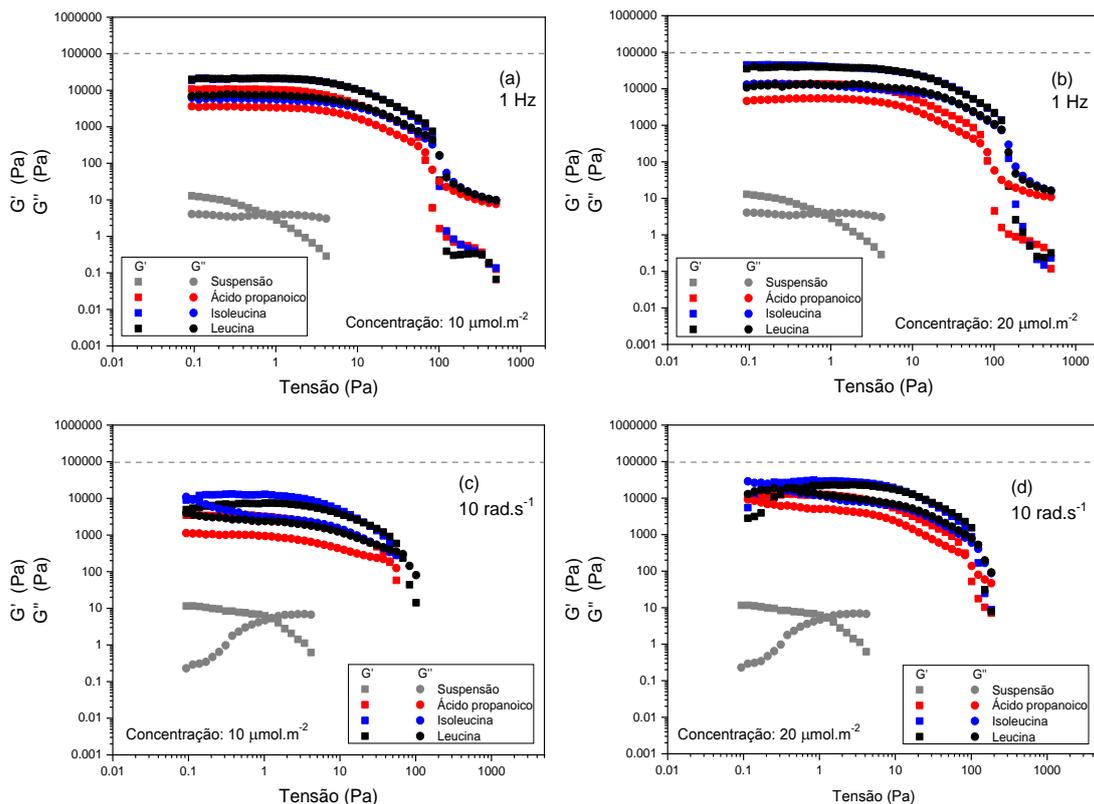


Figura 5.11 - Variação dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em função da tensão para espumas produzidas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina nas concentrações de $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ ou $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$ e submetidas a deformações oscilatórias às frequências de 1 Hz ou 10 rad.s^{-1} .

5.1.5 Propriedades físicas de cerâmicas produzidas com espumas

ultraestáveis

Devido às propriedades reológicas das espumas, a confecção de corpos de provas por moldagem deve ser cuidadosamente realizada para que a espuma se distribua homogeneamente no molde, evitando assim a formação de defeitos no sólido produzido. Corpos de provas cilíndricos, com 40 mm de diâmetro e 40 mm de altura, foram cuidadosamente produzidos, mantidos a 50°C por 48 horas, em seguida secos a 110°C por 24h e queimados a 1600°C por 5h. Os corpos de provas eram muito fracos e bastante leves após a secagem a 110°C , com densidade volumétrica inferior a $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$, como apresentado na Figura 5.12. Como esperado, todos os corpos de provas sofreram densificação após a

queima a 1600°C, embora ainda assim esses foram menos densos que água, inviabilizando a caracterização da porosidade aparente pelas técnicas de imersão em fluidos. Não se observou, no entanto, uma relação clara entre a concentração de moléculas e a densidade aparente obtida. Espumas produzidas com leucina chamaram a atenção por apresentarem densidades volumétricas próximas para as duas concentrações testadas.

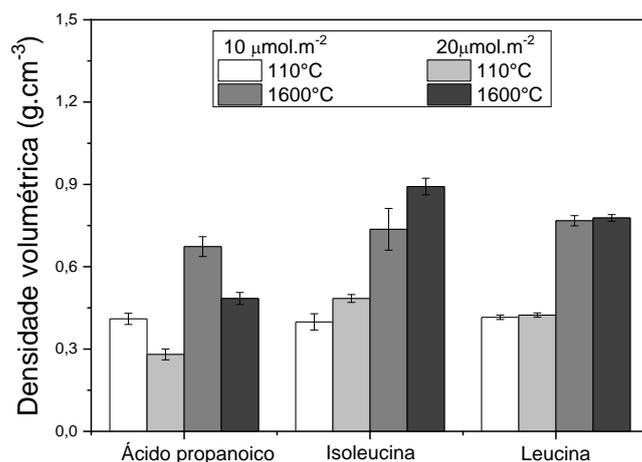


Figura 5.12 - Densidade volumétrica média de espumas preparadas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina nas concentrações de 10 μmol.m⁻² ou 20 μmol.m⁻², após secagem a 110°C por 24h ou queima a 1600°C por 5h.

Com valores tão baixos de densidades volumétricas, a porosidade total das amostras a verde foi superior a 85%, alcançando aproximadamente 93% para a espuma preparada com 20 μmol de ácido propanoico por m² de área superficial de alumina. Tal propriedade, cujos valores são listados na Tabela 5.2, diminuiu após a queima a 1600°C. A extinção de parte dos poros levou à densificação dos corpos de provas e à intensa retração linear, especialmente para corpos de provas preparados com leucina. De forma análoga à densidade volumétrica, espumas preparadas com esse aminoácido indicaram valores próximos de porosidade total nas duas concentrações avaliadas.

Tabela 5.2 - Porosidade total e retração linear de espumas preparadas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina às concentrações de 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$, após secagem a 110°C por 24h ou tratamento térmico a 1600°C por 5h

	Ácido propanoico ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)		Isoleucina ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)		Leucina ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	
	10	20	10	20	10	20
Porosidade total após 110°C/24h (%-vol)	89,5 \pm 0,4	93,0 \pm 0,5	90,1 \pm 0,8	87,8 \pm 0,4	89,6 \pm 0,2	89,4 \pm 0,2
Porosidade total após 1600°C/5h (%-vol)	83,1 \pm 0,9	87,8 \pm 0,6	81,5 \pm 1,9	77,6 \pm 0,8	80,7 \pm 0,5	80,5 \pm 0,3
Retração linear (%)	15,7 \pm 0,3	16,8 \pm 0,5	17,6 \pm 0,1	19,4 \pm 0,6	19,3 \pm 0,6	19,4 \pm 0,7

Além de diferentes porosidades totais registradas em amostras sólidas derivadas das diferentes espumas avaliadas, o tipo de molécula e sua concentração também resultaram em microestruturas com poros de diferentes tamanhos médios. Nas imagens de microscopia ótica apresentadas na Figura 5.13 é possível observar a grande redução do tamanho médio de poros quando o dobro de moléculas de isoleucina e leucina foram utilizados nas espumas, enquanto aqueles corpos produzidos com ácido propanoico não indicaram tal redução.

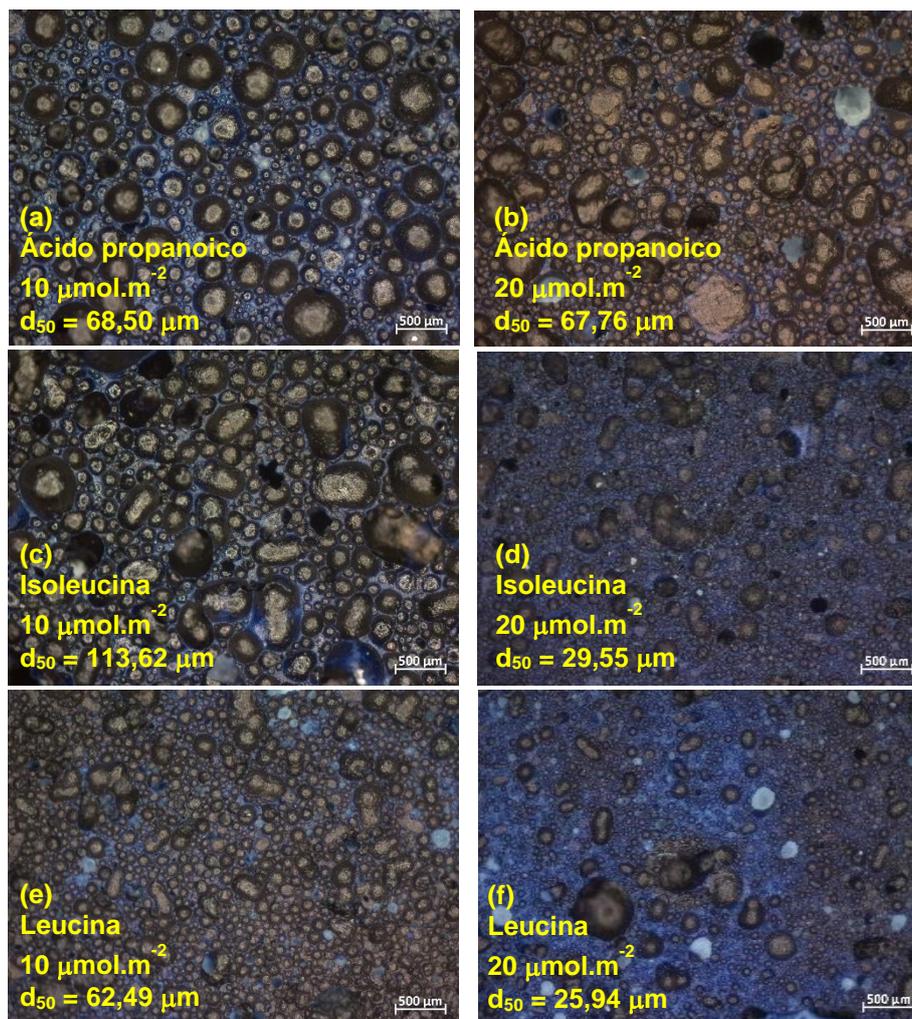


Figura 5.13 - Microestruturas das cerâmicas macroporosas preparadas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina nas concentrações de $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ ou $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$, após serem queimadas a 1600°C por 5h.

Curvas de distribuição cumulativa de tamanho de poros mostradas na Figura 5.14 indicam que os sólidos derivados de espumas preparadas com leucina continham os menores tamanhos de células nas duas concentrações avaliadas. Por outro lado, adição de $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de isoleucina favoreceu a diminuição do tamanho de poro, acarretando a sobreposição de sua curva de distribuição àquela observada para leucina. Finalmente, ácido propanoico não indicou mudanças notáveis na distribuição cumulativa de tamanhos de poros em função da concentração utilizada.

Corpos de provas derivados de espumas produzidas com aminoácidos atingiram maior concentração de poros pequenos (nas espumas preparadas

com $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$, 50% dos poros medidos apresentaram tamanhos inferiores a $30 \mu\text{m}$). Essa é uma característica desejada para cerâmicas macroporosas para isolamento térmico acima de 1000°C , no entanto, devido à sua baixa resistência mecânica, a produção de corpos de provas com volumes maiores foi limitada. Há a necessidade de utilização de ligantes nestes sistemas de forma que a resistência mecânica a verde seja adequada para a produção de amostras com maiores volumes.

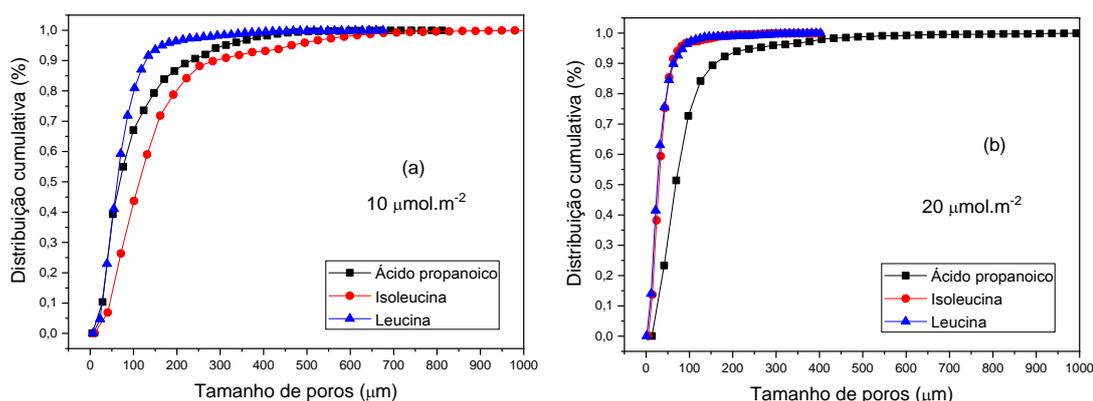


Figura 5.14 - Curvas de distribuição cumulativa de tamanho de poros para cerâmicas macroporosas preparadas com ácido propanoico, isoleucina ou leucina nas concentrações de (a) $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ ou (b) $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$, após serem queimadas a 1600°C por 5h. Para cada composição, 1500 células foram medidas.

Como discutido anteriormente, adição de ligantes às espumas em discussão é de particular interesse, pois permite a solidificação dos sistemas em tempo menor, seguida de aumento da resistência mecânica do material. Nesse sentido, a próxima seção apresenta o desenvolvimento de um ligante à base de cimento de aluminato de cálcio que pode ser utilizado juntamente com tais espumas, resultando na obtenção de amostras sólidas com resistência mecânica adequada. Além disso, a adição de aluminatos de cálcio pode favorecer a formação de hexaluminato de cálcio (CA_6) [321] em elevadas temperaturas, que pode atuar na redução da condutividade térmica efetiva do material e da retração linear.

5.2 Produção de suspensões estáveis de cimento de aluminato de cálcio

As demandas por isolamento térmico e revestimento de equipamentos que operam em elevadas temperaturas são importantes motivadores para a inovação em materiais cerâmicos refratários. Nesse contexto, não somente fatores econômicos, muitas vezes traduzidos na relação entre custos e desempenho, são relevantes. Aspectos como segurança, saúde, proteção ambiental, eficiência energética e de outros recursos (como matérias-primas, água, etc.) também são fatores que justificam a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais refratários [322,323]. Para tanto, inovações incrementais ou disruptivas em matérias-primas (agregados, ligantes etc.), rotas de processamento e composições também são esperadas, tornando possível o desenvolvimento de materiais com melhor desempenho, 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 reativada.

Considerando o desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários, existe grande potencial tecnológico para a aplicação de suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio. Rotas de processamento ainda pouco exploradas para esta matéria prima, como a colagem de barbotinas e a manufatura aditiva, podem ser consideradas. Estas suspensões também podem ser utilizadas na produção de cerâmicas macroporosas desenvolvidas por meio da espumação direta, como aquelas apresentadas neste trabalho. O interesse do uso do CAC em cerâmicas macroporosas aluminosas para isolamento térmico se deve à elevada resistência mecânica conferida à peça a verde, refratariedade e possibilidade de formação de hexaluminato de cálcio (CA_6), que confere baixa condutividade térmica ao material [75,114]. No entanto, a dificuldade de dispersão dessa matéria-prima na espuma líquida impede a produção de corpos homogêneos, ocasionando a formação de aglomerados e desestabilização da espuma obtida. Acredita-se que essas dificuldades sejam superadas caso uma suspensão estável de CAC for utilizada. Para tanto, deve-se considerar o uso de aditivos capazes de alterar a cinética de reação dos aluminatos de cálcio com água, retardando-a. Uma estratégia para retardar as

reações de hidratação pode ser o sequestro dos íons Ca^{2+} e Al^{3+} liberados pela dissolução das partículas de cimento de aluminato de cálcio.

O íon gluconato (Figura 5.15), pertencente à classe dos hidroxicarboxilatos, é uma molécula conhecida por sua capacidade de formar complexos com alguns íons metálicos [324]. Esse ânion pode ser gerado após a dissociação de sais como os gluconatos de sódio, cálcio ou magnésio, ou pela ionização do ácido glucônico [325]. Como se trata de uma molécula atóxica, tem sido utilizada em derivados do leite, como queijos e cremes, onde a formação dos complexos com cálcio evitam a precipitação de cristais insolúveis, como lactato de cálcio, que alteram a textura, a aparência dos alimentos e reduzem a quantidade de Ca^{2+} biodisponível [325–329].

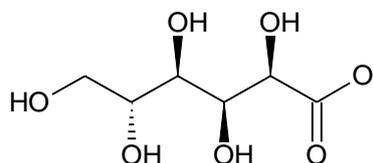


Figura 5.15 - Estrutura molecular do ânion gluconato.

Devido ao seu papel como sequestrante de cátions metálicos em solução aquosa, o gluconato é utilizado como aditivo retardador da pega de cimentos Portland [330–333]. Nesses sistemas, a captura de Ca^{2+} pelo gluconato torna o período de indução mais longo. Adicionalmente, acredita-se que essas moléculas também adsorvam na superfície das partículas de cimento em sítios específicos, reduzindo a solubilidade das mesmas [275,332]. Pela atuação conjunta desses mecanismos a hidratação do cimento é retardada. Em cimentos de aluminato de cálcio, o uso de gluconato (derivado do ácido glucônico) foi primeiramente avaliado por Sugama *et al.* [269] e comparado com outros aditivos retardadores, como ácido bórico e pirofosfato de sódio. Esse estudo sugeriu que as moléculas de gluconato capturaram Ca^{2+} e Al^{3+} no meio aquoso, permitindo que o período de trabalhabilidade a 50°C (avaliado por meio da viscosidade das suspensões) fosse estendido de 20 minutos para a composição sem aditivos retardadores, para 176 minutos quando gluconato foi usado. Além desse trabalho, outros estudos encontrados na literatura avaliaram a ação retardadora

do gluconato na hidratação de aluminatos de cálcio isolados ou em composição com outras fases [333,334].

Verificado o potencial do gluconato como retardador da hidratação de cimentos de aluminato de cálcio, a investigação dos possíveis mecanismos de atuação deste ânion na formação e desestabilização de complexos com Ca^{2+} juntamente com a produção de suspensões aquosas de CAC estáveis ao longo do tempo foram realizadas neste trabalho.

5.2.1 Cálculos mecânico-quânticos para análise de formação de complexos entre microespécies de gluconato, Ca^{2+} e Al^{3+}

Embora a ação do gluconato na hidratação de aluminatos de cálcio tenha sido reportada anteriormente [269], seus mecanismos de ação permanecem desconhecidos. Os resultados reportados por Sugama *et al.* [269] sugerem que as moléculas de gluconato formam complexos com os cátions Ca^{2+} e Al^{3+} , o que leva ao retardo da formação de hidratos de aluminato de cálcio. No entanto, as condições físico-químicas que permitem a formação desses complexos e suas estabilidades não foram investigadas até o momento. Para conhecer melhor como ocorre a interação do gluconato com os cátions Ca^{2+} e Al^{3+} e a partir daí, formular hipóteses quanto à estabilização das partículas de CAC em suspensão e a respectiva reativação das reações de hidratação, foram inicialmente realizados cálculos teóricos utilizando o método semiempírico, onde as energias de interação entre o gluconato e Ca^{2+} ou Al^{3+} foram calculadas em diferentes condições.

Para a realização dos cálculos teóricos, foram selecionadas algumas das microespécies derivadas do gluconato que se formam no equilíbrio entre pH 0 e 14, como apresentado na Figura 5.16(a). Tais microespécies são identificadas por métodos como os apresentados em [335]. Foram estudadas as estruturas mais representativas do gluconato entre pH 6 e 13 e as respectivas posições possíveis para complexação bidentada [336]. Essas moléculas são mostradas na Figura 5.16(b), juntamente com as posições onde os cátions Al^{3+} e Ca^{2+} foram inseridos para a realização dos cálculos teóricos. Assim, a combinação de uma molécula *Gluc* e uma posição *p* correspondem a um complexo cuja energia de formação foi calculada.

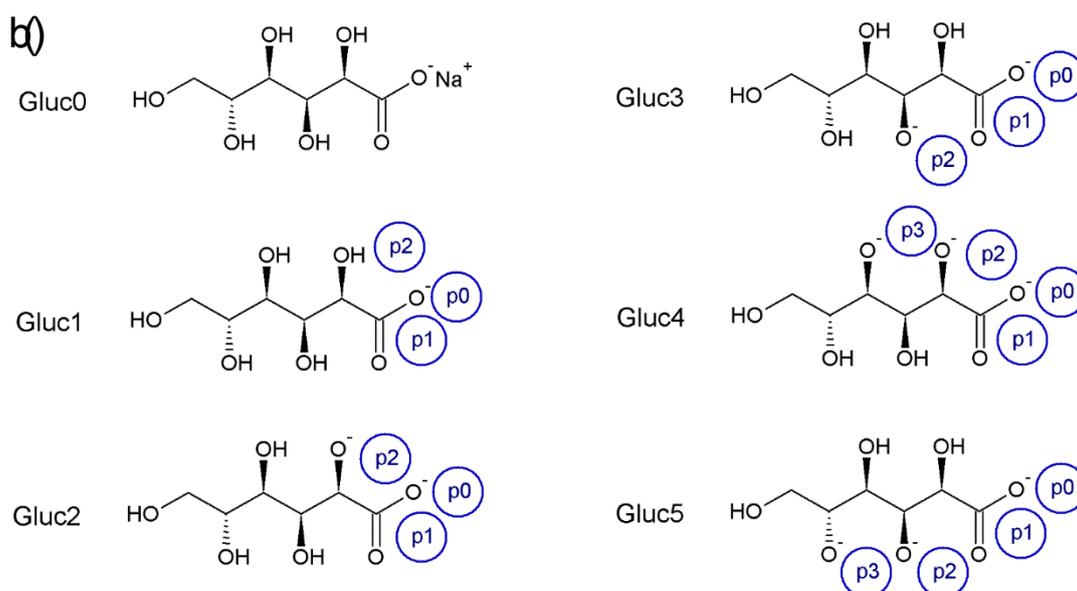
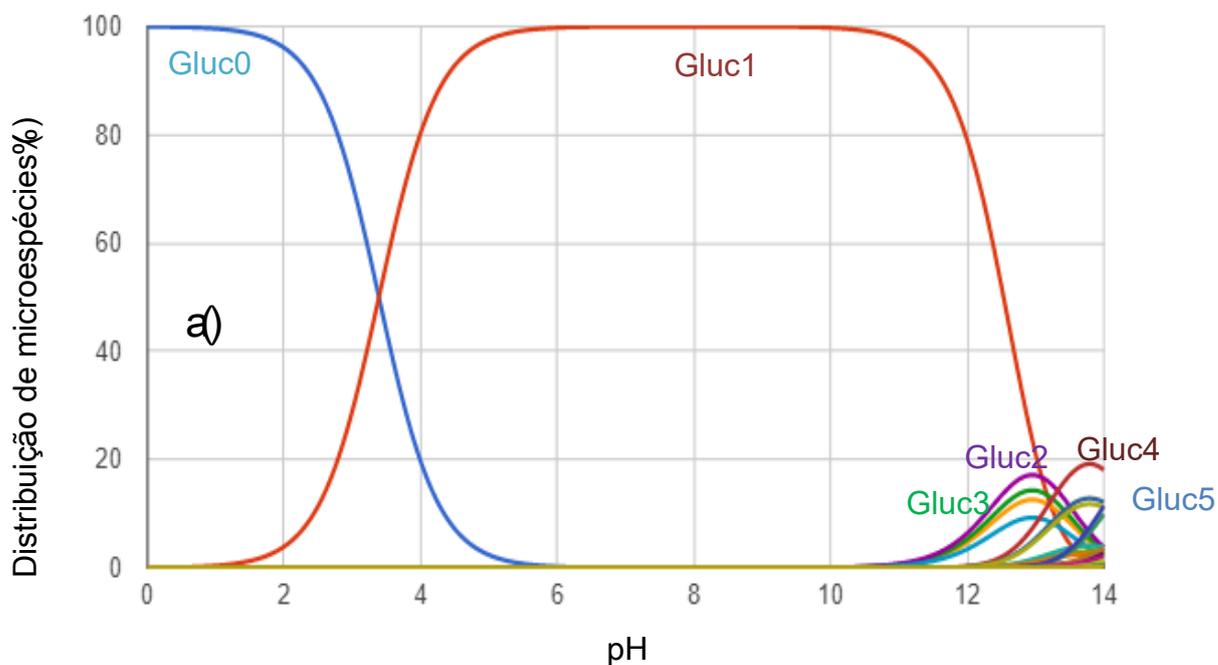


Figura 5.16 - (a) Distribuição de microespécies de gluconato em função do pH, como reportado em [337]; (b) moléculas selecionadas para os cálculos teóricos, incluindo as respectivas posições onde os cátions foram posicionados, expressos por p seguido de um algarismo arábico.

Foi adotada a metodologia descrita na seção 4.2.1.2 e as energias de formação dos complexos de Ca^{2+} e Al^{3+} foram comparadas com o valor do

complexo gluconato- Na^+ a fim de obter a entalpia de estabilização dos novos complexos, conforme equação 5.1:

$$\Delta_{stab}H = \Delta_f H(\text{Gluconato} - M) - \Delta_f H(\text{Gluconato} - \text{Na}^+) \quad (5.1)$$

onde, M pode ser Ca^{2+} ou Al^{3+} .

Os resultados de energia de complexação obtidos por meio dos cálculos teóricos são apresentados na Tabela 5.3. De acordo com os valores apresentados, verifica-se que poucos complexos com Al^{3+} serão formados espontaneamente e os demais demandarão energia externa para sua formação. Os complexos contendo Al^{3+} que apresentam valores de energia negativos (destacados em negrito na Tabela 5.3) são Gluc1-p0, Gluc2-p2, Gluc3-p0, Gluc3-p2, Gluc4-p3 e Gluc5-p3. Considerando que nestes sistemas o valor de entropia será muito menor que o da entalpia, pode-se afirmar que os complexos cuja energia de complexação é positiva serão instáveis, logo não se formarão. Já todos os complexos formados com Ca^{2+} apresentaram valores de energia de complexação negativos, portanto, com formação espontânea.

Tabela 5.3 - Energias de formação de complexos Gluconato-cátion estimadas por meio dos cálculos teóricos

Microespécies de gluconato	Energia de complexação (kcal.mol^{-1})							
	Al^{3+} - gluconato				Ca^{2+} - gluconato			
	Posição do cátion				Posição do cátion			
	p0	p1	p2	p3	p0	p1	p2	p3
Gluc1	-12,80	+48,80	-	-	-18,79	-7,08	-	-
Gluc2	+13,99	+15,06	-14,85	-	-2,92	-17,28	-46,43	-
Gluc3	-2,89	+22,87	-16,36	-	-26,36	-29,50	-40,51	-
Gluc4	+37,10	+15,65	+29,43	-13,97	-19,70	-29,76	-14,32	-35,00
Gluc5	+44,45	+45,23	+18,60	-10,66	-9,62	-4,37	-21,85	-37,02

Enquanto a energia de formação do complexo com Al^{3+} mais estável é de $-16,36 \text{ kcal.mol}^{-1}$, o com Ca^{2+} (Gluc2-p2) essa energia de complexação é 2,8 vezes menor, equivalendo a $-46,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Esses resultados sugerem que complexos com Ca^{2+} serão espontaneamente formados na suspensão aquosa de partículas de CAC contendo gluconato, enquanto uma pequena quantidade de íons Al^{3+} serão efetivamente complexados pelo ânion em questão. Os íons Al^{3+} livres no sistema estarão disponíveis para a geração de outras fases, como

hidróxido de alumínio, que poderá provocar a solidificação das suspensões devido ao progressivo consumo de água em sua formação.

Na Figura 5.17, as energias de complexação calculadas são plotadas e apresentadas na faixa de pH de ocorrência do ânion formador de cada complexo. Dessa maneira, é possível visualizar as regiões onde cada um dos complexos simulados poderia ser formado. É observado que, para ambos os cátions avaliados, a maior parte dos complexos só existirá entre pH 10,30 e 14. Abaixo de 10,30, apenas aqueles entre Al^{3+} e Ca^{2+} com Gluc1 poderão ser formados, o que representa uma pequena parcela de espécies. Adicionalmente, entre pH 10,30 e 14, é provável que as outras espécies formadas desloquem os cátions anteriormente ligados com Gluc 1, originando complexos cuja entalpia de formação é mais negativa, portanto, mais estáveis.

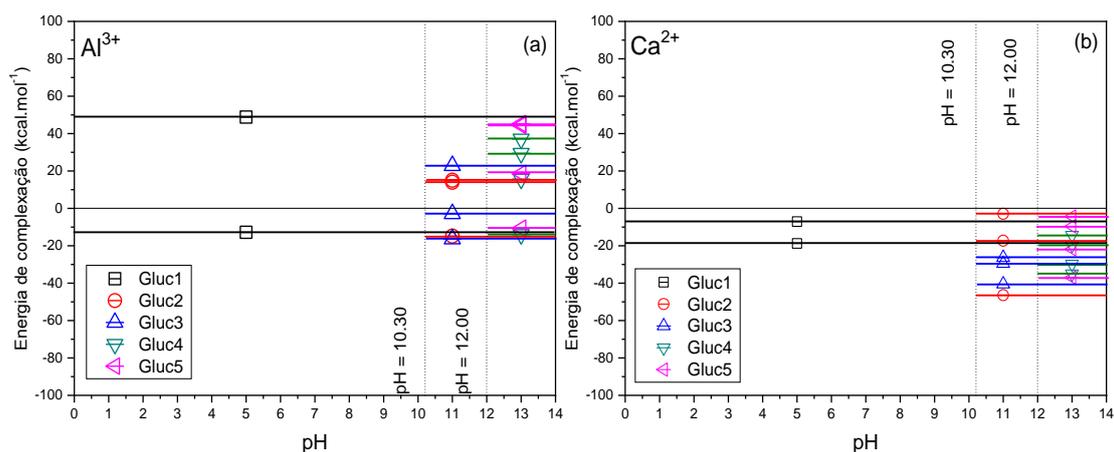


Figura 5.17 - Energias de complexação para complexos gluconato-cátion em função da faixa de pH onde eles são estáveis, para os sistemas (a) Al^{3+} -gluconato e (b) Ca^{2+} -gluconato.

Por meio dessa observação, pode-se supor que, em um sistema formado por gluconato e partículas de aluminato de cálcio dispersas em água e cujo pH seja superior a 10,30, a redução do pH para valores inferiores causará a desestabilização de uma quantidade numerosa de complexos, principalmente aqueles formados com Ca^{2+} . Dessa forma, uma maior quantidade de Ca^{2+} estará livre em meio aquoso, favorecendo o aumento razão C/A e induzindo a formação de hidratos de aluminato de cálcio. Assim, as reações de hidratação poderão

ocorrer e conduzir à solidificação do sistema. Logo, as simulações teóricas sugerem que a redução do pH pode ser uma rota para a reativação de suspensões de CAC retardadas com gluconato.

5.2.2 Desenvolvimento de suspensões de cimento de aluminato de cálcio estáveis

O cimento de aluminato de cálcio Secar 71 (Imerys, Le Teil, França) foi utilizado neste trabalho. Algumas propriedades dessa matéria-prima são apresentadas na Tabela 5.4, juntamente com a composição química do cimento utilizada nas simulações termodinâmicas.

Tabela 5.4 - Propriedades do cimento Secar 71 informadas pelo produtor [338,339], e composição química adotada para as simulações termodinâmicas.

Composição química por fluorescência de raios X	Informada pelo produtor (%)	Utilizada nas simulações termodinâmicas (%)
Al ₂ O ₃	≥ 68,5	67,65
CaO	≤ 31,05	30,67
SiO ₂	≤ 0,8	0,79
Fe ₂ O ₃	≤ 0,4	0,4
Na ₂ O	< 0,5	0,49
Densidade volumétrica (g.cm ⁻³)	2,94	
Fases cristalinas	CA, CA ₂ , C ₁₂ A ₇	

Como fonte de gluconato foi utilizado o gluconato de sódio (NaG), um sal de baixo custo e elevada solubilidade em meio aquoso (Gluconato de sódio P.A., 99%, Synth, Diadema, Brasil). Suspensões contendo 25%-vol de CAC, cujas composições são apresentadas na Tabela 5.5, foram preparadas. O processamento das suspensões compreendeu, inicialmente, o ajuste do pH da água para valores próximos a 3,86 com uso de uma solução de HCl a 1 mol.L⁻¹. Tal valor de pH equivale ao pK_a do ácido glucônico, onde 50% das moléculas se encontram dissociadas e com elevada atividade química. Sob agitação constante, o gluconato de sódio foi dissolvido na solução ácida. A seguir, Secar 71 foi adicionado à solução, e mantido em agitação por 10 minutos. Após este

período, 1,2%-p de goma xantana foi lentamente adicionada e dissolvida sob agitação, para promover o aumento da viscosidade do sistema e assim evitar a sedimentação das partículas de CAC previamente dispersas.

Tabela 5.5 - Composições das suspensões de cimento de aluminato de cálcio avaliadas neste trabalho.

Componentes	Quantidade (%-p)				
Água destilada	50,50	50,50	50,50	50,50	50,50
Cimento de aluminato de cálcio	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50
Gluconato de sódio¹	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
Goma xantana²	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20

¹ Teor de gluconato de sódio calculado sobre a massa de cimento de aluminato de cálcio.

² Teor de goma xantana calculada sobre a massa de água.

A cinética de solidificação das suspensões foi caracterizada por meio da evolução da velocidade de ondas de ultrassom (US) que atravessavam esses sistemas, em função do tempo, a 25 °C. Ao aumento da velocidade dos ultrassons foi associada a percolação das fases sólidas presentes no meio, sugerindo a solidificação dos sistemas e consequente aumento da resistência mecânica [309,310]. Para alguns sistemas, a temperatura da suspensão foi monitorada juntamente com a velocidade de ultrassons.

Devido à estabilidade dos complexos formados entre gluconato e Ca^{2+} acima de pH 10,30, suspensões contendo CAC e gluconato de sódio apresentaram-se estáveis por um período de tempo superior, como mostra a Figura 5.18(a). Enquanto a suspensão com 0 %-p de gluconato começou a solidificar em menos de 12 horas, suspensões com este aditivo solidificaram-se mais tarde, e este tempo se mostrou diretamente proporcional ao teor utilizado. Com o uso de 1 %-p de gluconato de sódio em proporção à massa de cimento, foi possível retardar a solidificação da suspensão de CAC por 4 dias. Ao fim das medidas, os valores de velocidade de ultrassons obtidos para suspensões com gluconato foram inferiores àquela sem o aditivo retardador.

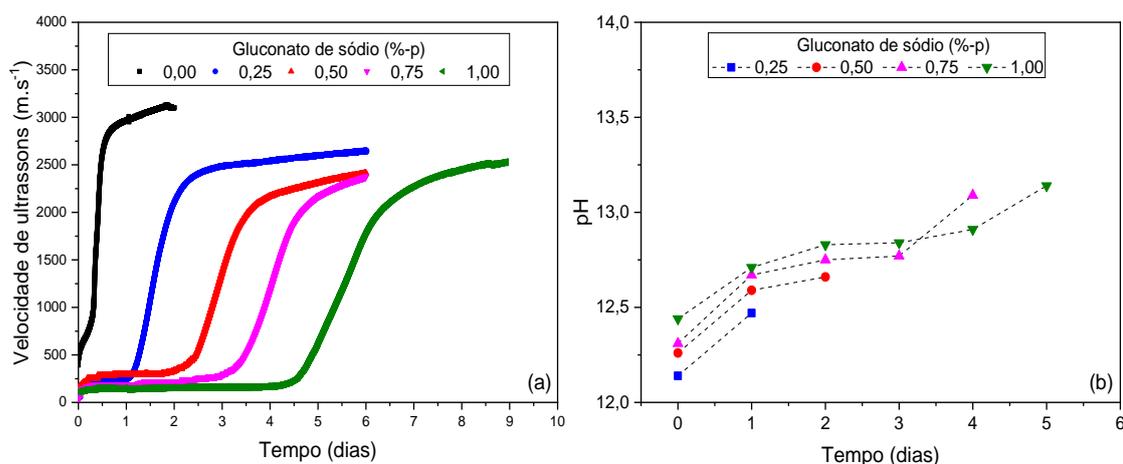


Figura 5.18 - Estabilidade de suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio preparadas com diferentes quantidades de gluconato de sódio, avaliadas por meio da (a) evolução da velocidade de ultrassons e (b) variação do pH em função do tempo, a 25°C.

As medidas de pH realizadas em função do tempo [Figura 5.18(b)] indicaram que, desde o início das medidas, todas as suspensões encontravam-se em condições favoráveis à existência de complexos com Ca^{2+} . Um aumento no pH foi registrado entre os dias 0 e 1, provavelmente devido à dissolução parcial de partículas de cimento seguida da estabilização das suspensões. A seguir, um período em que o pH apresentou pequenas mudanças foi verificado para as suspensões que continham 1,00 e 0,75 %-p de gluconato de sódio. Após esta faixa de estabilização, o pH apresentou novo aumento após 3 dias para a suspensão com 0,75 %-p e 4 dias para a suspensão com 1,00 %-p de gluconato. Esse período equivale ao intervalo de tempo em que a velocidade de ultrassons se manteve estável e indica que a solidificação das suspensões se deu por transformações químicas que ocorreram nos sistemas. Devido ao menor tempo de estabilidade, verificou-se o contínuo aumento do pH para as composições com 0,25 %-p e 0,50 %-p de gluconato até a solidificação.

A caracterização mineralógica foi realizada em função do tempo após o preparo das suspensões. Antes da análise, as possíveis reações de hidratação foram interrompidas pela secagem das suspensões em forno micro-ondas como proposto em [340]. Por meio da análise térmica (Figura 5.19) e da difração de

raios X (Figura 5.20), as mudanças na composição mineralógica das suspensões contendo 0 %-p, 0,5 %-p e 1,0 %-p de NaG foram monitoradas durante o período de estabilidade e após a completa solidificação. As curvas de mudança de massa e sua taxa em função da temperatura para o sistema sem gluconato, apresentadas na Figura 5.19(a) e Figura 5.19(b) respectivamente, apontam o progressivo aumento da perda de massa entre 200°C e 300°C. Dois picos na taxa de perda de massa foram observados a aproximadamente 260°C e 300°C e correspondem à decomposição das fases AH_3 (gibbsite) e C_3AH_6 , respectivamente. A presença destas fases foi confirmada pela difração de raios X [Figura 5.20 (a)].

De forma semelhante, as suspensões contendo gluconato de sódio apresentaram aumento da perda de massa com o avanço do tempo na faixa de temperatura entre 200°C e 300°C [Figura 5.19(c) e Figura 5.19(e)]. No entanto, a taxa de perda de massa sugere que apenas AH_3 (gibbsite) se formou nesses sistemas [Figura 5.19(d) e Figura 5.19(f)]. Após 5 dias para a suspensão com 0,5 %-p NaG e 8 dias para aquela com 1 %-p desse aditivo, um pico de perda de massa entre 100 °C e 150 °C também foi detectado e pode estar associado à decomposição de uma fase amorfa contendo CaO , Al_2O_3 e H_2O [265]. Nos difratogramas de raios X dessas suspensões, mostrados na Figura 5.20(b) e Figura 5.20(c), a fase AH_3 foi identificada como principal produto de hidratação dos aluminatos de cálcio, sendo observado somente traços da fase C_3AH_6 após 5 dias. Com base nos cálculos teóricos realizados (Figura 5.17), a formação majoritária de AH_3 era esperada nos sistemas contendo gluconato de sódio, uma vez que complexos gluconato- Ca^{2+} seriam mais estáveis na faixa de pH em questão, diminuindo assim a razão C/A e favorecendo a formação de hidróxidos de alumínio.

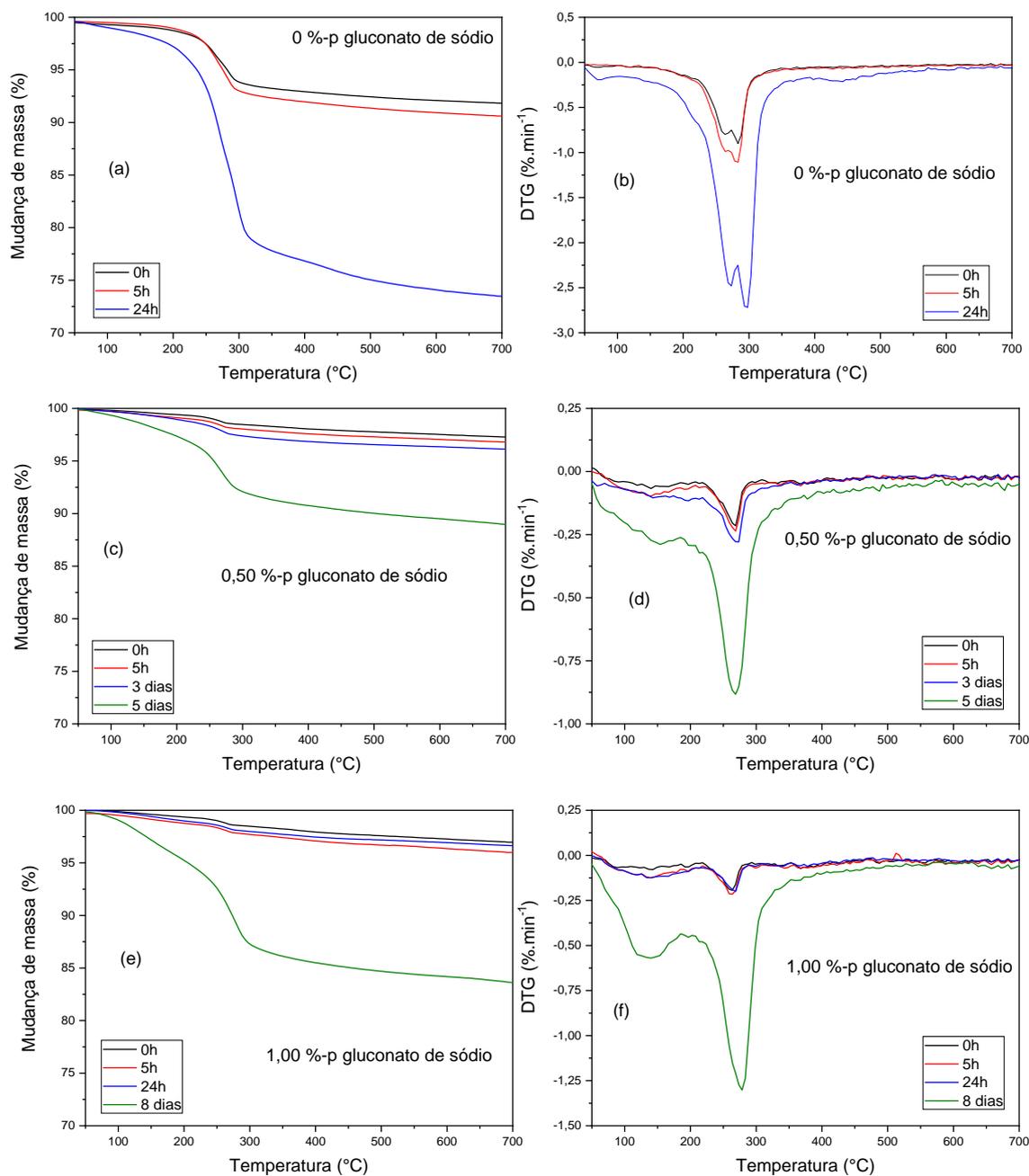


Figura 5.19 - Evolução dos perfis termogravimétricos (mudança de massa e DTG) com o tempo para suspensões de CAC contendo (a,b) 0 %-p; (c,d) 0,50 %-p e (e,f) 1 %-p de gluconato de sódio. As amostras foram mantidas a temperatura ambiente (25 °C) e previamente secas em um forno micro-ondas para interromper as reações de hidratação em curso.

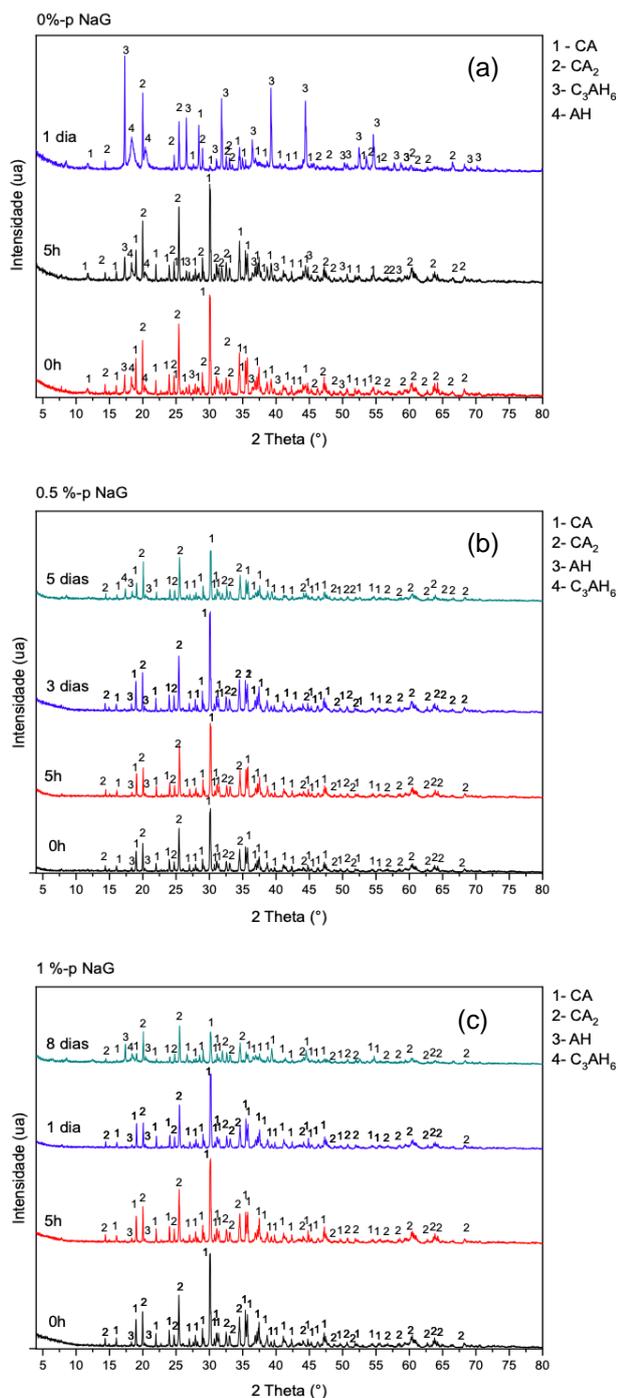


Figura 5.20 - Evolução mineralógica de suspensões de CAC contendo (a) 0 %-p; (b) 0,5 %-p e (c) 1 %-p de gluconato de sódio (NaG). As amostras foram mantidas em temperatura ambiente e, antes das análises, foram secas em forno micro-ondas para que as reações de hidratação fossem interrompidas.

Por meio da avaliação da estabilidade das suspensões de CAC e gluconato de sódio, pode-se concluir que esse aditivo atuou como retardador da solidificação desses sistemas. Adicionalmente, a composição mineralógica foi modificada devido à menor disponibilidade de Ca^{2+} livre. Estes resultados experimentais comprovaram a hipótese de que haveria a maior disponibilidade de Al^{3+} livre no meio aquoso devido à formação de complexos menos estáveis entre gluconato e esse cátion. Os resultados teóricos também indicaram que, ao reduzir o pH dos sistemas, complexos de gluconato- Ca^{2+} serão desestabilizados, liberando mais Ca^{2+} em meio aquoso. A razão C/A aumentará e hidratos de aluminatos de cálcio precipitarão [341], conduzindo à solidificação dos sistemas. Esta rota de ativação foi avaliada e é apresentada a seguir.

5.2.3 Reativação das reações de hidratação das suspensões de CAC estabilizadas

A Figura 5.21 mostra a curva de titulação para suspensões de CAC contendo 0,5 e 1,0%-p de gluconato de sódio realizadas com um ácido fraco (ácido acético glacial) uma vez que os sistemas resistiram à adição de ácido forte ($\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$), indicando que se encontravam tamponados [246]. As curvas indicam duas regiões de tamponamento, sendo a primeira próxima ao pH 11,7 e a segunda a 5,5. A quantidade de ácido acético necessária para alterar o pH inicial das suspensões foi diretamente proporcional à quantidade de gluconato de sódio que elas continham.

Devido ao tamponamento das suspensões observou-se a lenta estabilização do pH quando ácido acético foi adicionado. Aos poucos, o pH aumentava até se aproximar do valor inicial aferido. A situação se inverteu quando foram atingidos pH próximos a 7 e 8 nas suspensões com 0,5%-p e 1,0%-p de NaG, respectivamente. A partir desses pontos verificou-se a rápida estabilização do pH até que, com a contínua adição de ácido acético, um novo patamar de tamponamento foi atingido próximo ao pH 5,5. Após essa observação, foram definidos dois valores de pH para estudos de ativação das suspensões. O primeiro, de valor 7, corresponde à região onde a rápida estabilização do pH foi atingida. Nessa faixa, os sistemas se encontram fora da região de tamponamento superior. O segundo valor de pH, equivalente a 5,5,

corresponde à área de tamponamento inferior. Portanto, foi possível identificar o efeito do pH de ativação na cinética de solidificação das suspensões.

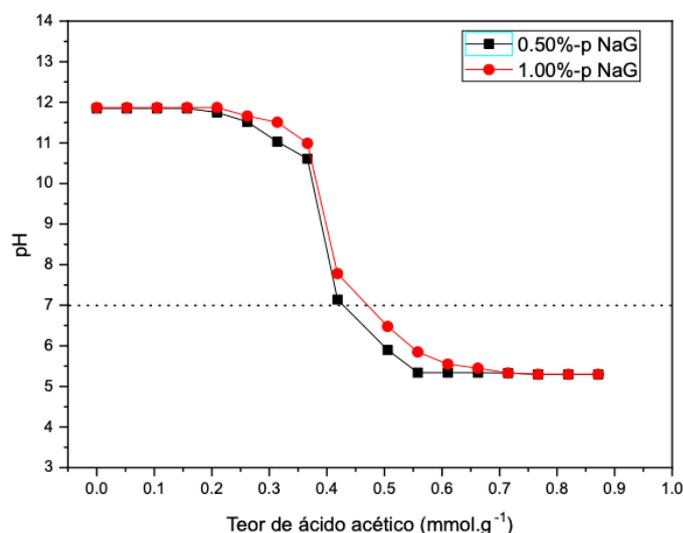


Figura 5.21 - Curvas de titulação com ácido acético das suspensões de CAC contendo 0,5 %-p e 1,0 %-p de gluconato de sódio (NaG).

Com base nos resultados teóricos, abaixo do pH 10,30 é esperado que as reações de formação de hidratos de aluminato de cálcio ocorram, resultando na solidificação dos sistemas. Ao ajustar o pH das suspensões para 7 (fora da região de tamponamento superior), foi observado o aumento imediato da viscosidade acompanhado de exotermia. Embora a precipitação de hidratos de aluminato de cálcio seja caracterizada por esses fenômenos [268,342], a mudança de viscosidade pode estar associada à liberação de Ca^{2+} no meio aquoso como consequência da desestabilização dos complexos existentes. Com o aumento da força iônica causada pela maior concentração de Ca^{2+} livre, parte destes cátions podem interagir com as moléculas de goma xantana e causar a blindagem de cargas, reduzindo as forças de repulsão intermoleculares e aumentando a viscosidade do sistema [343]. Já a liberação de calor pode estar associada à massiva desestabilização dos complexos, seguida da protonação das microespécies de gluconato [344]. A protonação é esperada em carboidratos e seus derivados em faixas específicas de pH [345], e envolve a liberação de calor uma vez que ligações químicas são formadas.

A cinética de solidificação a 25°C das suspensões contendo 0,5 %-p e 1,0 %-p de gluconato de sódio, cujo pH foi ajustado para 7 ou 5,5, foi avaliada por meio da evolução da velocidade de ultrassons e exotermia. Estes resultados são apresentados na Figura 5.22 e indicam que a solidificação se iniciou mais rapidamente para os sistemas cujo pH foi ajustado para 7. Nestas condições, o início da solidificação ocorreu em menos de 1 hora, e foi acompanhada de liberação de calor.

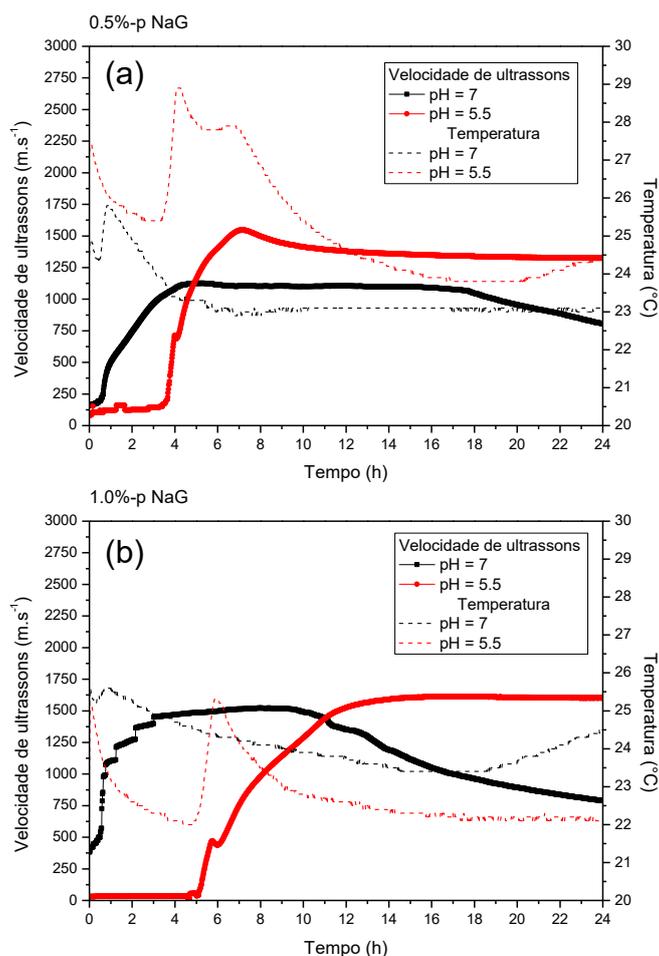


Figura 5.22 - Velocidade de ultrassons e perfis de temperatura em função do tempo para suspensões aquosas de CAC reativadas, contendo (a) 0,5 %-p ou (b) 1,0 %-p de gluconato de sódio. O pH foi ajustado com ácido acético glacial.

Suspensões cujo pH foi ajustado para 5,5 começaram a solidificar mais tarde (entre 4 e 5 horas após ativação) e atingiram valores finais de velocidade de ultrassons mais altos e de mais intensa exotermia. A seguir, foi observada a

redução da velocidade de ultrassons para as composições cujo pH foi ajustado para 7, que pode estar relacionada à retração volumétrica sofrida com o avanço do tempo. Embora não observado nas suspensões com pH 5,5, espera-se que o mesmo fenômeno ocorra com o avanço do tempo. Quando comparados com o período de estabilidade das suspensões não ativadas [Figura 5.18(a)], o tempo para início da solidificação para os sistemas ativados foi bastante reduzido.

As fases obtidas após 24 horas da reativação das suspensões com 0,5 %-p ou 1,0 %-p de gluconato de sódio, mantidas a 25°C sem controle de umidade, podem ser observadas nos difratogramas de DRX de pós obtidos da moagem dos sólidos formados (Figura 5.23). Para todos os sistemas, além dos aluminatos de cálcio CA e CA₂, verificou-se a presença de AH₃ e C₂AH₈, confirmados a partir dos resultados de análise térmica, mostrados na Figura 5.24. Inicialmente, observou-se em todos os sistemas uma perda de massa cujo pico foi próximo a 100°C, relacionada à eliminação de água livre e a decomposição de hidratos de alumínio amorfos.

A aproximadamente 250 °C um pico principal foi identificado sobrepondo dois outros de menor intensidade, próximos a 220 °C e 300 °C, que originaram dois ombros sutis na curva de DTG. A transformação ocorrida a 220 °C se deve à decomposição do hidrato C₂AH₈, seguido da decomposição de AH₃ a 250 °C. Embora não tenha sido identificado no DRX, o pico de perda de massa a 300 °C sugere a presença de uma pequena quantidade de C₃AH₆ nos sistemas, possivelmente originado da conversão de parte do hidrato C₂AH₈ para a forma mais estável [265,346,347]. Somando às demais transformações observadas nesta faixa de temperatura, próximo a 300 °C também ocorre o início da decomposição da goma xantana. Por fim, os sistemas apresentaram leve perda de massa próximo a 400 °C, que está relacionada à etapa final da decomposição térmica da goma xantana [348,349]. A seguir, nenhuma transformação envolvendo mudanças de massa foi observada até 700°C.

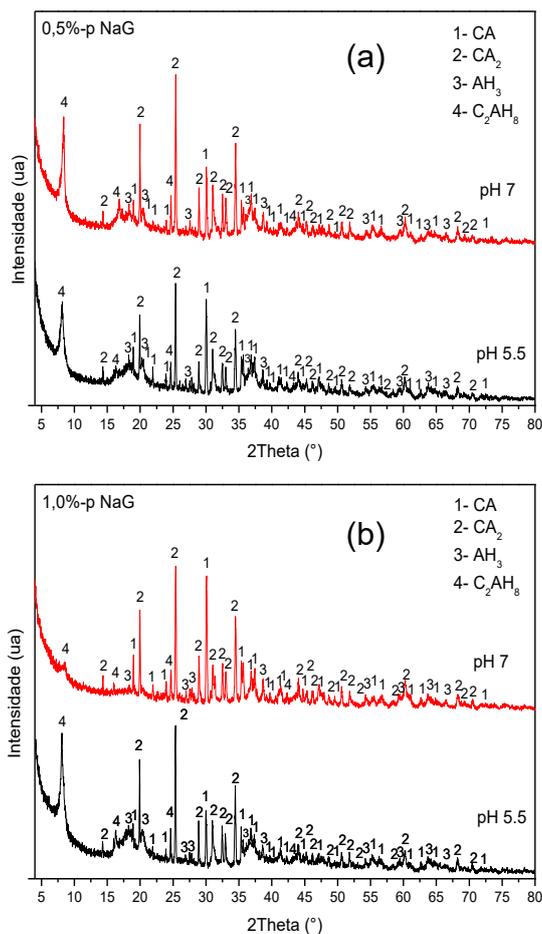


Figura 5.23 - Difratoogramas de raios X de pós da suspensões de CAC reativadas, contendo (a) 0,5 %-p e (b) 1,0 %-p de gluconato de sódio (NaG), mantidas em temperatura ambiente (25 °C) sem controle de umidade. O pH foi ajustado com ácido acético glacial.

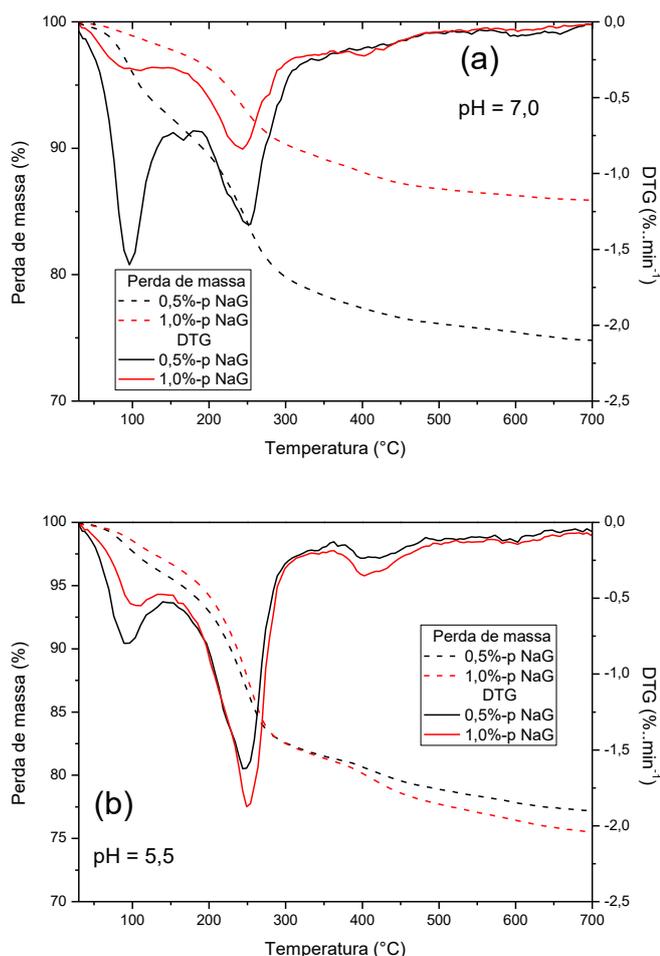


Figura 5.24 - Curvas de termogravimetria para suspensões de CAC contendo 0,5 %-p ou 1,0 %-p de gluconato de sódio e pH ajustado com ácido acético glacial para (a) 7,0 ou (b) 5,5. As amostras foram mantidas a 25 °C por 24 horas após reativação, sem controle de umidade da atmosfera.

A formação do hidrato de aluminato de cálcio só foi possível devido à presença de cátions Ca^{2+} livres em solução, oriundos da desestabilização dos complexos formados com gluconato. A presença da fase C_2AH_8 era esperada em cimentos contendo CA e CA_2 hidratados entre 21 °C e 35 °C [252], portanto a redução do pH das suspensões de CAC contendo gluconato de sódio se mostrou uma efetiva rota de reativação das reações de hidratação dos aluminatos de cálcio na faixa de temperatura avaliada, permitindo que elas ocorressem sem alterações nas fases esperadas.

Sabe-se que a presença de sódio em composições contendo alumina e cálcia pode resultar em modificações indesejadas nas propriedades do refratário. Em composições ricas em alumina, o sódio pode reagir com esse óxido originando $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. A formação dessa fase gera uma importante expansão volumétrica do material e o retardo da formação de CA_6 [339]. Adicionalmente, sódio pode interagir com outras fases minoritárias, como SiO_2 , resultando em fases de baixo ponto de fusão que afetam as propriedades termomecânicas do refratário [350]. Tendo em mente potenciais aplicações refratárias dos sistemas estudados, simulações termodinâmicas foram realizadas para prever as fases obtidas no equilíbrio entre 1000 °C e 2000 °C.

5.2.4 Simulações termodinâmicas sobre suspensões aquosas contendo

CAC e gluconato de sódio

As fases obtidas no equilíbrio termodinâmico das suspensões contendo 0,0 %-p, 0,5 %-p e 1,0 %-p de gluconato de sódio, entre 1000 °C e 2000 °C, foram previstas por meio de simulações termodinâmicas conforme descrito na seção 4.2.3. As composições avaliadas, estimadas por meio das informações contidas na Tabela 5.4, Tabela 5.5 e considerando gluconato de sódio com 99 % de pureza, são apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Composições químicas consideradas na simulação de suspensões de CAC estabilizadas com diferentes quantidades de gluconato de sódio (NaG)

Sistema	0,0 %-p NaG	0,5 %-p NaG	1,0 %-p NaG
Componentes	%-p		
Al_2O_3	67,65	67,60	67,55
CaO	30,67	30,65	30,63
SiO_2	0,79	0,79	0,79
Fe_2O_3	0,40	0,40	0,40
Na_2O	0,49	0,56	0,63

Os resultados indicaram que nos sistemas com 0 %-p, 0,5 %-p e 1,0 %-p de gluconato de sódio ocorrerá a formação de líquido a 935°C. No entanto, como verificado nos gráficos apresentados na Figura 5.25, o líquido gerado existirá em

muito pequena concentração, inferior a 0,50 %-p, na faixa de temperatura compreendida entre 1000°C e 1700°C.

Além de CA e CA₂, são previstas a formação de aluminato de sódio (NaAlO₂) e gehlenita (Ca₂Al₂SiO₇), que se mantêm estáveis até 1400 °C. A seguir, nefelina (NaAlSiO₄) será formada, seguida do aumento da quantidade de CA e diminuição de CA₂. Adicionalmente, coexistirão com as fases mencionadas anteriormente as ferritas de cálcio Ca₂Fe₂O₅ e CaFe₄O₇.

Acima de 1700 °C, ocorrerá a formação expressiva de fase líquida com o consumo das fases CA e CA₂, majoritárias entre as temperaturas mencionadas anteriormente, resultando na completa fusão dos sistemas. Em comparação à composição sem gluconato de sódio, os demais sistemas com até 1 %-p do aditivo não indicaram a redução na temperatura de fusão. É esperado que essas suspensões sejam utilizadas em conjunto com outras matérias-primas, como a alumina, que possivelmente favorecerão a formação de fases refratárias de interesse (e.g. CA₆). Assim sendo, os resultados sugerem que a presença de Na⁺ oriundo do gluconato de sódio terá mínimo efeito na refratariedade dos sistemas. Caso desejado, esse aditivo pode ser substituído pelo ácido glucônico, que trará o benefício da ausência de Na⁺ porém acarretará maiores custos para a produção das suspensões.

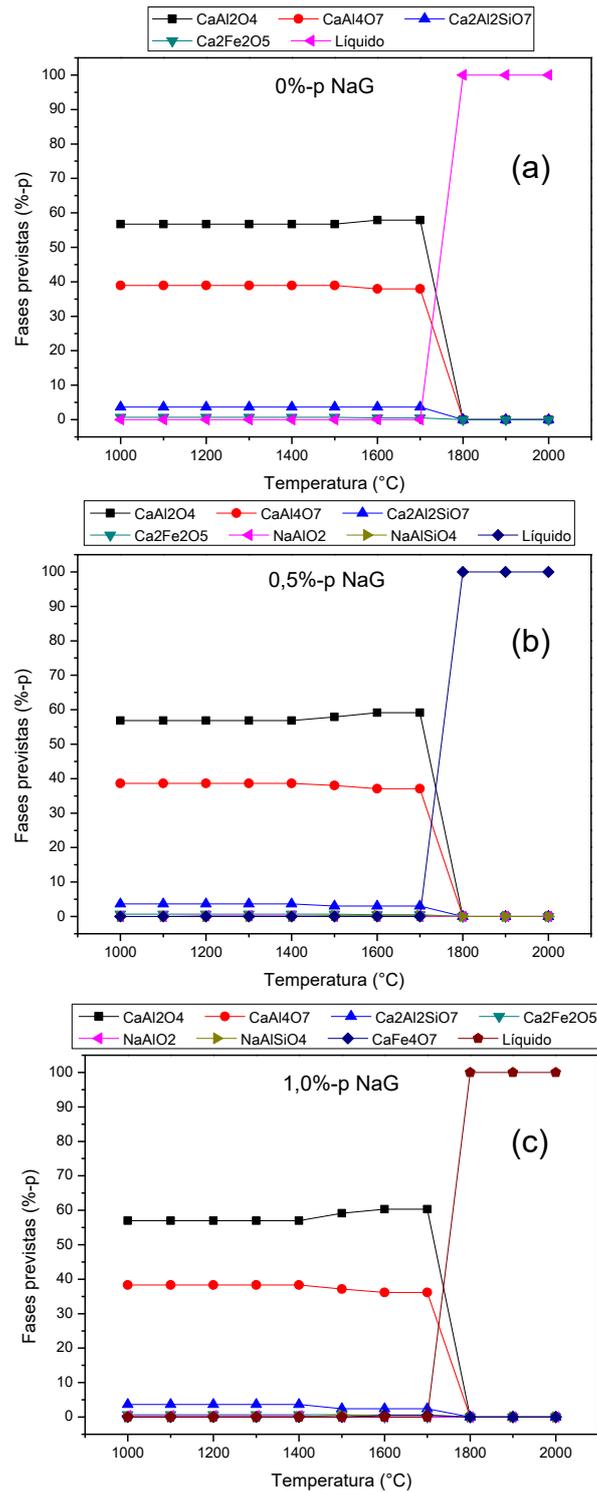


Figura 5.25 - Fases esperadas no equilíbrio termodinâmico entre 1000 °C e 2000 °C para suspensões aquosas de CAC com (a) 0 %-p, (b) 0,5 %-p ou (c) 1,0 %-p de gluconato de sódio.

5.3 Produção e caracterização de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas ultraestáveis e suspensões aquosas de cimento de aluminato de cálcio

Devido a sua elevada porosidade, cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas com partículas devem apresentar baixa resistência mecânica, o que torna inviável a produção de amostras de maior volume. Logo, o uso de ligantes deve ser considerado quando se propõe a produção de corpos sólidos com tais sistemas. No entanto, deve-se observar potenciais alterações físico-químicas que tais ligantes podem induzir na espuma estabilizada com partículas, uma vez que esses sistemas normalmente apresentam-se estáveis em estreitas faixas de pH. Considerando as espumas avaliadas nesta tese, aquelas produzidas com ácido propanoico devem desestabilizar em pH básico, uma vez que, nessa condição, as moléculas se apresentam com cargas neutras, como apresentado na seção 5.1.3. Já aquelas espumas produzidas com aminoácidos devem ser mais estáveis em diferentes faixas de pH, como verificado inicialmente na mesma seção. A seguir são apresentados e discutidos resultados de caracterização de corpos de provas preparados com espumas ultraestáveis e a suspensão aquosa de cimento de aluminato de cálcio ou com cimento de aluminato de cálcio em pó seco.

5.3.1 Efeito da suspensão aquosa de CAC nas propriedades físicas de cerâmicas macroporosas

Foi avaliada a atuação da suspensão aquosa de cimento de aluminato de cálcio como ligante para as espumas produzidas com a suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG e $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de ácido propanoico. Esses sistemas foram selecionados com base nos resultados apresentados na seção 5.1, onde espumas com as concentrações listadas aqui apresentaram estabilidade e viscosidade adequadas para o processamento de composições com cimento de aluminato de cálcio, que solidificam em até 24 horas. Nessas composições, a quantidade de suspensão aquosa de CAC foi definida em relação à massa de Al_2O_3 nas espumas. Para espumas preparadas com leucina, os valores de suspensão aquosa de CAC foram de 0 %-p, 5 %-p e

10 %-p. Já para a espuma preparada com ácido propanoico, como os resultados anteriores demonstraram sua instabilidade em pH básico, apenas 10 %-p de suspensão de CAC foi utilizada. Para fins comparativos, corpos de provas ligados com CAC seco (5 %-p) também foram preparados. As amostras foram curadas a 50°C por 24h, secas a 110°C por 24h e queimadas a 1600°C por 5h.

Na Figura 5.26, as curvas de variação da velocidade de ultrassom em função do tempo para espumas preparadas com leucina e 0, 5 ou 10 %-p da suspensão aquosa de CAC ilustram o efeito do cimento na cinética de solidificação do sistema. A espuma sem ligante manteve-se líquida durante o tempo de medida, enquanto adições da suspensão de CAC reativada favoreceram, com o tempo, o aumento da velocidade de ultrassom aferida. O início da cura dessas espumas ocorreu em aproximadamente 2 horas, um intervalo de tempo bem menor do que os observados por outros pesquisadores que utilizaram CAC como ligante para espumas estabilizadas com partículas cerâmicas, em que as espumas apenas solidificaram entre 4 e 5 dias [52,244,351].

A cinética de solidificação desses sistemas não foi alterada quando um maior teor de CAC foi adicionado, uma vez que os perfis das curvas obtidas para os sistemas com 5 ou 10 %-p de suspensão de CAC são semelhantes. Por outro lado, os valores observados para velocidade de ultrassons indicam que a maior adição de CAC favoreceu a maior percolação entre as partículas sólidas que compõem o sistema, o que acarreta a uma elevação da resistência mecânica. Uma pequena oscilação na curva para a composição com 10 %-p de CAC líquido foi observada próxima a 18 h, e pode ser associada a variações dimensionais no corpo em análise, como também identificado nos resultados da seção 5.2.

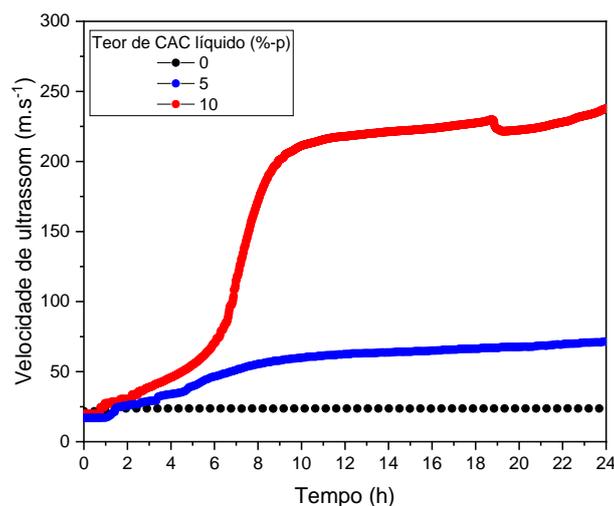


Figura 5.26 - Cinética de solidificação de espumas produzidas com suspensões contendo 35 %-vol da alumina A1000SG e $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, juntamente com diferentes quantidades da suspensão aquosa de CAC (CAC líquido), reativada com ácido acético em $\text{pH} = 5$. Medidas realizadas a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

De fato, a adição de maior quantidade de suspensão aquosa de CAC resultou na elevação da resistência mecânica dos corpos de provas produzidos com a espuma contendo leucina, como se verifica na Figura 5.27. Para essas composições, os resultados indicam que a adição do ligante não acarretou em mudanças significativas na porosidade total dos corpos de provas, tanto após a secagem a $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h [Figura 5.27(a)] ou após a queima a $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [Figura 5.27(b)]. Quando CAC seco foi utilizado, no entanto, verificou-se a redução da porosidade total, embora a resistência mecânica destes corpos de provas alcançasse valores comparáveis aos das amostras produzidas com 10 %-p de CAC líquido.

Por outro lado, mudanças significativas foram verificadas na composição preparada com ácido propanoico. Apesar de apresentarem maiores resistências mecânicas após secagem e após a queima, houve uma grande redução no valor de porosidade total após o tratamento térmico a 1600°C por 5h. Foram atingidas nessas amostras porosidades próximas a 65% enquanto os corpos de provas preparados com leucina e contendo mesmo teor de CAC apresentaram, após

queima, porosidade total próxima a 85 %. Tais resultados apontam que a adição da suspensão aquosa de CAC na espuma produzida com ácido propanoico levou à sua desestabilização ao longo do processo de solidificação. De fato, a formação dos hidróxidos de aluminatos de cálcio conduz à elevação do pH do sistema, o que pode provocar a neutralização de cargas nas moléculas de ácido propanoico e consequentemente, desestabiliza as bolhas presentes.

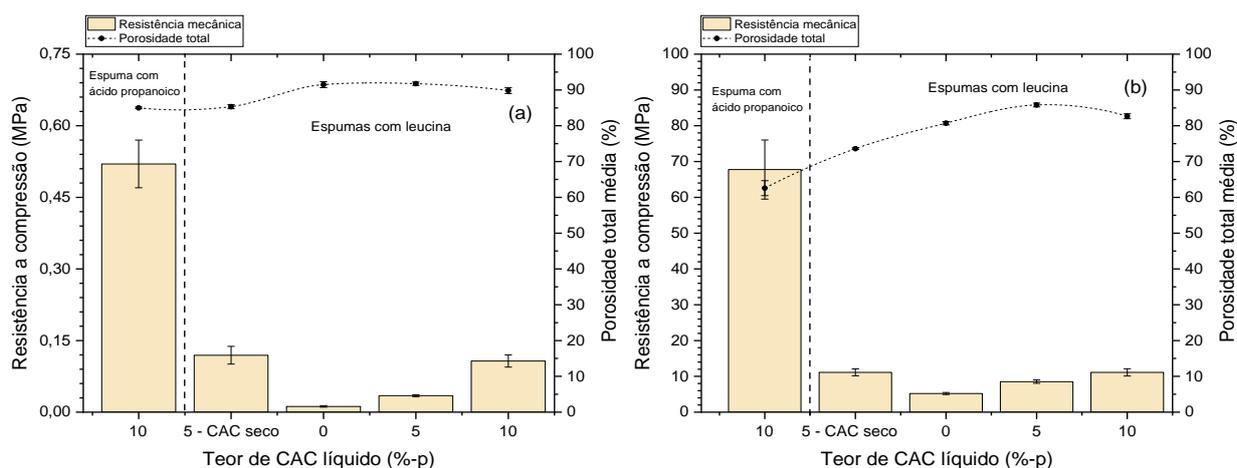


Figura 5.27 - Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade total de amostras sólidas derivadas de espumas preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$ ácido propanoico e diferentes teores de suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético ou CAC seco, após (a) secagem a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24h ou (b) queima a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5h.

Como consequência do processo de desestabilização da espuma com ácido propanoico, também foi verificada intensa densificação após queima a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5h, como apresentado na Figura 5.28. Embora também tenham apresentado aumento da densidade volumétrica após tratamento térmico, as espumas contendo leucina atingiram densidades comparativamente inferiores, com a tendência ao leve aumento dessa propriedade quando maior teor de CAC foi adicionado. Em contrapartida, todas as composições apresentaram elevada retração linear após a queima, com valores próximos a 19%. Embora seja um

elevado valor, retrações lineares ainda superiores (acima de 30%) foram observados para sólidos macroporosos derivados de espumas estabilizadas com partículas de alumina após tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1500°C [52,80].

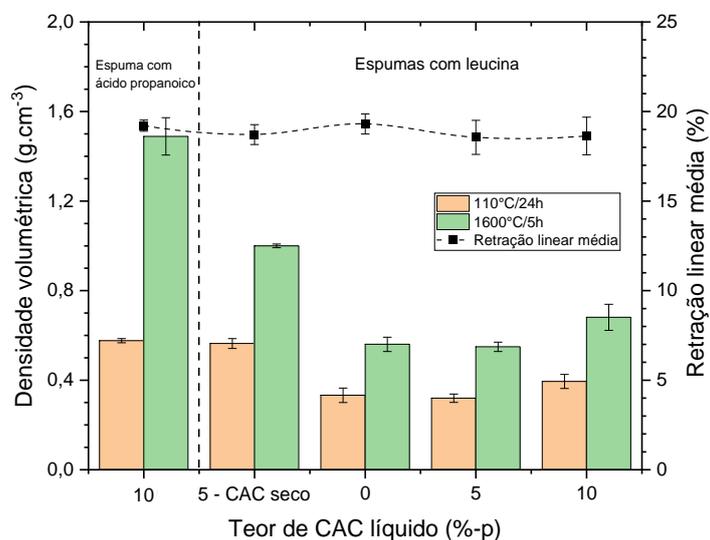


Figura 5.28 - Densidade volumétrica e retração de queima de corpos de prova derivados de espumas produzidas com suspensão contendo 35%-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de ácido propanoico e diferentes teores de suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético ou CAC seco.

As amostras com ácido propanoico sofreram as maiores densificações observadas nesta etapa do trabalho embora sua retração linear tenha sido próxima à das espumas preparadas com leucina. A retração linear e porosidade total de amostras preparadas com ácido propanoico e sem cimento, aferidas após queima a 1600 °C for 5 h, foram $16,84 \pm 0,49 \%$ e $87,83 \pm 0,58 \%$, respectivamente. Ao se comparar esses valores com aqueles das amostras com ácido propanoico e suspensão aquosa de CAC, pode-se concluir que, após a adição de cimento, a densificação e redução da porosidade total foram acompanhadas de retração linear após a queima.

A densificação da amostra preparada com ácido propanoico e suspensão aquosa de cimento acarretou a formação de paredes de poros densas, como mostra a micrografia da Figura 5.29(a). Além dos poros mais distantes e em

menor quantidade, também há maior presença de poros grandes em comparação à microestrutura da amostra preparada com leucina [Figura 5.29(b)].

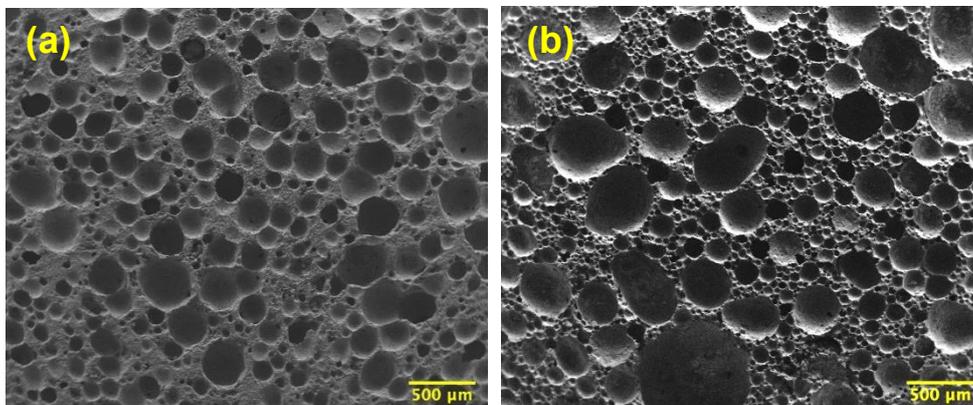


Figura 5.29 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras preparadas com 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e (a) 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ ácido propanoico ou (b) 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, após queima a 1600 °C por 5 h.

Os valores de variação dimensional reportados foram diretamente proporcionais à porosidade total dos corpos cerâmicos anteriormente ao tratamento térmico, e estão associados à densificação dos corpos de provas. Valores tão elevados de retração linear são entraves à aplicação tecnológica de cerâmicas macroporosas derivadas de espumas estabilizadas com partículas. Devido a variações dimensionais de tais magnitudes, a manufatura de corpos de grandes volumes e com geometrias complexas é dificultada, o que motiva a investigação de rotas para controle da retração após tratamento térmico de cerâmicas refratárias macroporosas.

As alterações microestruturais ocasionadas pela adição de suspensão aquosa de CAC nas espumas aqui discutidas também podem ser avaliadas por meio da observação da microestrutura em estereomicroscópio (Figura 5.30). Apesar da menor resolução, as micrografias obtidas por estereomicroscópio também apresentaram as mesmas informações sobre o tamanho e formato dos poros obtidas pela microscopia eletrônica de varredura. Como se trata de uma técnica mais econômica e prática, a estereomicroscopia foi adotada ao longo

deste trabalho. A amostra contendo ácido propanoico apresentou poros maiores, com perímetro circular e estrutura sólida densa separando as células, como é destacado na Figura 5.30(b). Comparativamente, espumas contendo leucina e suspensão aquosa de CAC apresentaram microestruturas mais porosas [Figura 5.30(c-h)], com tendência ao crescimento das células com a maior adição de CAC. Amostras com CAC seco apresentaram grandes agregados densos que se formaram devido à inadequada dispersão destas partículas na estrutura da espuma fresca.

Após a medida de poros observados nas microestruturas das amostras, confirmou-se que a adição de cimento de aluminato de cálcio acarretou em alterações na distribuição de tamanhos de poros, como se pode observar nas curvas de distribuição discreta [Figura 5.31(a)] e acumulada [Figura 5.31(b)] obtidas. Para os corpos derivados de espumas preparadas com leucina e CAC líquido, observou-se o aumento do número de poros com maiores diâmetros, seguido de uma maior dispersão nos tamanhos registrados quando o cimento de aluminato de cálcio foi adicionado. Já a adição de CAC seco resultou no aumento do tamanho médio de poros, resultando em uma distribuição de tamanhos de poros mais larga. A maior dispersão de tamanhos de poros foi identificada para a amostra preparada com ácido propanoico, como também pode se confirmar pelos valores listados na Tabela 5.7. Ela está associada aos efeitos de desestabilização de bolhas que esta sofreu após a incorporação da suspensão aquosa de CAC reativada à espuma.

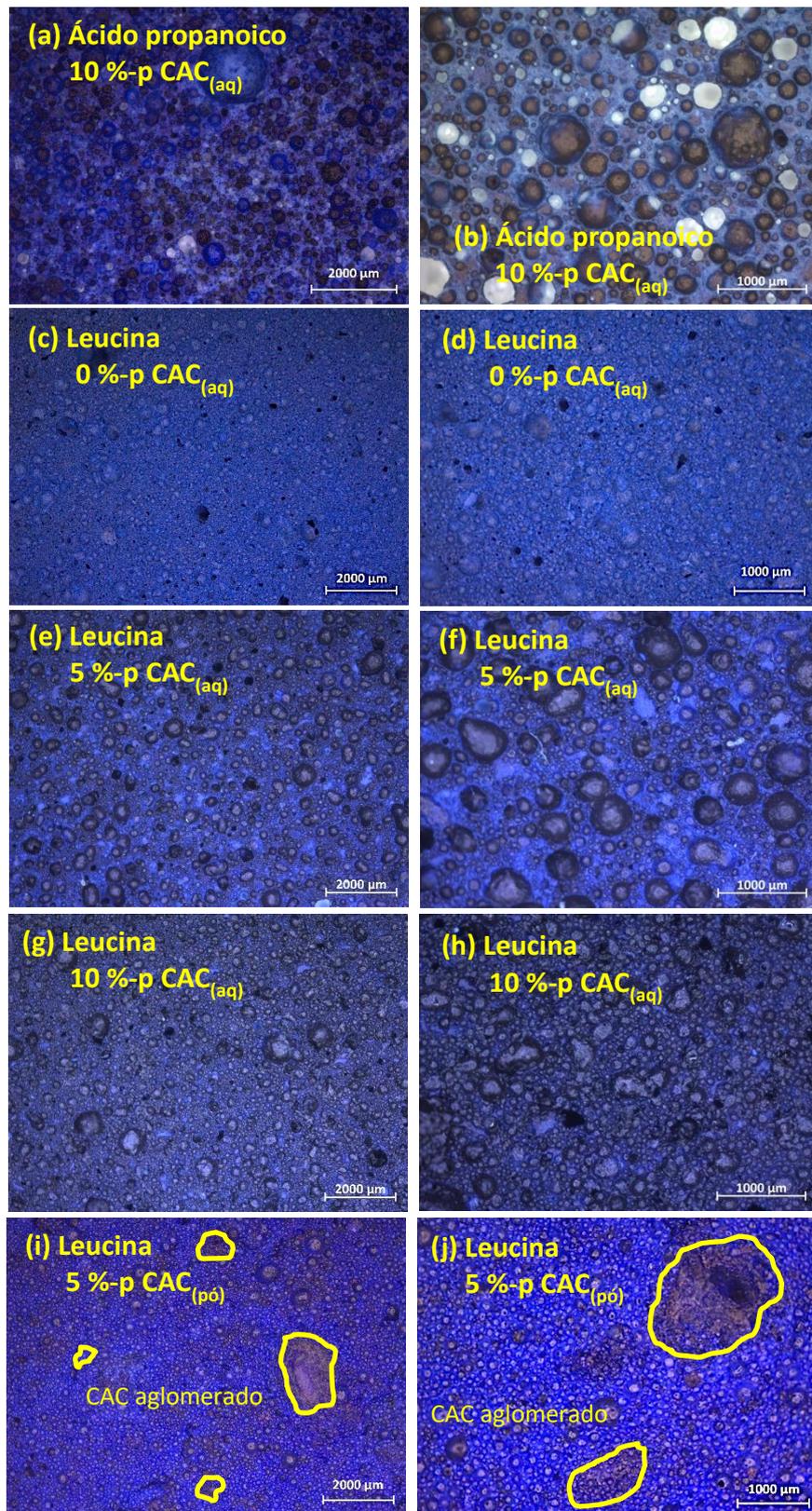


Figura 5.30 - Microestrutura de espumas derivadas de suspensão de alumina A1000SG, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou $20 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de ácido propanoico e CAC em suspensão aquosa ou em pó, queimadas a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

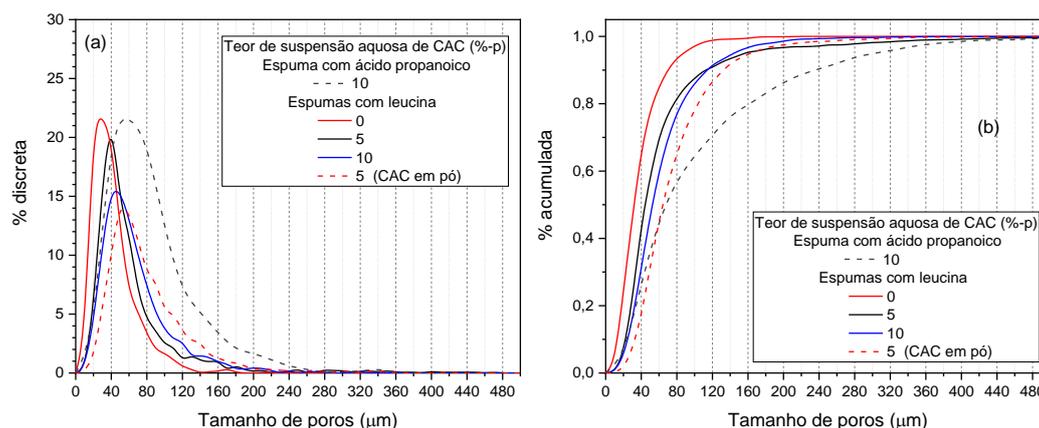


Figura 5.31 - Distribuição de tamanhos de poros (a) discreta e (b) cumulativa para corpos macroporosos queimados a 1600°C por 5h, derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35%-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina ou 20 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de ácido propanoico e diferentes teores de suspensão de CAC reativada com ácido acético, ou CAC seco.

Tabela 5.7 - Distribuição de tamanho de poros para cerâmicas macroporosas preparadas com suspensão com 35%-vol de alumina A1000SG, ácido propanoico ou leucina e suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético, após queima a 1600°C por 5h

Suspensão aquosa de CAC (%-p)	Ácido propanoico	Leucina			
	10	0	5	10	5 (CAC seco)
d_{10} (µm)	26	13	23	25	33
d_{50} (µm)	67	32	44	53	64
d_{90} (µm)	149	70	112	114	133

Os valores de tamanhos de poros listados na Tabela 5.7 apontam para o aumento gradual do tamanho das células obtidas na microestrutura de amostras macroporosas derivadas da espuma com leucina, com a maior adição de cimento de aluminato de cálcio em suspensão. Tal efeito poderia indicar que houve a desestabilização destes sistemas após a dispersão do ligante, no entanto, como apontado por Juillerat *et al.* [243,244], caso houvesse desestabilizado, deveriam ser observadas a formação de janelas nas paredes

dos poros seguida da presença de poros parcialmente colapsados. No entanto, não se observou variações importantes na porosidade total das composições preparadas com leucina, e nenhuma alteração microestrutural adicional que aponte a atuação dos fenômenos de envelhecimento (veja a Figura 5.27). Essas observações indicam para um possível esforço do sistema para acomodação das partículas maiores na estrutura celular, e cabe melhores estudos para melhor compreensão do fenômeno.

5.3.2 Redução da retração linear por substituição da alumina

Como mencionado anteriormente, a elevada retração dimensional após o tratamento térmico de cerâmicas macroporosas avaliadas neste estudo impõe limitações ao processamento de amostras. Torna-se importante avaliar mecanismos que permitam reduzir tais variações dimensionais nestes sistemas. Para tanto, uma possível rota pode ser a substituição de parte da alumina A1000SG, que apresenta elevada área superficial específica ($8,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e tamanho médio de partícula pequeno ($d_{90} = 2,6 \text{ }\mu\text{m}$ e $d_{50} = 600 \text{ nm}$), por uma alumina com menor área superficial específica e maior tamanho de partícula. Assim, a densificação sofrida durante a sinterização poderia ser menor e conseqüentemente, a retração linear reduzida. Portanto, realizou-se o estudo de substituição gradual de parte da alumina A1000SG pela alumina CL370 (Almatis, Alemanha). Tal alumina apresenta área superficial específica equivalendo a $3,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e distribuição bimodal de partículas, com $d_{90} = 7,0 \text{ }\mu\text{m}$ e $d_{50} = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$. Além de suas propriedades físicas, a CL370 tem custo 3 vezes inferior ao da A1000SG, segundo o fornecedor. Portanto, torna-se atrativa a substituição de parte desta alumina por aquela.

Frações da massa de A1000SG foram substituídas por CL370 e a suspensão foi preparada conforme informado na seção 4.1.1. A seguir, espumas foram preparadas com $10 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e corpos de provas foram moldados. Os corpos foram inicialmente mantidos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h e em seguida, secos a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. A seguir, foram queimados a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

Com a adição de alumina mais grossa houve a redução da porosidade total dos corpos de provas após secagem a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e após queima a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, como pode-se acompanhar na Figura 5.32(b). Com até 50 %-p

de CL370 atingiu-se porosidade próxima a 80 % após a queima, enquanto a adição de maior quantidade desta alumina culminou na expressiva redução da porosidade total para próxima a 65 %.

De forma proporcional, verificou-se a elevação da densidade volumétrica dos corpos de provas com a maior quantidade de alumina CL370 [Figura 5.32(a)], sendo que corpos contendo 60 %-p da fração de sólidos composta por esta alumina apresentaram a maior densificação após a queima a 1600 °C. Embora a adição de CL370 tenha acarretado na maior densidade dos corpos de provas, até 50 %-p dessa matéria-prima em substituição da alumina A1000SG permitiu que sólidos com elevada porosidade (~80 %) fossem obtidos. Além disso, como pode ser observado na Figura 5.32(a), a retração linear após queima foi reduzida de 19 % para aproximadamente 14 % quando 50 %-p de CL370 foi adicionada em substituição à alumina de menor tamanho de partícula.

A substituição parcial da alumina fina por partículas maiores também acarretou a presença de poros maiores na microestrutura de corpos queimados a 1600 °C. Como se verifica na Figura 5.33, o tamanho de referência para o qual 90 % das células se encontravam abaixo (d_{90}) aumentou com a adição de CL370, enquanto d_{50} e d_{10} não sofreram mudanças tão intensas. Embora o número de poros grandes tenha aumentado, não se identificou reduções expressivas na porosidade total dessas amostras, como apresentado na Figura 5.32, o que sugeriria que a espuma em análise envelheceu. Essas observações indicam que a espuma, para acomodar partículas grandes em sua estrutura, sofreu mudanças topológicas que acarretaram o aumento do tamanho de algumas células. Tal hipótese deve ser cuidadosamente avaliada em futuros trabalhos fundamentais sobre a estrutura de espumas líquidas contendo partículas sólidas.

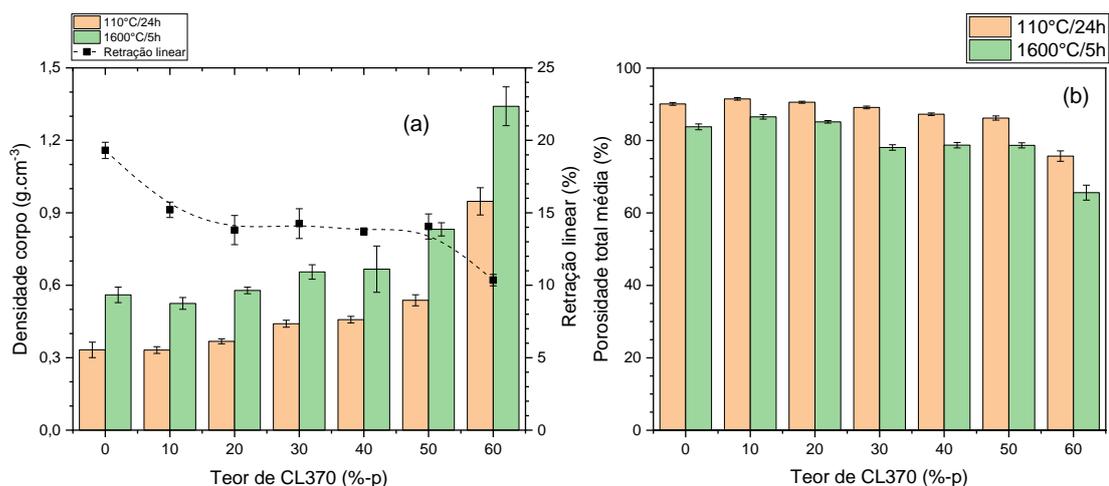


Figura 5.32 - Propriedades físicas de composições com $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensão contendo 35%-vol de aluminas A1000SG e CL370: (a) porosidade total e (b) densidade volumétrica e retração linear, medidas após secagem a 110°C por 24h e queima a 1600°C por 5h. As linhas tracejadas foram adicionadas apenas para guiar os olhos.

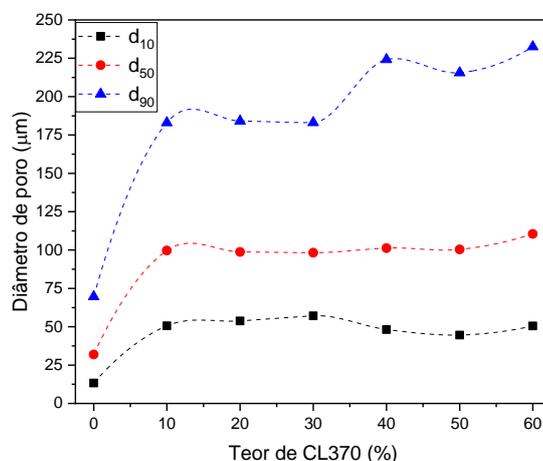


Figura 5.33 - Valores de referência para distribuição de tamanho de poros em função do teor de alumina CL370 em substituição à A1000SG. As espumas foram preparadas com $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, sem a adição de ligantes, e as análises foram realizadas em corpos queimados a 1600°C por 5 h.

Considerando o conjunto de propriedades físicas e o impacto econômico obtido quando A1000SG é parcialmente substituída por CL370, a suspensão contendo 50 %-p de CL370 e 50 %-p de A1000SG foi selecionada para preparo de novas composições contendo a suspensão aquosa de CAC. Esse ligante foi adicionado à proporção de 0 a 15%-p acima da massa de alumina, após reativação com ácido acético. Novamente, espumas com 5 %-p de CAC seco também foram preparadas para comparação. Os corpos de provas foram curados a 50 °C por 24 h, secos a 110 °C por 24 h e queimados a 1600 °C por 5 h.

A progressiva adição da suspensão aquosa de CAC à espuma estabilizada com alumina conduziu ao aumento da densidade dos corpos de provas após secagem a 110 °C, como apresentado na Figura 5.34. Embora tais corpos também tenham sofrido densificação após a queima a 1600 °C, não se observou variação dimensional proporcional à densidade deles após o tratamento térmico. Se por um lado esperava-se a elevação da densidade dos corpos devido a adição de maior quantidade de sólidos à espuma, esperava-se também a redução da retração linear devido à menor porosidade resultante, o que não se verificou.

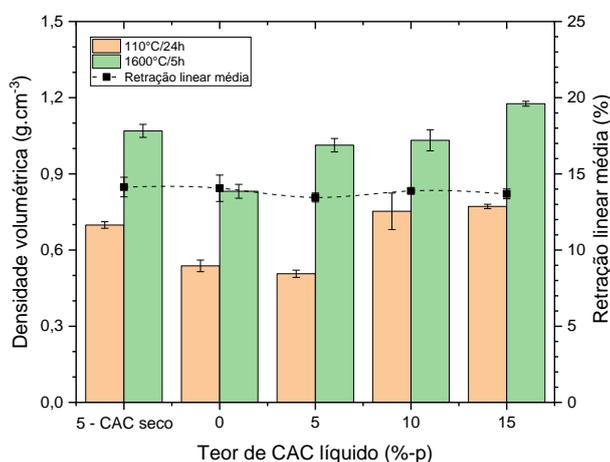


Figura 5.34 - Densidade volumétrica após secagem a 110°C e queima a 1600°C por 5h e respectiva retração linear para corpos de provas de espumas preparadas com 35%-vol de aluminas A1000SG (50%-p) e CL370 (50%-p), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético, ou CAC seco.

Por meio da aferição da resistência mecânica e porosidade total dos corpos de provas com diferentes concentrações, apresentada na Figura 5.35, pôde-se atestar que adições de até 10 %-p de suspensão aquosa de CAC contribuíram para a elevação da resistência mecânica do material. Tais tendências foram verificadas em corpos de provas secos a 110 °C por 24 h [Figura 5.35(a)] e queimados a 1600 °C por 5 h [Figura 5.35(b)].

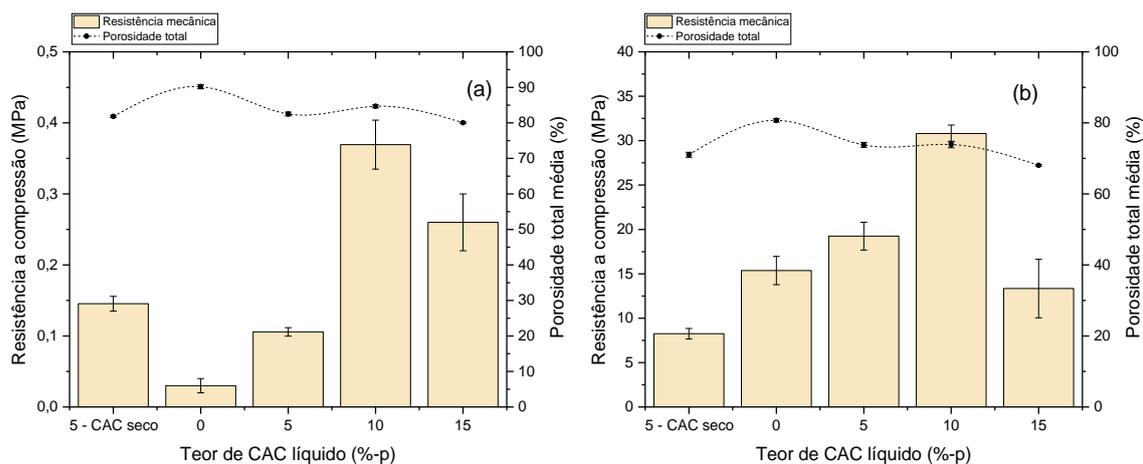


Figura 5.35 - Resistência mecânica à compressão uniaxial e porosidade total de corpos de provas derivados de espumas preparadas com suspensão com 35 %-vol de aluminas A1000SG (50 %-p) e CL370 (50 %-p), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e diferentes quantidades da suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético ou CAC seco, após (a) secagem a 110 °C por 24 h ou (b) queima a 1600 °C por 5 h.

A adição de cimento em suspensão ou como pó seco acarretou a diminuição da porosidade total, o que pode estar associado à adição de maior quantidade de sólidos na estrutura das espumas. No entanto, a pronunciada variação de porosidade total verificada quando 15 %-p de suspensão aquosa de CAC foi adicionada sugere que, nesta composição, mecanismos de envelhecimento foram ativados. Ao obter resultados semelhantes para espumas estabilizadas com alumina e ligadas por cimento de aluminato de cálcio, Juillerat *et al.* [244] sugeriram que a redução da concentração de surfactante por área de

partícula sólidas quando as partículas de cimento são inseridas podem acarretar na formação de espumas menos estáveis, e portanto, mais suscetíveis a envelhecer. O mesmo mecanismo pode ter ocorrido nas espumas com 15 %-p de suspensão aquosa de cimento. Quando os resultados obtidos para corpos de provas preparados com CAC seco e CAC em suspensão aquosa são comparados, pode-se concluir que a melhor dispersão das partículas de cimento derivadas da suspensão aquosa trouxe vantagens importantes. Além de favorecerem a maior resistência mecânica, a porosidade total dos corpos de provas não foi afetada.

A presença de poros grandes, com diâmetros aproximando-se a 2000 μm , foi identificada nas amostras preparadas com 15 %-p de suspensão aquosa de CAC, como observado na Figura 5.36(g-h). Na Figura 5.36 também pode-se observar que, com aumento do teor de CAC em suspensão aquosa, o número de células grandes também aumentou.

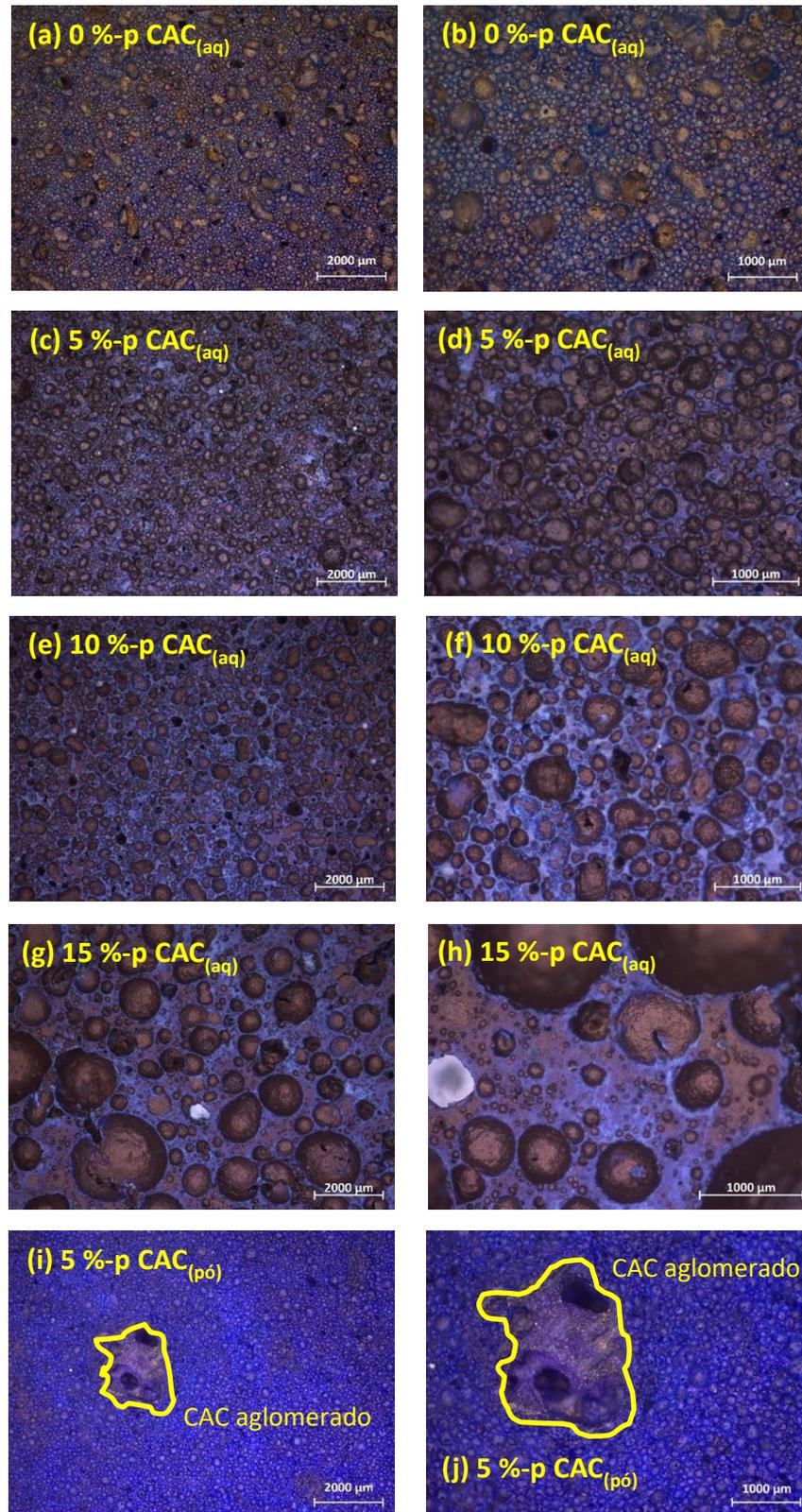


Figura 5.36 - Microestruturas de amostras preparadas com suspensão contendo 50 %-p corresponde a A1000SG e 50%-p a CL370, 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ de leucina e CAC seco ou em suspensão, queimadas a 1600°C por 5h.

Por meio das curvas de distribuição de tamanho de poros (Figura 5.37) e nos valores de referência listados na Tabela 5.8 pode-se verificar que adições de CAC levaram ao aumento do tamanho de poros. Nessa tabela observa-se que o tamanho no qual 90% das células se encontravam abaixo (d_{90}) cresceu progressivamente. Em comparação aos demais casos, uma distribuição de tamanhos mais larga foi identificada para a cerâmica macroporosas com 15 %-p de suspensão de CAC, o que pode ser um indicativo do envelhecimento dela antes da solidificação.

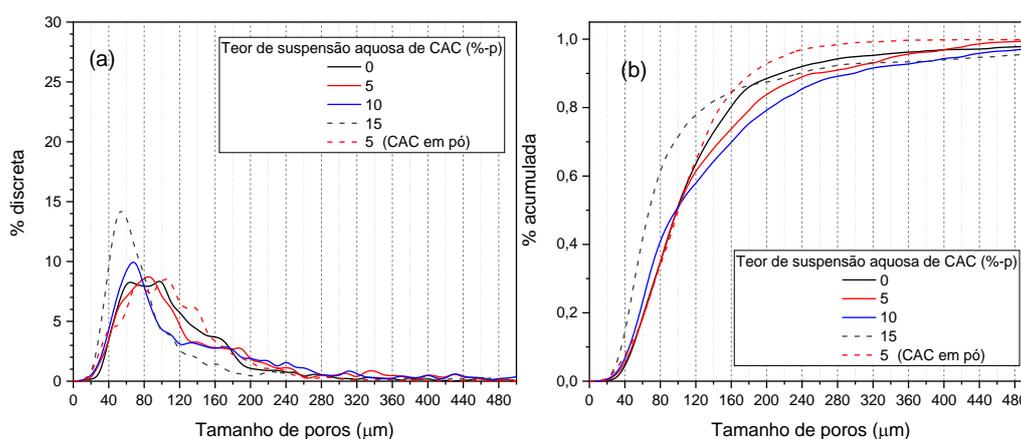


Figura 5.37 - Distribuição de tamanhos de poros (a) discreta e (b) cumulativa para corpos macroporosos queimados a 1600°C por 5h, derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35 %-vol de alumina composta por 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e diferentes teores de suspensão de CAC reativada com ácido acético, ou CAC seco.

Novamente, grandes agregados foram verificados na amostra preparada com cimento de aluminato de cálcio em pó [Figura 5.36(i-j)], indicando sua má dispersão na estrutura da espuma fresca. Como consequência, uma distribuição de tamanho de poros ampla e a presença de grandes defeitos acarretaram a sua inferior resistência mecânica e reduzida porosidade total, como ilustrado na Figura 5.35.

Tabela 5.8 - Distribuição de tamanho de poros para cerâmicas macroporosas preparadas com suspensão com 35%-vol de alumina com 50 %-p de A1000SG e 50%-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensão aquosa de CAC reativada com ácido acético, após queima a 1600°C por 5h

Suspensão aquosa de CAC (%-p)	0	5	10	15	5 (CAC em pó)
d₁₀ (μm)	50	48	45	36	45
d₅₀ (μm)	98	99	98	67	100
d₉₀ (μm)	216	250	300	306	177
d₉₉ (μm)	700	454	620	997	300

O acompanhamento da evolução do módulo de Young (E) durante a queima de cerâmicas porosas é uma importante ferramenta que apresenta as transformações que estes materiais sofrem ao longo deste processo e que refletem na resistência mecânica. Os perfis de E *in situ*, avaliados segundo descrito em 4.3.13 para corpos de provas preparados com espumas derivadas de suspensões contendo 100 %-p de A1000SG ou 50 %-p de A1000SG e 50 %-p de CL370, ambas com 10 %-p de suspensão aquosa de CAC, são mostrados na Figura 5.38.

Os valores iniciais de E para essas composições indicam que a amostra cuja alumina mais fina foi parcialmente substituída pela CL370 era mais forte, como os resultados de resistência mecânica também mostraram. Em ambas as amostras, a redução de E durante o aquecimento em temperaturas intermediárias (~200 °C) se deu devido à decomposição de hidratos resultantes da reação do cimento de aluminato de cálcio e água. Acima de 900 °C, o módulo de Young começou a aumentar, indicando o início da sinterização, e as curvas seguiram ascendentes também durante o resfriamento, se estabilizando aproximadamente em 1,5 GPa e 2,5 GPa para as composições com A100SG e A1000SG com CL370, respectivamente.

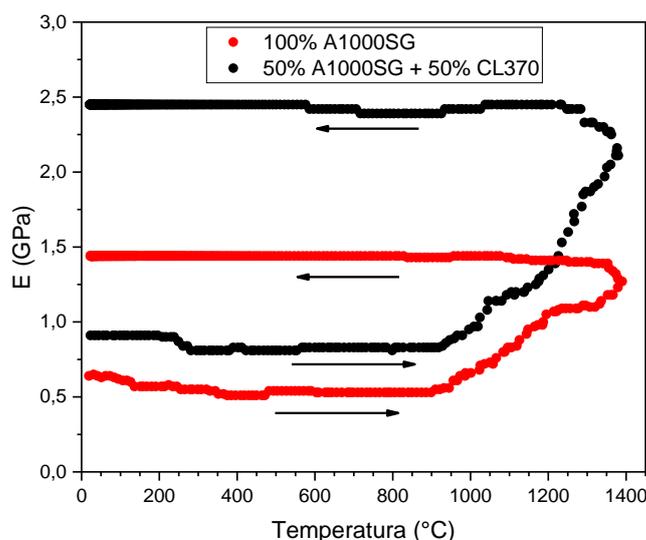


Figura 5.38 - Evolução do módulo de Young (E) em função da temperatura, para amostras derivadas de espumas preparadas com $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensões contendo 35 %-vol de alumina, com 100 %-p A1000SG ou 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370 e 10 %-p de suspensão aquosa de CAC.

Na Figura 5.39, as medidas de condutividade térmica efetiva de amostras preparadas com as espumas contendo A1000SG ou 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370 e 10 %-p de suspensão aquosa de CAC, após tratamento térmico a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, são apresentadas. A diminuição dessa propriedade em função da temperatura evidencia a redução da capacidade de transferência de energia térmica dessas amostras até $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Embora a redução mais pronunciada da condutividade térmica efetiva tenha ocorrido até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ devido ao espalhamento de fônons, a condutividade térmica apresentou constante diminuição em todo intervalo de medida.

Os perfis obtidos sugerem que essas amostras eram majoritariamente constituídas por células fechadas [352], e devem apresentar valores de k_{eff} ainda menores acima de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ com a possibilidade de atenuação do transporte de calor por radiação infravermelha caso existam poros capazes de interagir com essas ondas. Perfis semelhantes podem ser verificados em cerâmicas preparadas com alumina globular [166], que também apresentam poros fechados e têm decréscimo na condutividade térmica em temperaturas

intermediárias. No entanto, como materiais com alumina globular não possuem microestrutura adequada para interação com a radiação em elevadas temperaturas, a condutividade térmica aumenta acima de 1000 °C (veja a Figura 3.2).

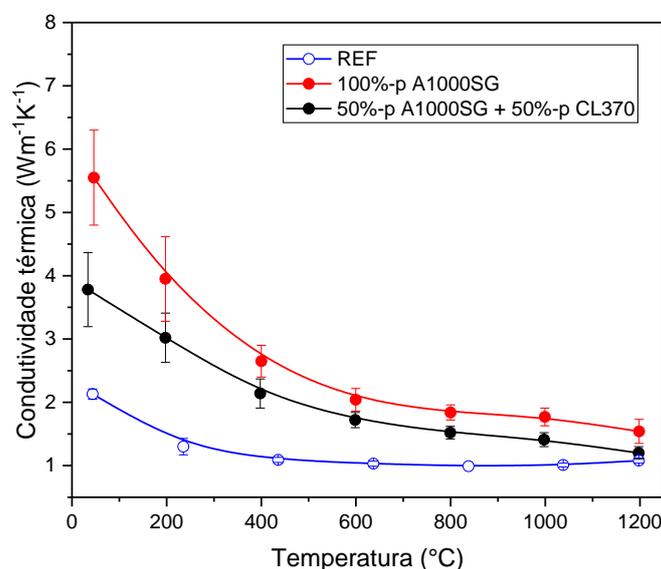


Figura 5.39 - Condutividade térmica até 1200 °C para amostras derivadas de espumas preparadas com 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensões contendo 35 %-vol de alumina (100 %-p A1000SG ou 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370) e 10 %-p de suspensão aquosa de CAC previamente queimadas a 1600 °C por 5 h. Os resultados de uma composição aluminosa de referência (REF) preparada com surfactante orgânico e 5 %-p de CAC também é plotada.

Dados de condutividade térmica de uma cerâmica macroporosa com Al_2O_3 e CAC, mas preparada com um surfactante orgânico (REF), também são mostrados Figura 5.39. Esse material apresentava microestrutura composta majoritariamente por poros interconectados [75], o que contribuiu para a redução de sua condutividade térmica até 1000 °C devido ao espalhamento de fônons, sendo registrado o aumento dessa propriedade quando avaliada acima dessa temperatura. Tanto a menor condutividade térmica em temperatura ambiente quanto o aumento dessa propriedade em temperaturas elevadas são previstos por modelos matemáticos [353–356] e foram verificados em medidas

experimentais em cerâmicas celulares com diferentes tamanhos de células abertas [321,355,356].

Quando são comparados os valores de condutividade térmica das composições com 100 %-p A1000SG e aquelas com 50%-p A1000SG e 50 %-p CL370, os valores superiores para as amostras preparadas somente com A1000SG refletem as mudanças que ocorreram durante a queima. Esses corpos de provas sofreram 20 % de retração linear, o que acarretou maior quantidade de poros fechados na estrutura, que contribuem para a condução por vibrações na rede. Por outro lado, essa composição deve apresentar maior capacidade de isolamento térmico acima de 1200 °C devido ao tamanho das células, que devem interagir com a radiação e levar a uma importante redução de k_{eff} . Os resultados indicam que cerâmicas porosas derivadas de espumas estabilizadas com partículas terão melhor desempenho no isolamento de calor acima de 1000 °C enquanto materiais com maior quantidade de poros abertos, como os obtidos de cerâmicas preparadas com espumas estabilizadas com surfactantes, são mais adequados em temperaturas intermediárias.

A adição da suspensão aquosa de CAC como ligante para espumas estabilizadas com Al_2O_3 se mostrou eficaz por promover o aumento da resistência mecânica dos sólidos macroporosos sem prejudicar a porosidade total desses corpos, embora tenha resultado no aumento do tamanho médio dos poros. Dessa maneira, cerâmicas macroporosas foram produzidas, no entanto, sua retração linear após queima a 1600°C foi elevada e pode trazer dificuldades na produção de amostras mais volumosas. Apesar da efetiva redução das variações dimensionais após este tratamento térmico causadas pela substituição de parte da alumina mais fina por aquela mais grossa, um maior controle da retração linear após queima é desejado. Portanto, na próxima seção, a formação de hexaluminato de cálcio (CA_6) na microestrutura destas espumas como uma forma de contrabalancear sua retração é discutida.

5.4 Controle da retração por meio da formação *in situ* de hexaluminato de cálcio

O hexaluminato de cálcio ou hibonita, também conhecido com CA_6 , é uma fase cerâmica do sistema Al_2O_3 -CaO com estequiometria $1CaO:6Al_2O_3$. Quando

essa fase é formada diretamente da reação de Al_2O_3 e fontes de CaO , cristais com morfologia equiaxial ou acicular podem ser formados dependendo do empacotamento dos precursores no momento da reação [357–359], que ocorre acima de 1400°C . À formação do CA_6 está associada uma expansão volumétrica devido ao seu menor volume molar em relação aos precursores [321]. A formação de CA_6 em formato de agulha é considerada benéfica em refratários macroporosos para isolamento térmico pois, além de contrabalancear a retração linear devido à sinterização da cerâmica, apresenta baixa condutividade térmica intrínseca, induz a formação de poros pequenos e atua no reforço mecânico do corpo [188,358]. Corpos de provas contendo aproximadamente 100% de CA_6 formado *in situ*, produzidos e caracterizados por Borges *et al.* [321], apresentaram expansão linear de aproximadamente 0,5 % após tratamento térmico a 1600°C por 5 h, indicando o potencial que essa fase possui em contribuir para a menor retração de queima das composições avaliadas.

Diferentes fontes de CaO foram avaliadas na produção de materiais cerâmicos refratários (concretos e cerâmicas macroporosas) visando a produção de CA_6 *in situ* [321,357,359,360]. Entre estas, a associação do carbonato de cálcio (calcita, CaCO_3) com alumina resultou, em temperaturas intermediárias (600°C – 850°C), no aumento anômalo do módulo de Young de concretos e cerâmicas macroporosas [360,361]. Embora as razões para tal efeito permaneçam desconhecidas, elas podem estar associadas à formação de hidróxidos de dupla camada com a estrutura da hidrocalumita, com fórmula $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+\text{X}^-\cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde X é o ânion localizado entre as lamelas de hidróxidos de cálcio e alumínio (OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- etc.) e neutralizam as cargas entre estas lamelas [362,363]. Fases com a estrutura da hidrocalumita foram identificadas em composições de cerâmicas macroporosas preparadas com Al_2O_3 e CaCO_3 . Tais fases se decompõem próximo a 600°C , resultando em CaO e $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [364,365]. A última fase, também conhecida como maienita ou C_{12}A_7 , libera ânions peróxido ($[\text{O}-\text{O}]^{2-}$) até 650°C , quando apresenta transformação de fase, resultando em uma estrutura cujos parâmetros de rede aumentam rapidamente com a temperatura [366–368].

Além de causar o fortalecimento do material em temperaturas intermediárias, o CaCO_3 também pode beneficiar a formação de CA_6 em forma de agulha pois a sua decomposição deve resultar no menor empacotamento das

partículas, situação que favorece a formação da morfologia citada [359]. Por isso, a formação de CA_6 por meio da reação entre alumina e $CaCO_3$ foi avaliada como uma possível forma de controle da retração de queima dos corpos de provas produzidos com espumas estabilizadas com Al_2O_3 e leucina e contendo CAC líquido como ligante.

Corpos de provas derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35 %-vol de Al_2O_3 , sendo 100 %-p A1000SG ou 50 %-p A1000SG e 50%-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e 10 %-p de suspensão aquosa de CAC estabilizada com gluconato e reativada com ácido acético, foram preparadas com diferentes quantidades de $CaCO_3$ ($d_{10}= 1,49 \mu\text{m}$, $d_{50}= 7,38 \mu\text{m}$ e $d_{90}= 12,64 \mu\text{m}$, Imerys, Doresópolis, Brasil). Essa matéria-prima foi adicionada à espuma após dispersão do cimento e corpos de provas foram moldados, curados a 50°C por 24h, secos a 110°C por 24h e queimados a 1600°C por 5h.

5.4.1 Composições com alumina A1000SG

Para corpos de provas derivados de espumas preparadas com 100 %-p de alumina A1000SG, a adição de CAC resultaria na formação teórica de aproximadamente 20 %-p de CA_6 . Nessa condição, não se registrou variação na retração linear após o tratamento térmico a 1600°C , como mostra a Figura 5.40. Por outro lado, reduções no valor de porosidade total foram observados. A redução no volume de células vazias foi constante com a adição de $CaCO_3$, embora reduções importantes na retração linear também foram observadas. Essa propriedade variou de aproximadamente 19 % (0 %-p de CA_6 teórico) para 9 % (100 %-p de CA_6 teórico).

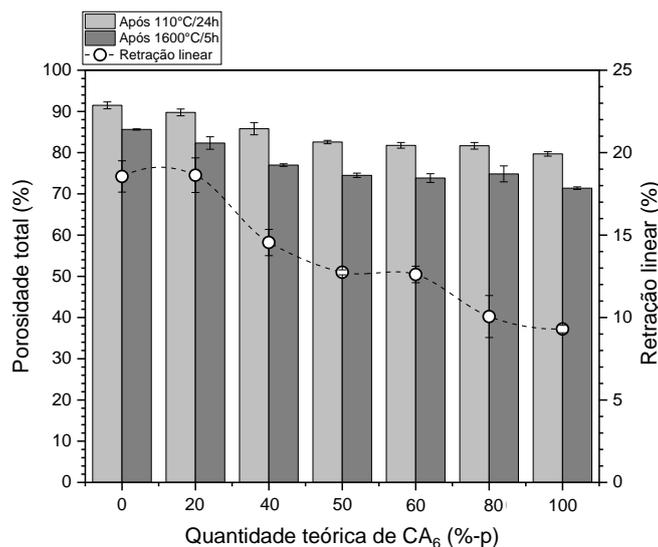


Figura 5.40 - Porosidade total e retração linear de corpos de provas de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA₆ variando de 0 a 100 %-p. Medidas após secagem a 110°C por 24h ou queima a 1600°C por 5h.

Como mostra a Figura 5.41, a associação de CAC e CaCO₃ acarretou a elevação progressiva da resistência mecânica após secagem a 110 °C por 24 h, acompanhando a redução progressiva da porosidade total nessa ocasião. Por outro lado, corpos de provas com maior teor de CA₆ se mostraram mais fracos após tratamento térmico a 1600 °C. A mesma tendência foi verificada em cerâmicas macroporosas preparadas com alumina, carbonato de cálcio e cimento de aluminato de cálcio, cujas bolhas foram estabilizadas com um surfactante orgânico [321], e deve estar associada à formação de agulhas de CA₆ na parede dos poros, que acarreta na formação de vazios entre as diferentes partículas, além de possível microtrincamento devido à sua expansão volumétrica associada.

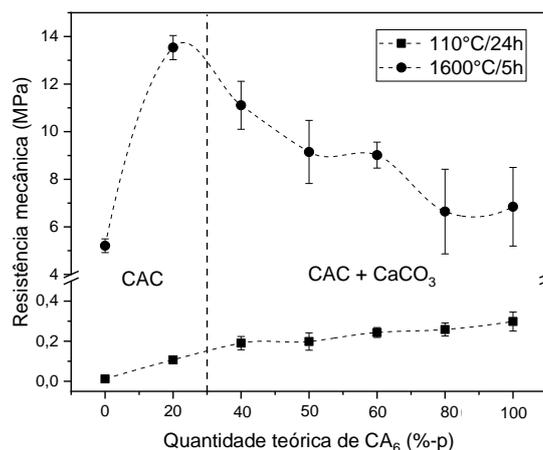


Figura 5.41 - Resistência à compressão uniaxial de corpos de provas de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 0 a 100 %-p. Medidas após secagem a 110°C por 24h ou queima a 1600°C por 5h.

Devido à baixa densidade da calcita ($\rho = 2,7 \text{ g.cm}^{-3}$), um grande volume desta matéria-prima foi necessário para a produção dos corpos de provas com diferentes teores de hibonita, o que acarretou dificuldades na dispersão adequada dessas partículas na estrutura da espuma fresca. Essa dificuldade poderia resultar em estruturas heterogêneas e o teor de hexaluminato de cálcio poderia não ser o mesmo estimado nos cálculos teóricos. Por isso, a difração de raios X e análise de Rietveld, como descritas na seção 4.3.7, foram empregadas para composições cujo teor teórico de CA_6 varia de 30 %-p a 100 %-p, após queima a 1600°C por 5h.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 5.42, as fases cristalinas majoritárias identificadas foram coríndon e CA_6 nas composições cujos teores teóricos de CA_6 variaram entre 30 %-p e 50 %-p. Traços de dialuminato de cálcio ou grossita (CA_2) foram identificados na composição com 60 %-p de CA_6 , sendo aquela fase presente também nas composições com 80 %-p e 100 %-p de hexaluminato de cálcio.

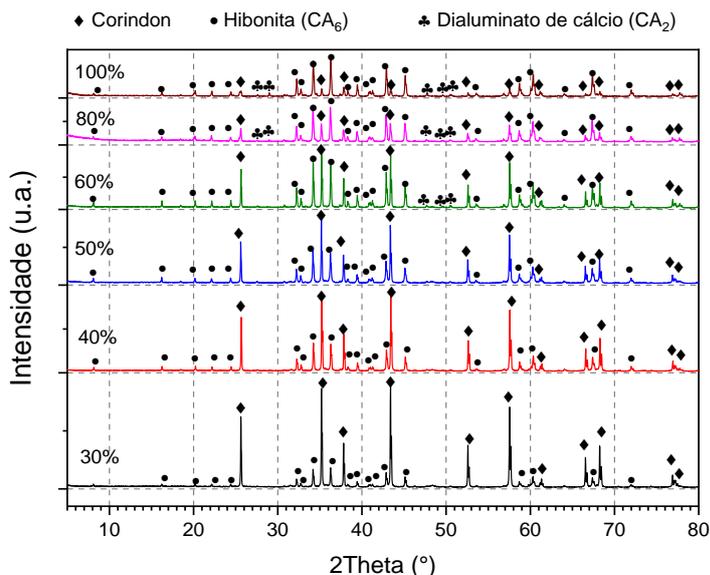


Figura 5.42 - Difrátogramas de raios X após tratamento a 1600 °C por 5 h de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA₆ variando de 30 a 100 %-p.

A presença de CA₂ também foi quantificada nas análises de Rietveld das composições com 80 %-p e 100 %-p teórico de CA₆. Os valores, listados na Tabela 5.9, indicam que, composições com até 60%-p de CA₆ teórico atingiram teores desta fase próximos aos projetados. A presença de grossita pode ser resultado da má dispersão das fontes de CaO na microestrutura das espumas. Isso pode ter limitado, em algumas regiões, a disponibilidade de Al₂O₃ para reagir com o CA₂ formado, o que resultaria em CA₆ [359].

Tabela 5.9 - Análise mineralógica quantitativa das composições preparadas 35 %-vol de alumina A1000SG, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 30 a 100 %-p.

CA₆ teórico (%-p)	Valores por refinamento (%-p)		
	Coríndon	Hibonita (CA₆)	Grossita (CA₂)
30	73,21	26,79	0
40	59,43	40,57	0
50	48,23	51,77	0
60	39,83	60,17	0
80	24,67	74,01	1,32
100	10,38	84,69	4,93

5.4.2 Composições com A1000SG e CL370

Tendências semelhantes de variação da retração de queima e da porosidade total após secagem a 110°C por 24h ou queima a 1600°C por 5h foram vistas para corpos de provas produzidos com suspensão de alumina quando metade da fração de A1000SG foi substituída por CL370 (Figura 5.44). Incrementos na adição de carbonato de cálcio e conseqüentemente, o aumento no teor de CA_6 teórico, levaram à menor redução de porosidade total após a queima. Além disso, corpos com 100 %-p de CA_6 teórico atingiram aproximadamente 4% de retração linear após queima, sendo uma importante marca. Quando os resultados mostrados na Figura 5.40, para corpos de provas preparados com A1000SG, são comparados com os apresentados na Figura 5.43, pode-se observar que a redução da retração linear atingida é próxima a 10% em todos os casos.

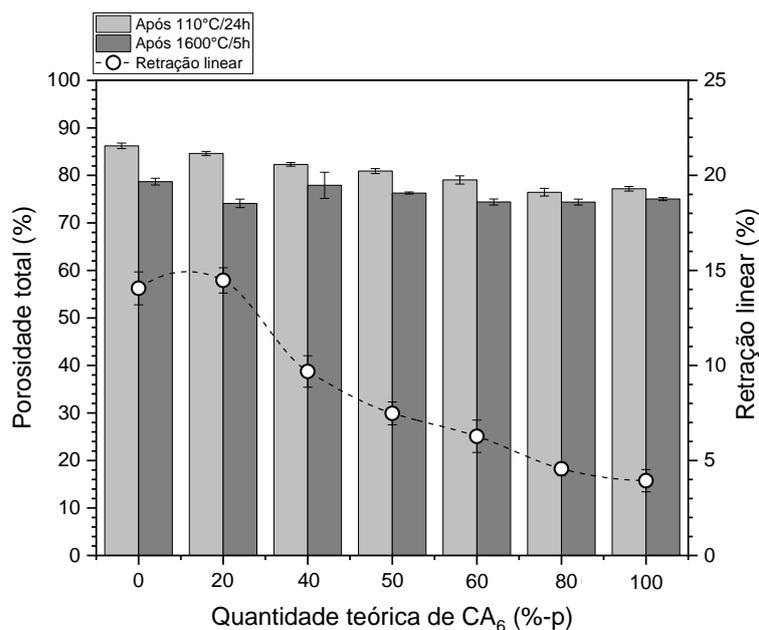


Figura 5.43 - Porosidade total e retração linear de corpos de provas de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina, sendo 50 %-p A1000SG e 50%-p CL370, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA₆ variando de 0 a 100 %-p. Medidas após secagem a 110 °C por 24 h ou queima a 1600 °C por 5 h.

Novamente, a adição de carbonato de cálcio ocasionou a redução da resistência mecânica de corpos de provas após o tratamento térmico a 1600°C (Figura 5.44), enquanto pequenas variações foram observadas nessa propriedade para amostras secas a 110°C por 24h. Embora a adição de carbonato de cálcio possa alterar as reações de hidratação do cimento de aluminato de cálcio durante o processo de cura desses materiais [369], os valores de resistência mecânica registrados para corpos de provas secos a 110°C não indicaram mudanças expressivas que possam estar associadas a isso. Por outro lado, a queda observada na resistência mecânica dos corpos de provas após queima a 1600°C pode estar relacionada à formação de hexaluminato de cálcio e, devido à sua expansão, à formação de microtrincas.

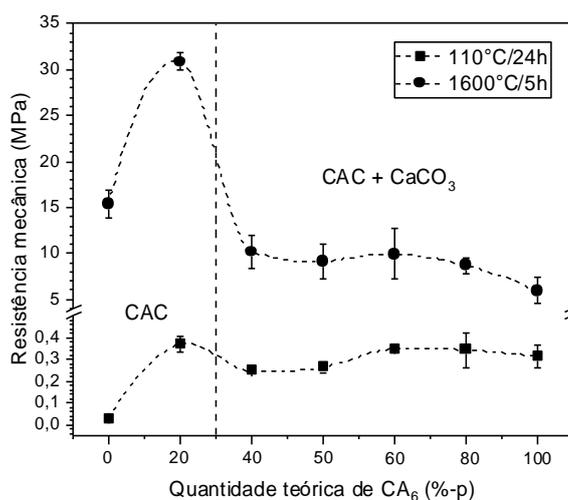


Figura 5.44 - Resistência mecânica à compressão uniaxial de corpos de provas de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina, sendo 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370, $10 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 0 a 100 %-p. Medidas após secagem a 110 °C por 24 h ou queima a 1600 °C por 5 h.

Semelhante aos resultados discutidos na seção anterior, coríndon e hibonita foram as fases cristalinas identificadas nas composições cujo teor de CA_6 teórico variava entre 30 %-p e 50 %-p, como visto na Figura 5.45. Traços de grossita (CA_2) foram observados na composição com 60 %-p de hibonita, e picos mais intensos, correspondentes a CA_2 , estiveram presentes nas composições com 80 %-p e 100 %-p de CA_6 .

A análise quantitativa, obtida por meio do refinamento de Rietveld, também mostrou a presença de CA_2 nas composições com 100 %-p e 80 %-p de hibonita (Tabela 5.10). Não se alcançou, nas duas condições, teores de CA_6 próximos ao teórico para cada composição. Novamente, a dificuldade de dispersão das partículas de $CaCO_3$ na estrutura da espuma pode ser responsável pela composição mineralógica resultante após o tratamento térmico a 1600 °C.

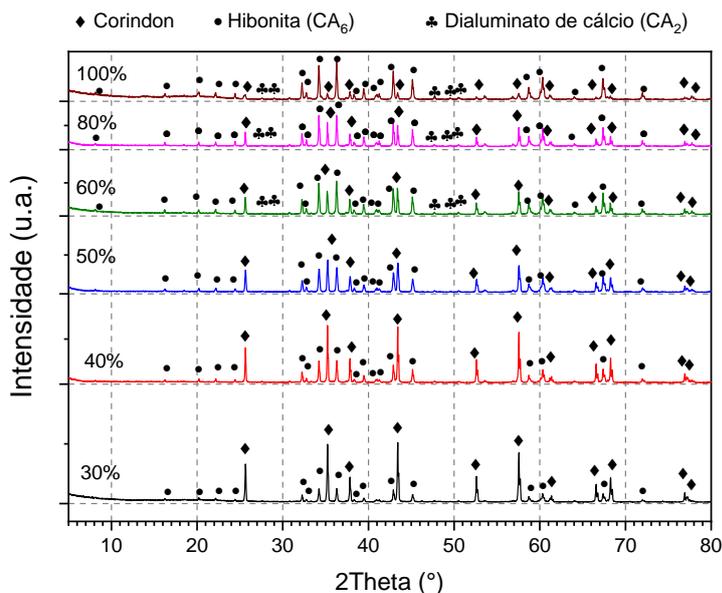


Figura 5.45 - Difrátogramas de raios X de pós após tratamento a 1600°C por 5h de composições preparadas com suspensão contendo 35 %-vol de alumina, com 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 30 a 100 %-p.

Tabela 5.10 - Análise mineralógica quantitativa das composições preparadas com 35 %-vol de alumina, com 50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de carbonato de cálcio, para formação teórica de CA_6 variando de 30 a 100 %-p.

CA_6 teórico (%-p)	Valores por refinamento (%-p)		
	Coríndon	Hibonita (CA_6)	Grossita (CA_2)
30	70,92	29,08	0
40	58,20	41,80	0
50	44,68	55,32	0
60	32,19	67,81	0
80	28,29	71,04	0,68
100	8,52	88,30	3,18

De acordo com esse conjunto de resultados, a adição de CaCO_3 se mostrou benéfica para o controle da retração de queima dos corpos de provas avaliados. No entanto, a redução da porosidade total das composições e a inadequada dispersão das partículas de carbonato de cálcio são fatores que limitam a formação de CA_6 e podem comprometer o desempenho do material no isolamento térmico. Uma alternativa que pode favorecer a dispersão do carbonato de cálcio seria a produção de uma espuma com estas partículas, que seria misturada à espuma estabilizada com Al_2O_3 . A produção de tal espuma e sua adição no sistema avaliado nesse estudo foram investigados na última etapa desta tese, e são apresentadas a seguir.

5.5 Espumas ultraestáveis de CaCO_3 (calcita) e sua ação no controle da retração linear de cerâmicas refratárias macroporosas

A calcita, fase utilizada neste trabalho, é o polimorfo mais estável de CaCO_3 encontrado na natureza [370]. Essa fase tem estrutura trigonal, e seus cristais têm superfícies formadas preferencialmente pelo plano (104). Na formação desses planos, para cada Ca^{2+} e CO_3^{2-} na superfície, uma ligação Ca-O é rompida. Devido à presença de Ca^{2+} com baixa coordenação, essas superfícies podem reagir rapidamente com moléculas de água, que ali adsorvem para satisfazer a coordenação do cálcio [370–372].

A superfície hidratada da calcita apresenta diferentes densidades de cargas a depender do pH do sistema, como registrado em medidas de potencial Zeta [372,373]. Embora exista a dependência da densidade de cargas com o pH, a concentração das mesmas se localiza nos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} [372]. Por isso, há a possibilidade de adsorção de moléculas ou íons metálicos por mecanismos de esfera interna (com formação de ligações químicas fortes) ou esfera externa (com interações fracas) [372,374]. Diferentes moléculas orgânicas como álcoois, ácidos carboxílicos e aminoácidos podem adsorver na superfície da calcita e desempenham papel importante na biomineralização e formação de estruturas de CaCO_3 com diferentes morfologias, como aquelas encontradas em carapaças, conchas e rádulas de moluscos [247,374,375].

Estudos teóricos e experimentais indicaram que a glicina adsorve, como zwitterion, na superfície da calcita hidratada por mecanismos de esfera

externa¹⁵. Os grupos funcionais amina e carboxila ficam voltados à superfície da partícula sólida enquanto os resíduos com menor densidade de carga ficam expostos ao meio [375]. Tal geometria de adsorção deve ser repetida para aminoácidos com maior massa molecular, o que favorece a hidrofobização parcial da região de adsorção devido à exposição da cauda apolar ao meio exterior. Com isso, espumas podem ser estabilizadas com partículas de calcita parcialmente hidrofobizadas, como já reportado na literatura para o sistema calcita-dodecil sulfonato de sódio [305]. Nesta seção, investigou-se a produção de espumas estabilizadas com calcita e leucina.

5.5.1 Produção e avaliação do tempo de vida de espumas estabilizadas com CaCO₃ (calcita)

A espumabilidade de suspensões de calcita foi avaliada conforme o método descrito na seção 4.3.3. Suspensões aquosas foram preparadas com 25 %-vol de calcita, concentração definida com base nas propriedades reológicas da suspensão obtida. Concentrações superiores a 25 %-vol de calcita resultaram em suspensões com elevada viscosidade, o que limitaria a produção de espumas por agitação mecânica. Após a dispersão das partículas de calcita, as suspensões obtidas apresentaram pH próximo a 8. Nessa condição, aminoácidos devem se apresentar como zwitterions ou ânions enquanto as partículas de calcita se encontram com baixa densidade de carga, próximas ao ponto de carga nula [376].

Espumas foram obtidas quando quantidades superiores a 6 mg de leucina foram adicionadas para cada grama de calcita dispersa na suspensão, como mostra a Figura 5.46. A adição de maiores quantidades de leucina favoreceu a estabilização de mais bolhas e conseqüentemente, aumento da viscosidade da espuma produzida.

¹⁵ São mecanismos de esfera externa aqueles em que a transferência de elétrons ocorrem por meio de uma ponte química, isto é, por meio de um intermediário. Em processos de adsorção por esfera externa, o adsorvente interage com a superfície por meio de um intermediário químico que se posiciona entre os dois, conectando-os [94].

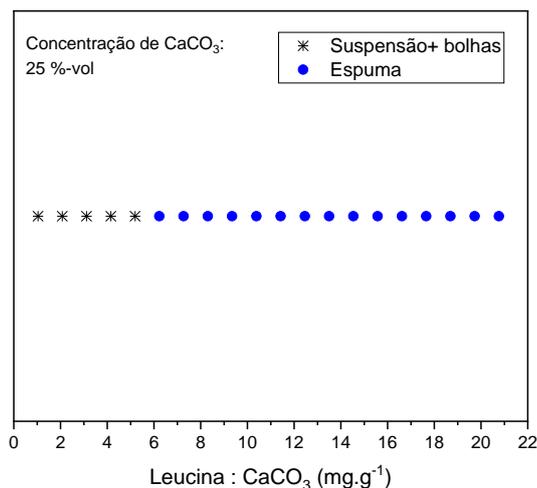


Figura 5.46 - Mapa empírico de espumabilidade de suspensões com 25 %-vol de calcita e diferentes quantidades de leucina. Medidas realizadas em temperatura ambiente, sem controle do pH.

Espumas com $7,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e $15,6 \text{ mg.g}^{-1}$ de leucina foram preparadas e a estabilidade aferida por meio de medidas da umidade com uso do equipamento descrito na seção 4.3.5. Os indicadores da estabilidade dessas espumas são apresentados na Figura 5.47.

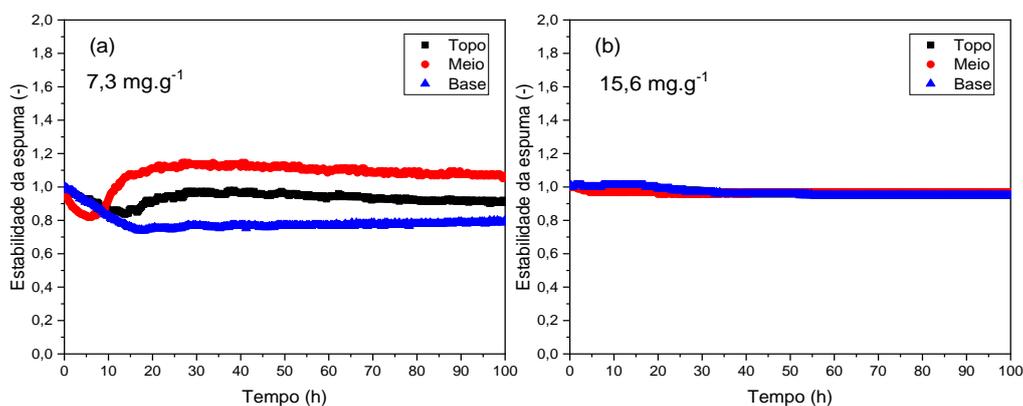


Figura 5.47 - Estabilidade das espumas produzidas com (a) $7,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ou (b) $15,6 \text{ mg.g}^{-1}$ de leucina. As medidas foram realizadas a 25°C , sem controle da umidade atmosférica.

Para a espuma produzida com $7,3 \text{ mg.g}^{-1}$ de leucina registrou-se o aumento da umidade na base da espuma com avanço do tempo, também

observado inicialmente pelos sensores posicionados no meio e no topo, sugerindo a migração de água por drenagem. Após 20 horas, sensores no topo e no meio indicaram menores valores de condutividade, apresentando-se mais secos em relação ao início das medidas. Esta espuma não se apresentou estável, sofrendo drenagem imediatamente após sua produção. Por outro lado, o aumento no teor de leucina para $15,6 \text{ mg.g}^{-1}$ permitiu a obtenção de uma espuma ultraestável, cuja estrutura se manteve intacta durante as primeiras 100 horas após sua produção. Ela foi utilizada no preparo de corpos de provas, juntamente com espumas estabilizadas com Al_2O_3 e suspensão aquosa de CAC sendo utilizada como ligante. Os resultados de caracterização destas composições são apresentados a seguir.

5.5.2 Cerâmicas macroporosas produzidas com espumas estabilizadas com Al_2O_3 , CaCO_3 e ligadas com suspensão aquosa de CAC

Além da mais fácil dispersão, a maior porosidade total após queima foi uma vantagem adicional decorrente da adição da espuma estabilizada por carbonato de cálcio nas composições avaliadas. Pode-se verificar na Figura 5.48 que composições contendo CaCO_3 (com 50 %-p e 100 %-p de CA_6 teórico) não apresentaram, considerando os desvios padrão, variações de porosidade total entre corpos secos a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ou queimados a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Corpos de provas com mais de 80 % de seus volumes ocupados por células de ar foram produzidos. Além disso, a redução na retração linear seguiu a mesma tendência registrada anteriormente (seção 5.4.2): composições cujo teor de CA_6 teórico era de 100 %-p apresentaram retração linear próxima a 4 %.

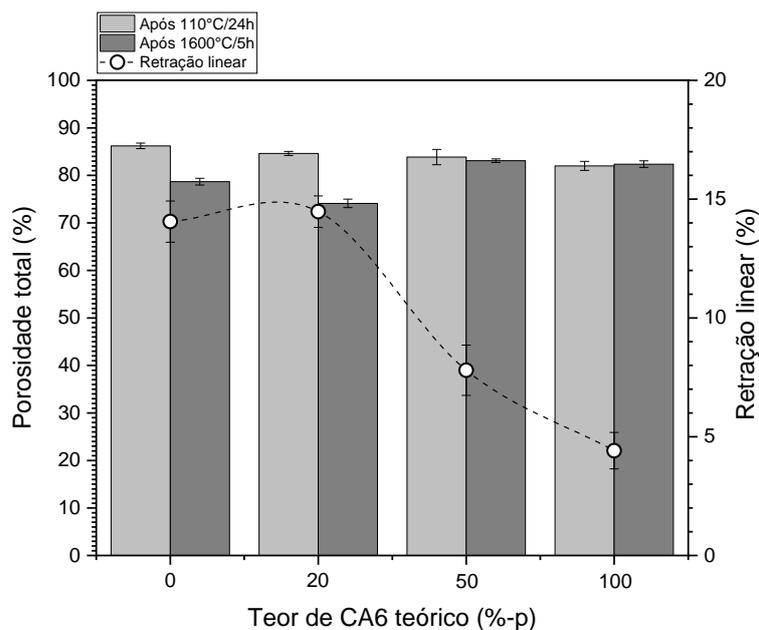


Figura 5.48 - Porosidade total e retração linear de corpos de provas derivados de espumas produzidas com suspensões com 35 %-vol de alumina (50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370), $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de CaCO_3 adicionados em forma de espuma, produzida com $15,6 \text{ mg.g}^{-1}$ de leucina.

Como mostra a Figura 5.49, novamente, a adição de carbonato de cálcio acarretou a queda da resistência mecânica das amostras quando comparadas àquela produzida com espuma de alumina e suspensão aquosa de CAC (que apresentava teor de CA_6 teórico próximo a 20 %-p). Como o carbonato de cálcio foi adicionado na forma de uma espuma, menores valores de resistência mecânica foram observados para corpos de provas destas composições após secagem a 110°C por 24 horas. Após queima a 1600°C por 5 horas, a resistência mecânica à compressão de amostras preparadas com espuma de carbonato de cálcio também foram inferiores, no entanto, os valores foram similares aos medidos para amostras das composições produzidas com CaCO_3 em pó (Figura 5.44).

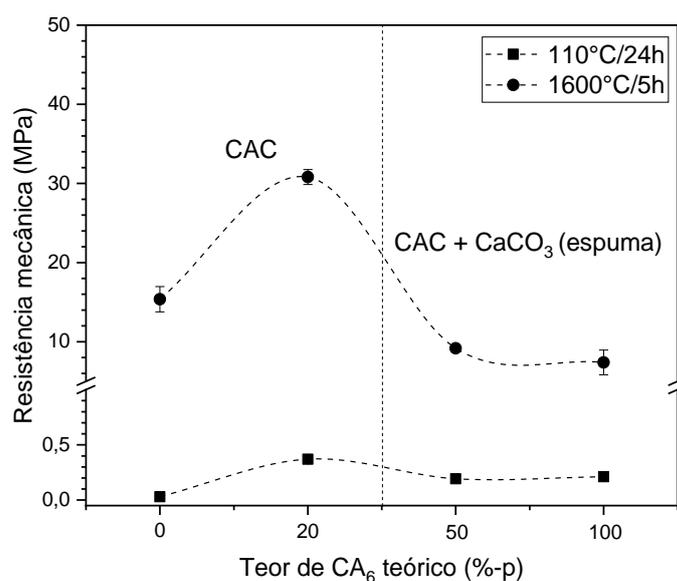


Figura 5.49 - Resistência mecânica à compressão uniaxial de corpos de provas derivados de espumas produzidas com suspensões com 35 %-vol de alumina (50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370), $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de CaCO_3 adicionados em forma de espuma, produzida com $15,6 \text{ mg.g}^{-1}$ de leucina.

Os perfis de módulo de Young (E) *in situ* para corpos de provas preparados somente com suspensão aquosa de CAC, com CaCO_3 em pó ou como espuma (Figura 5.50) mostraram que a presença do carbonato reduziu a temperatura de início de aumento de E em $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para $700 \text{ }^\circ\text{C}$) como provável resultado da decomposição de hidratos lamelares formados nestas amostras [361]. Além disso, estes corpos de provas alcançaram o valor máximo de módulo elástico ainda no aquecimento, e em temperatura inferior à máxima do ensaio. Neste sentido, verificou-se que a composição preparada com espuma de CaCO_3 atingiu esse valor em aproximadamente $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, portanto em temperatura menor que a verificada para a amostra obtida pela adição de carbonato de cálcio em pó ($1250 \text{ }^\circ\text{C}$). A redução na temperatura de fortalecimento de cerâmicas macroporosas é uma característica atrativa pois permite o tratamento térmico desses materiais em temperaturas inferiores, acelerando o processo e permitindo uma importante economia de energia.

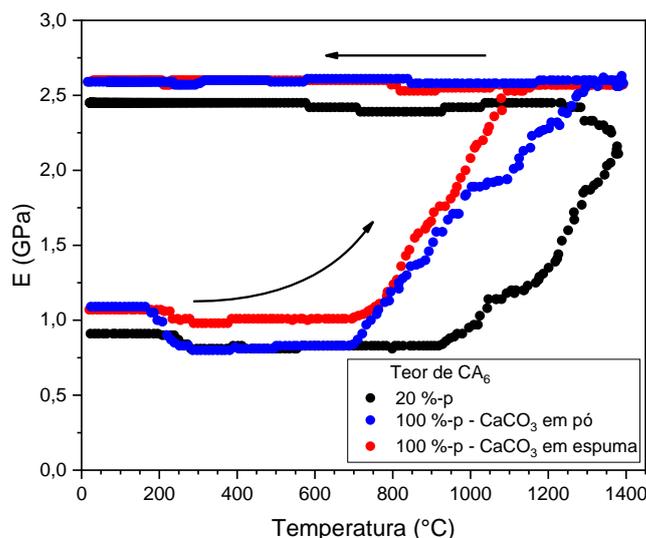


Figura 5.50 - Perfis de módulo de Young (E) em função da temperatura para amostras derivadas de espumas preparadas com $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina e suspensões contendo 35 %-vol de aluminas (50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370), com teor teórico de CA₆ de 20 %-p ou 100 %-p e cujas fontes de CaO foram a suspensão aquosa de CAC, CaCO₃ em pó ou CaCO₃ em espuma.

Não se identificou a presença de CA₂ nas composições preparadas com espumas de CaCO₃. Os difratogramas dos pós, representados na Figura 5.51, apontam para a presença de coríndon e hibonita como as fases mineralógicas cristalinas que compuseram estes sistemas, mesmo aquele projetado para apresentar 100 %-p de CA₆. A análise quantitativa indicou que praticamente 50 %-p de CA₆ foi formado na composição cujo teor teórico desta fase equivalia a 50 %-p (Tabela 5.11), tendência que não se observou para a composição com 100 %-p de CA₆ teórico. Nesta, apenas 93,24 %-p de hibonita foi identificada pela análise de Rietveld. Traços de cálcia (CaO) foram identificados na análise qualitativa e a formação dessa fase indica que regiões da microestrutura dessas espumas eram formadas exclusivamente por CaCO₃. A calcita sofreu decomposição a aproximadamente 750°C [377] gerando CaO, que se manteve após tratamento térmico a 1600°C devido à ausência de Al₂O₃ para reagir.

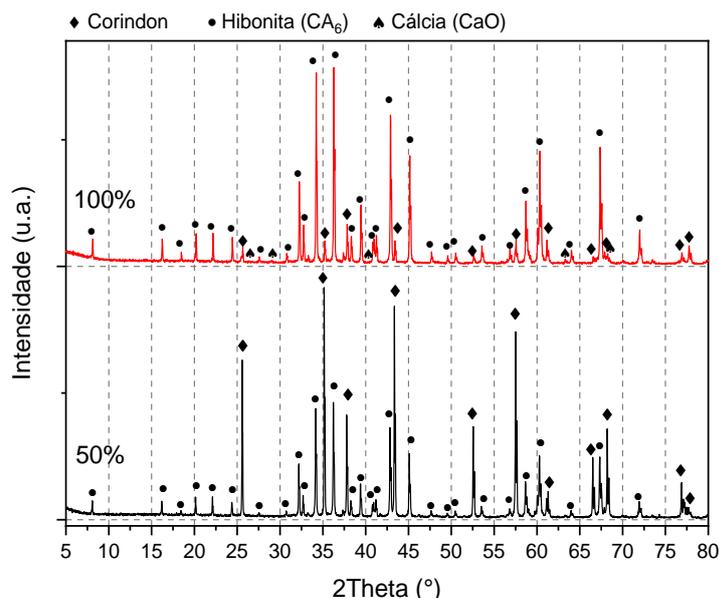


Figura 5.51 - Difractogramas de raios X de pós das composições queimadas a 1600 °C por 5 horas, produzidas com suspensões contendo 35 %-vol de alumina (50 %-p A1000SG e 50 %-p CL370), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e diferentes teores de CaCO_3 adicionados na forma de espuma, produzida com 15,6 mg.g^{-1} de leucina.

Tabela 5.11 - Análise mineralógica quantitativa das composições preparadas com 35 %-vol de alumina (50 %-p A1000SG e 50%-p CL370), 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão aquosa de CAC e carbonato de cálcio adicionado na forma de espuma, preparada com 15,6 mg.g^{-1} de leucina.

CA ₆ teórico (%-p)	Valores por refinamento (%-p)			
	Coríndon	Hibonita (CA ₆)	Grossita (CA ₂)	Cálcia (CaO)
50	50,44	49,56	0	0
100	6,70	93,24	0	< 0,1

O uso da espuma de CaCO_3 também levou a mudanças na microestrutura dos corpos de provas. A primeira alteração observada foi a presença de vários poros interconectados, caracterizados pela presença de janelas (pequenos furos na parede de alguns poros observados). A formação dessas estruturas pode

estar associada à decomposição das partículas de CaCO_3 , que tem ação porogênica. As microestruturas destes corpos de provas são mostradas na Figura 5.52, e permitem observar também a presença de poros maiores, com perímetro circular.

Devido à menor retração de queima, associada à formação de CA_6 *in situ*, o tamanho médio de poros aumentou nas composições preparadas com carbonato de cálcio. As curvas de distribuição de tamanho de poros acumulada e discreta (Figura 5.53) indicam a presença de poros em faixa de diâmetro mais ampla quando comparados às composições preparadas somente com a suspensão aquosa de CAC (20 %-p de CA_6) ou sem fontes de CaO (0 %-p de CA_6). Além disso, o diâmetro médio de poro aumentou, passando a medir 137 μm nos corpos com o maior teor de CA_6 alcançado.

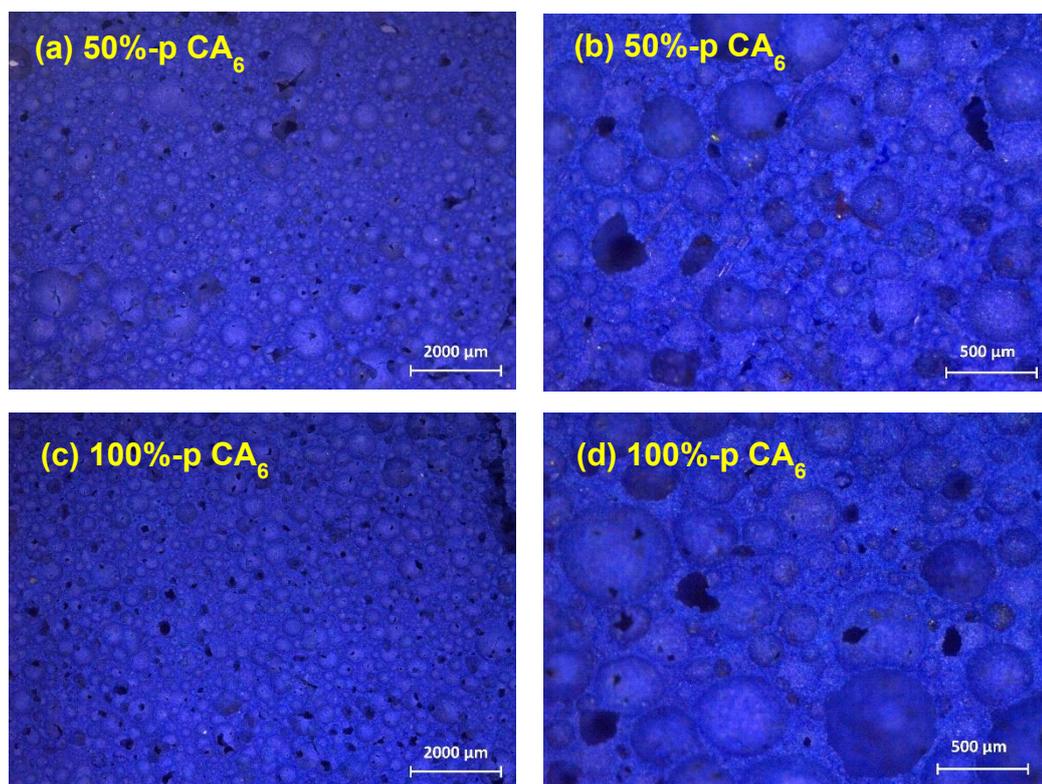


Figura 5.52 - Microestruturas de corpos macroporosos queimados a 1600°C por 5h, derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35%-vol de alumina composta por 50 %-p A1000SG e 50%-p CL370, $10 \mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão de CAC reativada com ácido acético e espumas de carbonato de cálcio visando formação de (a-b) 50%-p e (c-d) 100%-p de CA_6 .

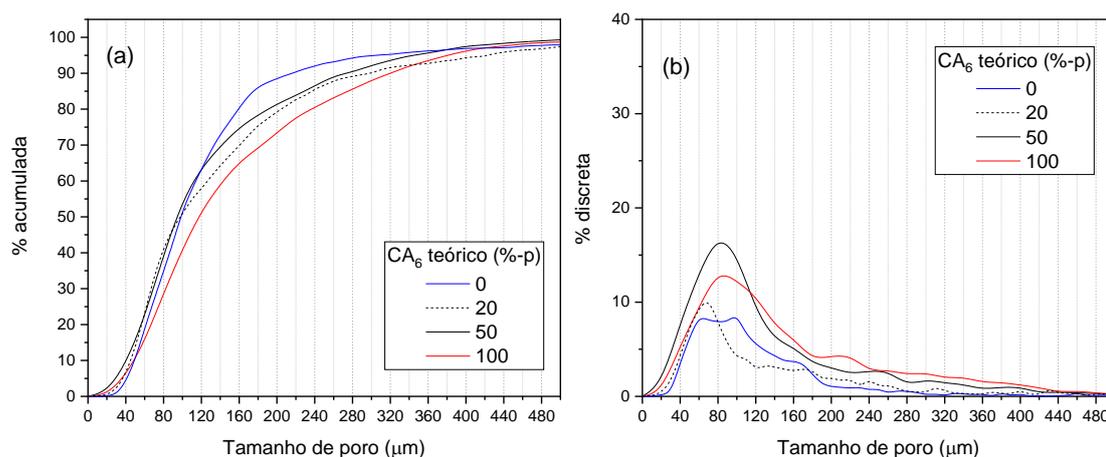


Figura 5.53 - Distribuição de tamanhos de poros (a) acumulada e (b) discreta para corpos macroporosos queimados a 1600°C por 5h, derivados de espumas preparadas com suspensões contendo 35%-vol de alumina composta por 50 %-p A1000SG e 50%-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão de CAC reativada com ácido acético. Espumas de carbonato de cálcio foram adicionadas nas composições preparadas para apresentar 50%-p e 100%-p de CA_6 .

Tabela 5.12 - Distribuição de tamanho de poros para cerâmicas macroporosas preparadas com suspensão com 35%-vol de alumina com 50 %-p de A1000SG e 50%-p CL370, 10 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ de leucina, 10 %-p de suspensão de CAC reativada com ácido acético. Espumas de carbonato de cálcio foram adicionadas nas composições preparadas para apresentar 50%-p e 100%-p de CA_6 .

	Teor de CA_6 teórico (%-p)			
	0	20	50	100
d_{90} (μm)	219	300	294	340
d_{50} (μm)	98	98	114	137
d_{10} (μm)	49	45	61	69

Apesar da retenção de poros maiores na microestrutura das composições preparadas com maior teor de CA_6 , pode-se supor que a formação dessa fase em morfologia acicular acarretou a formação de pequenos vazios entre estes

cristais. Estes poros podem apresentar dimensões adequadas para atuarem no espalhamento da radiação eletromagnética emitida em elevadas temperaturas, contribuindo para a redução da condutividade térmica efetiva destes materiais. Tais estruturas foram identificadas no trabalho de Borges *et al.* [321] para composições semelhantes às avaliadas neste estudo, porém para espumas estabilizadas com surfactantes orgânicos.

A formação de CA₆ teve um importante efeito no perfil da condutividade térmica da amostra em função da temperatura, como mostra a Figura 5.54. Nela, são plotados os pontos experimentais aferidos para amostras preparadas com 10 %-p da suspensão aquosa de CAC (para formação de até 20 %-p de CA₆), complementadas com CaCO₃ em espuma para formação de 100 %-p de CA₆. Além da redução no valor da propriedade na faixa de temperatura avaliada, entre 0,5 e 0,8 W m⁻¹ K⁻¹, observou-se a tendência do leve aumento da condutividade térmica com a temperatura, o que é esperado para microestruturas compostas por células interconectadas.

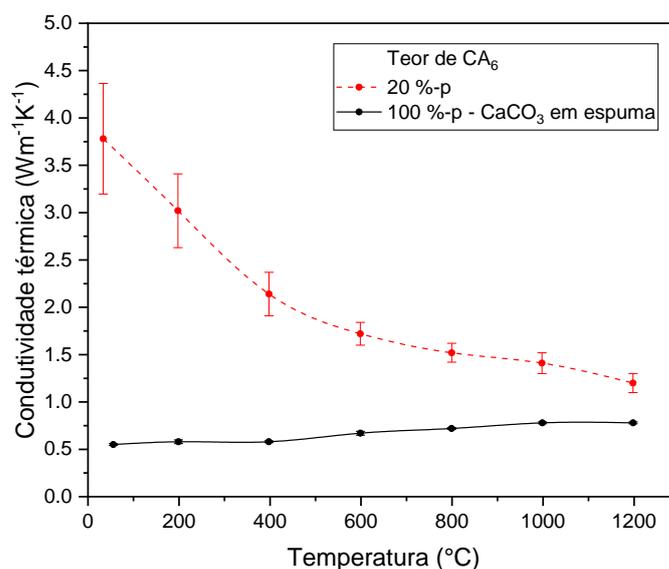


Figura 5.54 - Condutividade térmica em função da temperatura para composições preparadas com suspensão de alumina (35 %-vol de sólidos) contendo 50 %-p da alumina A1000SG e 50 %-p de CL370, 10 μmol.m⁻² de leucina e 10 %-p de suspensão aquosa de CAC, com ou sem CaCO₃ em espuma. As amostras foram previamente queimadas a 1600 °C por 5 horas.

Além da vantajosa formação de CA_6 , que contribui diretamente na redução da condutividade térmica efetiva do material [188,321], a produção de cerâmicas macroporosas pelo método explorado nesta seção levou à obtenção de corpos de provas cuja porosidade total não se alterou após a queima. Mesmo com a conservação da porosidade total dos corpos de provas acima de 80%, registrou-se uma retração de queima próxima a 4% na composição preparada com 100 %-p de CA_6 . A presença de retração linear sem a redução na porosidade total sugere que, durante o tratamento térmico, houve a formação de poros, o que reforça a hipótese da presença de elevada fração de CA_6 em morfologia acicular nesses corpos.

Este conjunto de resultados aponta que a combinação de duas espumas ultraestáveis na produção de cerâmicas macroporosas multifásicas é uma rota promissora e viável. Para tanto, a utilização de espumas estabilizadas com partículas cerâmicas traz vantagens na homogeneização de diferentes matérias-primas, permitindo a dispersão das diferentes fases mantendo a porosidade total elevada. Com isso, são obtidos avanços importantes no processamento de materiais cerâmicos refratários macroporosos com microestruturas desenhadas para a redução do transporte de energia térmica. Esses materiais podem desempenhar relevante papel nas estratégias de eficiência energética de indústrias energointensivas, além de conciliarem práticas e matérias-primas ambientalmente amigáveis e estarem orientados para com os princípios da Química Verde.

6 CONCLUSÕES

Cerâmicas refratárias macroporosas podem desempenhar função de grande importância na conservação da energia térmica em processos que operam em elevadas temperaturas. Esta tese objetivou contribuir para o desenvolvimento de desses materiais investigando maneiras ambientalmente amigáveis de se produzir espumas com elevada estabilidade, contendo partículas cerâmicas. Além disso, o desenvolvimento de um ligante para tais espumas e caracterização dos sólidos resultantes da solidificação desses sistemas foram também realizados.

Estudos teóricos e experimentais apontaram que a superfície da alumina alfa pode ser parcialmente hidrofobizada com moléculas dos aminoácidos glicina, L-valina, L-isoleucina e L-leucina em amplas faixas de pH. Com isso, tais partículas podem adsorver irreversivelmente na interface formada entre água e ar, permitindo a produção de espumas estabilizadas com essas estruturas e que apresentam como principal característica a ultraestabilidade. Verificou-se que espumas são obtidas mais facilmente por agitação mecânica quando moléculas maiores e com menor densidade de cargas na cauda apolar são utilizadas. Particularmente, o sistema alumina-leucina resultou em espumas com elevada porosidade, cujas propriedades reológicas variaram em função da quantidade de aminoácido utilizado, e que se mantiveram estáveis por pelo menos 100 horas em temperatura ambiente. Tais espumas podem ser utilizadas na confecção de corpos de provas por *direct casting* ou por manufatura aditiva, a depender das propriedades reológicas da espuma obtida, e os sólidos obtidos apresentam porosidade total superior a 80%.

Devido à elevada porosidade total dos sólidos derivados das espumas produzidas com leucina, a resistência mecânica a verde dos corpos de provas alcançou valores insuficientes para o preparo de amostras de maior volume. Portanto, foi desenvolvido um ligante baseado no cimento de aluminato de cálcio (CAC) preparado em uma suspensão aquosa. Para o preparo da suspensão estável de CAC, estudos teóricos foram realizados para identificar a interação entre uma molécula orgânica atóxica (gluconato) e os íons liberados durante a dissolução das partículas de aluminato de cálcio em água. Os resultados apontaram para a formação de complexos estáveis entre gluconato e Ca^{2+} que

poderiam contribuir para o retardo das reações de hidratação dos aluminatos de cálcio e a conseqüente solidificação do sistema. Além disso, os resultados teóricos mostraram que a redução do pH favoreceria a desestabilização desses complexos, o que poderia ser utilizado com uma rota de reativação das reações de hidratação do CAC.

As informações obtidas dos cálculos teóricos também foram verificadas experimentalmente e suspensões estáveis de cimento de aluminato de cálcio foram produzidas com CAC e gluconato de sódio. A reativação das reações foi executada com o deslocamento do pH para valores próximos a 5 com a adição de ácido acético e, após a reativação, os ligantes, que apresentaram estabilidade de até 4 dias, solidificaram em menos de 24 horas. Adicionalmente, o efeito do sódio na refratariedade dos sistemas foi avaliado por meio de simulações termodinâmicas, que indicaram mínima redução na temperatura de formação de fase líquida próxima a 935°C e manutenção na temperatura de fusão completa do sistema, que ocorreria acima de 1700°C.

A utilização das suspensões aquosas de CAC após reativação com ácido acético resultou em incrementos importantes na resistência mecânica dos corpos de provas produzidos com espumas estabilizadas com alumina. O fortalecimento desses corpos sólidos ocorreu sem quedas expressivas da porosidade total e sugerem que as partículas de cimento aumentaram a resistência mecânica da fração sólida, concentrada nas paredes dos poros. Por outro lado, quanto maior a fração de cimento adicionada às composições, maiores foram os diâmetros médios dos poros caracterizados. Essa tendência foi verificada em espumas preparadas com aluminas de diferentes granulometrias e apontaram para a dependência do tamanho médio da bolha com a granulometria das partículas sólidas adsorvidas na parede dela. Amostras com porosidade total próxima a 73 % e resistência à compressão uniaxial de aproximadamente 30 MPa foram obtidas de uma composição contendo 10 %-p de suspensão de CAC após tratamento térmico a 1600°C por 5 horas. Por outro lado, os corpos de provas apresentaram elevada retração linear (próxima a 19 % para espumas preparadas com alumina apresentando $d_{50} = 600$ nm e próxima a 14 % para espumas preparadas com 50 %-p de alumina com $d_{50} = 600$ nm e 50 %-p de alumina com $d_{50} = 2,5$ μ m), após tratamento térmico a 1600 °C por 5 horas.

A redução da retração volumétrica dos corpos de provas após o tratamento térmico pode ser uma forma de conservar nos sólidos uma maior fração de poros. Uma maneira de compensar a retração é a formação *in situ* de fases que apresentem densidade volumétrica menor que seus precursores. A formação do hexaluminato de cálcio (CA_6) foi então utilizada nesse estudo para reduzir tal retração por meio da reação entre $CaCO_3$ e alumina. Foi possível produzir corpos que sofreram 5 % de variação em suas dimensões após o tratamento térmico a $1600^\circ C$, embora a dispersão de partículas do carbonato de cálcio na espuma de alumina tenha levado à redução da porosidade total dos corpos em comparação às composições sem esta matéria-prima. Além disso, a má dispersão das partículas de $CaCO_3$ na estrutura da espuma resultou na formação da fase intermediária grossita (CA_2), que se formou em regiões onde o teor de alumina foi insuficiente para levar à formação de CA_6 .

Para melhorar a dispersão do $CaCO_3$ e aumentar a porosidade total dos corpos de provas obtidos, espumas estabilizadas com essa matéria-prima também foram preparadas, e apresentaram elevada estabilidade. Quando dispersas na espuma estabilizada com alumina, resultaram em corpos de provas cuja porosidade total se manteve a mesma após a queima, e a retração de queima atingiu aproximadamente 4 %, o menor valor obtido neste estudo.

A associação de métodos computacionais para previsão da interação de moléculas orgânicas e fragmentos inorgânicos (íons e superfícies de cristais) com técnicas experimentais foi importante para o desenvolvimento desta tese. Espumas ultraestáveis, estabilizadas com partículas de alumina em ampla faixa de pH foram obtidas e permitiram a produção de amostras sólidas com elevada porosidade, adequada resistência mecânica e multifásicas. Isso aponta para o potencial que tal associação (simulações teóricas e técnicas experimentais) apresenta no desenvolvimento de novos materiais e na concepção de novas tecnologias que devem, cada vez mais, serem comprometidas e orientadas para a produção limpa, verde e sustentável.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

As sugestões listadas abaixo não esgotam as múltiplas possibilidades de exploração dos sistemas investigados nesta tese, mas são principalmente direcionados ao desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários. São elas:

1. Desenvolvimento de espumas ultraestáveis estabilizadas com outras partículas cerâmicas refratárias de interesse, como SiC, Mg(OH)₂, MgAl₂O₄, CA₆, mulita etc., fundamentadas em simulações mecânico-quânticas;
2. Estudo aprofundado, com modelamento matemático e correlação com valores experimentais, da relação entre o tamanho mínimo de uma bolha e o tamanho da maior partícula adsorvida em sua parede;
3. Investigação da microestrutura de espumas frescas e de sólidos derivados destas, por meio da microtomografia de raios X;
4. Estudo dedicado à avaliação de propriedades reológicas de espumas estabilizadas com partículas;
5. Aplicação das espumas desenvolvidas como suprimento para a manufatura aditiva de corpos celulares com estruturas simples ou hierárquicas;
6. Engenharia da microestrutura de espumas estabilizadas com partículas que apresentem poros abertos;
7. Avaliação da moagem da suspensão aquosa de cimento de aluminato de cálcio desenvolvida nesta tese, visando redução do tamanho de partículas de CAC e melhorias no controle do tamanho de poro das cerâmicas que contenham este ligante;
8. Investigação sobre ligantes alternativos ao cimento de aluminato de cálcio para espumas estabilizadas com partículas, como o óxido de magnésio em combinação com ácidos carboxílicos apresentado em [378], os ligantes coloidais ou ligantes orgânicos (gomas, amidos, resinas);
9. Caracterização microestrutural e de condutividade térmica em equipamentos com maior resolução e faixa de temperatura de operação e avaliação do desempenho térmico de cerâmicas macroporosas derivadas das espumas desenvolvidas neste estudo;

10. Preparo de novas formulações, preparadas pela combinação de espumas com composições distintas, visando a redução da condutividade térmica efetiva do material resultante;
11. Prospecção de novas aplicações, em elevadas temperaturas, para cerâmicas refratárias macroporosas formadas majoritariamente por poros fechados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Baird, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2 ed., 1–622 p., 2002.
- [2] IEA **The history of the International Energy Agency**. Disponível em <https://www.iea.org/about/history/> Acesso em April 4, 2018.
- [3] IEA **Capturing the Multiple Benefits of Energy Efficiency**. 1–232 p., 2014.
- [4] Armstrong, R.C.; Wolfram, C.; Jong, K.P. De; Gross, R.; Lewis, N.S.; Boardman, B.; Ragauskas, A.J.; Ehrhardt-Martinez, K.; Crabtree, G.; Ramana, M. V. The frontiers of energy. **Nature Energy**, v. 1, n. 1, p. 1–8, 2016.
- [5] International Energy Agency **World energy balances: An Overview**. 23 p., 2019.
- [6] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2019**. 303 p., 2019.
- [7] Bajay, S.V.; Gorla, F.D.; Bordoni, O.F.J.G. Os segmentos industriais energointensivos de maiores potenciais técnicos de conservação de energia no Brasil. **Revista Brasileira de Energia**, v. 15, n. 1, p. 89–107, 2009.
- [8] ICF Consulting **Study on Energy Efficiency and Energy Saving Potential in Industry and on Possible Policy Mechanisms**. 1–461 p., 2015.
- [9] Schierning, G. Bring on the heat. **Nature Energy**, v. 3, n. February, p. 92–93, 2018.
- [10] Abdelaziz, E.A.; Saidur, R.; Mekhilef, S. A review on energy saving strategies in industrial sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 150–168, 2011.
- [11] McBrien, M.; Serrenho, A.C.; Allwood, J.M. Potential for energy savings by heat recovery in an integrated steel supply chain. **Applied Thermal Engineering**, v. 103, p. 592–606, 2016.
- [12] Pifer, A.; Aurani, K.M. A teoria analítica do calor de Joseph Fourier: uma análise das bases conceituais e epistemológicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, n. 1, p. 1603, 2015.
- [13] LeRoy, É. Sur l'intégration des équations de la chaleur. **Annales Scientifiques de l'É.N.S.**, v. 14, p. 379–465, 1897.
- [14] Mercier, J.P.; Zambelli, G.; Kurz, W. **Traité des Matériaux 1: Introduction à la science des matériaux**. Lausanne: Presses Polytechniques et

Universitaires Romandes, 3 ed., 520 p., 2002.

[15] Davies, T.W. **Fourier's law**. Disponível em <http://www.thermopedia.com/content/781/> Acesso em April 20, 2018.

[16] Salazar, A. On thermal diffusivity. **European Journal of Physics**, v. 24, n. 4, p. 351–358, 2003.

[17] Marín, E. The role of thermal properties in periodic time-varying phenomena. **European Journal of Physics**, v. 28, n. 3, p. 429–445, 2007.

[18] Marín, E. Thermal Physics Concepts: The Role of the Thermal Effusivity. **The Physics Teacher**, v. 44, n. 7, p. 432–434, 2006.

[19] Vivaldini, D.O.; Mourão, A.A.C.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Review: Fundamentals and materials for the microstructure design of high performance refractory thermal insulating. **Cerâmica**, v. 60, p. 297–309, 2014.

[20] Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 8 ed., 703 p., 2005.

[21] Carter, C. Barry, Norton, M.G. **Ceramic Materials**. New York, NY: Springer New York, 1 ed., 706 p., 2007.

[22] Tritt, T.M. **Thermal conductivity: theory, properties and applications**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1 ed., 306 p., 2004.

[23] Cahill, D.G.; Pohl, R.O. Lattice Vibrations and Heat Transport in Crystals and Glasses. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 93–121, 1988.

[24] Asheghi, M.; Kurabayashi, K.; Kasnavi, R.; Goodson, K.E. Thermal conduction in doped single-crystal silicon films. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 8, p. 5079–5088, 2002.

[25] Holland, M.G. Analysis of Lattice Thermal Conductivity. **Physical Review**, v. 132, n. 6, p. 2461–2471, 1963.

[26] Callaway, J. Low-Temperature Lattice Thermal Conductivity. **Physical Review**, v. 122, n. 3, p. 787–790, 1961.

[27] Callaway, J. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. **Physical Review**, v. 113, n. 4, p. 1046–1051, 1959.

[28] Milonni, P.W. Why spontaneous emission? **American Journal of Physics**, v. 52, n. 4, p. 340–343, 1984.

[29] Modest, M.F. **Radiative heat transfer**. San Diego: Academic Press, 2 ed., 845 p., 2013.

- [30] Planck, M. On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum. **Annalen der Physik**, v. 4, n. 9, p. 553, 1901.
- [31] Blacus, V. **Electromagnetic Spectrum**. Disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Electromagnetic-Spectrum.svg> Acesso em July 7, 2018.
- [32] NASA **Our Sun in depth**. Disponível em <https://solarsystem.nasa.gov/solar-system/sun/in-depth/> Acesso em July 10, 2018.
- [33] Bourdreux, S. **Description mathématique du corps noir**. Amboise: Trabalho não publicado, 1 ed., 1–7 p., 2012.
- [34] Litovsky, E.; Shapiro, M.; Shavit, A. Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity Exceeding 30%. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 5, p. 1366–1376, 1996.
- [35] Smakula, A. Synthetic Crystals and Polarizing Materials. **Optica Acta: International Journal of Optics**, v. 9, n. 3, p. 205–222, 1962.
- [36] Jasperse, J.R.; Kahan, A.; Plendl, J.N.; Mitra, S.S. Temperature dependence of infrared dispersion in ionic crystals LiF and MgO. **Physical Review**, v. 146, n. 2, p. 526–542, 1966.
- [37] Cabannes, F.; Billard, D. Measurement of infrared absorption of some oxides in connection with the radiative transfer in porous and fibrous materials. **International Journal of Thermophysics**, v. 8, n. 1, p. 97–118, 1987.
- [38] Ribbing, C.G. Reststrahlen material bilayers: an option for tailoring in the infrared. **Applied optics**, v. 32, n. 28, p. 5531–4, 1993.
- [39] Ribbing, C.G.; Wäckelgård, E. Reststrahlen bands as property indicators for materials in dielectric coatings. **Thin Solid Films**, v. 206, n. 1–2, p. 312–317, 1991.
- [40] Tilley, R. **Understanding Solids: The Science of Materials**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 1 ed., 662 p., 2004.
- [41] Pelissari, P.I.B.G.B.; Angélico, R.A.; Salvini, V.R.; Vivaldini, D.O.; Pandolfelli, V.C. Analysis and modeling of the pore size effect on the thermal conductivity of alumina foams for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13356–13363, 2017.
- [42] Parale, V.G.; Jung, H.N.R.; Han, W.; Lee, K.Y.; Mahadik, D.B.; Cho, H.H.;

Park, H.H. Improvement in the high temperature thermal insulation performance of Y₂O₃opacified silica aerogels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 871–878, 2017.

[43] Zhang, H.; Fang, W.Z.; Wang, X.; Li, Y.M.; Tao, W.Q. Thermal conductivity of fiber and opacifier loaded silica aerogel composite. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 115, p. 21–31, 2017.

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

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

[46] Saint-Jalmes, A. Physical chemistry in foam drainage and coarsening. **Soft Matter**, v. 2, n. 10, p. 836, 2006.

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

[48] Biroli, G. Jamming: A new kind of phase transition? **Nature Physics**, v. 3, n. 4, p. 222–223, 2007.

[49] Banigan, E.J.; Illich, M.K.; Stace-naughton, D.J.; Egolf, D.A. The chaotic dynamics of jamming. **Nature Physics**, v. 9, n. 5, p. 288–292, 2013.

[50] Ovarlez, G.; Barral, Q.; Coussot, P. Three-dimensional jamming and flows of soft glassy materials. **Nature Materials**, v. 9, n. 2, p. 115–119, 2010.

[51] Bergeron, V., Walstra, P. Foams. In: J Lyklema (Ed.); **Fundamentals of Interface and Colloid Science**. Elsevier Ltd, v.V.2005, p. 7.1-7.38.

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

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

[54] Chen, M.; Sala, G.; Meinders, M.B.J.; Valenberg, H.J.F. van; Linden, E. van der; Sagis, L.M.C. Interfacial properties, thin film stability and foam stability of casein micelle dispersions. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 149,

p. 56–63, 2017.

[55] Rio, E.; Drenckhan, W.; Salonen, A.; Langevin, D. Unusually stable liquid foams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 205, p. 74–86, 2014.

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

[57] Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Ultrastable particle-stabilized foams. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 21, p. 3526–3530, 2006.

[58] Cantat, I.; Cohen-Addad, S.; Elias, F.; Graner, F.; Höhler, R.; Pitois, O.; Rouyer, F.; Saint-Jalmes, A.; Flatman, R. **Foams - Structure and dynamics**. Oxford: Oxford University Press, 1 ed., 278 p., 2013.

[59] Wang, J.; Nguyen, A. V.; Farrokhpay, S. A critical review of the growth, drainage and collapse of foams. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 55–70, 2016.

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

[61] Rosen, M.J.; Kunjappu, J.T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

[62] Lavergne, A.; Zhu, Y.; Pizzino, A.; Molinier, V.; Aubry, J.M. Synthesis and foaming properties of new anionic surfactants based on a renewable building block: Sodium dodecyl isosorbide sulfates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, n. 2, p. 645–653, 2011.

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

[64] Eastoe, J.; Dalton, J.S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 2, p. 103–144, 2000.

[65] Salvini, V.R.; Garcia, J.R.; Oliveira, I.R. de; Pandolfelli, V.C. Agente espumante e seus efeitos nas propriedades físicas de alumina porosa. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p. 57–62, 2006.

[66] Ortega, F.S.; Sepulveda, P.; Innocentini, M.D.M.; Pandolfelli, V.C.

Surfactants: A Necessity for Producing Porous Ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, n. 4, p. 37–42, 2001.

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

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

[69] Fainerman, V.B., Miller, R. Thermodynamics of adsorption of surfactants at the fluid interfaces. In: VB Fainerman, D Möbius, et al. (Ed.); **Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications**. 2001, p. 99–188.

[70] He, Y.; Yazhgur, P.; Salonen, A.; Langevin, D. Adsorption-desorption kinetics of surfactants at liquid surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 377–384, 2015.

[71] Beneventi, D.; Carre, B.; Gandini, A. Role of surfactant structure on surface and foaming properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 189, n. 1–3, p. 65–73, 2001.

[72] Miller, R.; Kretzschmar, G. Adsorption kinetics of surfactants at fluid interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 37, n. 1–2, p. 97–121, 1991.

[73] Yunfei, H.; Yazhuo, S.; Honglai, L.; Dominique, L.; Anniina, S. Surfactant adsorption onto interfaces: Measuring the surface excess in time. **Langmuir**, v. 28, n. 6, p. 3146–3151, 2012.

[74] Rio, E. **Stabilité des mousses: quelques expériences montrant l'influence de la rhéologie de surface**. Paris: Université Paris Sud, Habilitation ed., 99 p., 2013.

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

[76] Doolittle, R.F. Proteins. **Scientific American**, v. 253, n. 4, p. 88–99, 1985.

[77] Mitropoulos, V.; Mütze, A.; Fischer, P. Mechanical properties of protein adsorption layers at the air/water and oil/water interface: A comparison in light of

the thermodynamical stability of proteins. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 206, p. 195–206, 2014.

[78] Bos, M.A.; Vliet, T. Van Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 91, n. 3, p. 437–471, 2001.

[79] Saint-Jalmes, A.; Peugeot, M.L.; Ferraz, H.; Langevin, D. Differences between protein and surfactant foams: Microscopic properties, stability and coarsening. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 263, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 219–225, 2005.

[80] Fadli, A.; Sopyan, I. Porous ceramics with controllable properties prepared by protein foaming-consolidation method. **Journal of Porous Materials**, v. 18, n. 2, p. 195–203, 2011.

[81] Maas, M.; Bodnar, P.M.; Hess, U.; Treccani, L.; Rezwani, K. Towards the synthesis of hydroxyapatite/protein scaffolds with controlled porosities: Bulk and interfacial shear rheology of a hydroxyapatite suspension with protein additives. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 407, p. 529–535, 2013.

[82] Sandoval, M.L.; Camerucci, M.A. Rheological behavior of aqueous mullite-albumin-methylcellulose systems. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7243–7252, 2017.

[83] Sandoval, M.L.; Camerucci, M.A. Shaping of porous mullite green bodies by foaming and thermal gelation of bovine serum albumin. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2171–2182, 2015.

[84] Yin, L.; Zhou, X.; Yu, J.; Wang, H.; Zhao, S.; Luo, Z.; Yang, B. New consolidation process inspired from making steamed bread to prepare Si₃N₄ foams by protein foaming method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 7, p. 1387–1392, 2013.

[85] DeVaney, F.D. Flotation. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 38, n. 1, p. 20–21, 1946.

[86] Hassialis, M.H. Surface active compounds in flotation ore dressing. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 46, n. 6, p. 495–509, 1946.

[87] Berton-Carabin, C.C.; Schroën, K. Pickering Emulsions for Food Applications: Background, Trends, and Challenges. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 263–297, 2015.

[88] Tang, F.-Q.; Xiao, Z.; Tang, J.-A.; Jiang, L. The effect of silica oxide

particles upon stabilization of foam. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 131, n. 2, p. 498–502, 1989.

[89] Dickinson, E. Exploring the frontiers of colloidal behaviour where polymers and particles meet. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 497–509, 2016.

[90] Ramsden, W. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation) - Preliminary Account. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 72, p. 156–164, 1903.

[91] Binks, B.P. Particles as surfactants - similarities and differences. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 7, n. 1–2, p. 21–41, 2002.

[92] Binks, B.P.; Lumsdon, S.O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 8622–8631, 2000.

[93] Binks, B.P.; Murakami, R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water. **Nature Materials**, v. 5, n. 11, p. 865–869, 2006.

[94] IUPAC The IUPAC Gold Book. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1997, p. 336.

[95] Stolen, S.; Grande, T. **Chemical Thermodynamics of Materials - Macroscopic and Microscopic Aspects**. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 1 ed., 396 p., 2004.

[96] Aveyard, R.; Binks, B.P.; Clint, J.H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL., p. 503–546, 2003.

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

[98] Law, B.M.; McBride, S.P.; Wang, J.Y.; Wi, H.S.; Paneru, G.; Betelu, S.; Ushijima, B.; Takata, Y.; Flanders, B.; Bresme, F.; et al. Line tension and its influence on droplets and particles at surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 92, n. 1, p. 1–39, 2017.

[99] Aveyard, R.; Clint, J.H.; Horozov, T.S. Aspects of the stabilisation of emulsions by solid particles: Effects of line tension and monolayer curvature energy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 11, p. 2398, 2003.

- [100] Rusanov, A.I.; Shchekin, A.K.; Tatyanyenko, D. V. The line tension and the generalized Young equation: The choice of dividing surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 250, n. 1-3 SPEC. ISS., p. 263–268, 2004.
- [101] Fameau, A.L.; Saint-Jalmes, A.; Cousin, F.; Houinsou Houssou, B.; Novales, B.; Navailles, L.; Nallet, F.; Gaillard, C.; Boué, F.; Douliez, J.P. Smart foams: Switching reversibly between ultrastable and unstable foams. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 36, p. 8264–8269, 2011.
- [102] Paunov, V.N. Novel method for determining the three-phase contact angle of colloid particles adsorbed at air-water and oil-water interfaces. **Langmuir**, v. 19, n. 19, p. 7970–7976, 2003.
- [103] Sharp, E.L.; Al-Shehri, H.; Horozov, T.S.; Stoyanov, S.D.; Paunov, V.N. Adsorption of shape-anisotropic and porous particles at the air-water and the decane-water interface studied by the gel trapping technique. **RSC Advances**, v. 4, n. 5, p. 2205–2213, 2014.
- [104] Coertjens, S.; Moldenaers, P.; Vermant, J.; Isa, L. Contact angles of microellipsoids at fluid interfaces. **Langmuir**, v. 30, n. 15, p. 4289–4300, 2014.
- [105] Kang, D.W.; Lim, J.H.; Park, B.J. Heterogeneous interface adsorption of colloidal particles. **Soft Matter**, v. 13, n. 36, p. 6234–6242, 2017.
- [106] Wang, H.; Singh, V.; Behrens, S.H. Image charge effects on the formation of pickering emulsions. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 20, p. 2986–2990, 2012.
- [107] Anjali, T.G.; Basavaraj, M.G. General destabilization mechanism of pH-responsive Pickering emulsions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 45, p. 30790–30797, 2017.
- [108] Dugyala, V.R.; Anjali, T.G.; Upendar, S.; Mani, E.; Basavaraj, M.G. Nano ellipsoids at the fluid-fluid interface: Effect of surface charge on adsorption, buckling and emulsification. **Faraday Discussions**, v. 186, p. 419–434, 2016.
- [109] Reincke, F.; Kegel, W.K.; Zhang, H.; Nolte, M.; Wang, D.; Vanmaekelbergh, D.; Möhwald, H. Understanding the self-assembly of charged nanoparticles at the water/oil interface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 33, p. 3828–3835, 2006.
- [110] Anjali, T.G.; Basavaraj, M.G. Shape-Anisotropic Colloids at Interfaces. **Langmuir**, v. 35, n. 1, p. 3–20, 2019.

- [111] Madivala, B.; Fransaer, J.; Vermant, J. Self-assembly and rheology of ellipsoidal particles at interfaces. **Langmuir**, v. 25, n. 5, p. 2718–2728, 2009.
- [112] Morris, G.; Neethling, S.J.; Cilliers, J.J. A model for investigating the behaviour of non-spherical particles at interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 1, p. 380–385, 2011.
- [113] Morgan, A.R.; Ballard, N.; Rochford, L.A.; Nurumbetov, G.; Skelton, T.S.; Bon, S.A.F. Understanding the multiple orientations of isolated superellipsoidal hematite particles at the oil-water interface. **Soft Matter**, v. 9, n. 2, p. 487–491, 2013.
- [114] Krauss Juillerat, F.; Gonzenbach, U.T.; Elser, P.; Studart, A.R.; Gauckler, L.J. Microstructural control of self-setting particle-stabilized ceramic foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 77–83, 2011.
- [115] Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 16–22, 2007.
- [116] Haffner, B.; Khidas, Y.; Pitois, O. The drainage of foamy granular suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 458, p. 200–208, 2015.
- [117] Wang, J.; Nguyen, A. V Foam drainage in the presence of solid particles. **Soft Matter**, v. 12, n. 12, p. 3004–3012, 2016.
- [118] Hilgenfeldt, S.; Koehler, S.A.; Stone, H.A. Dynamics of coarsening foams: Accelerated and self-limiting drainage. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 20, p. 4704–4707, 2001.
- [119] Castellan, G.W. **Physical chemistry**. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 3 ed., 1038 p., 1983.
- [120] Sander, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 8, p. 4399–4981, 2015.
- [121] Gandolfo, F.G.; Rosano, H.L. Interbubble gas diffusion and the stability of foams. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 194, n. 1, p. 31–36, 1997.
- [122] Bey, H.; Wintzenrieth, F.; Ronsin, O.; Höhler, R.; Cohen-Addad, S. Stabilization of foams by the combined effects of an insoluble gas species and gelation. **Soft Matter**, v. 13, n. 38, p. 6816–6830, 2017.
- [123] Bhakta, A.; Ruckenstein, E. Decay of standing foams: drainage,

coalescence and collapse. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 70, p. 1–124, 1997.

[124] Derjaguin, B. On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols. **Transactions of the Faraday Society**, v. 35, p. 203–215, 1940.

[125] Carey, E.; Stubenrauch, C. Foaming properties of mixtures of a non-ionic (C12DMPO) and an ionic surfactant (C12TAB). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, n. 2, p. 414–423, 2010.

[126] Baker, J. **50 quantum physics ideas you really need to know**. London: Quercus, 1 ed., 208 p., 2013.

[127] Atkins, P.; Paula, J. de **Physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 8 ed.,

[128] A. C. Phillips **Introduction to Quantum Mechanics**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 1 ed., 284 p., 2003.

[129] Weissman, M.; Iliev, V.V.; Gutman, I. A pioneer remembered: Biographical notes about Arthur Constant Lunn. **Communications in Mathematical and in Computer Chemistry**, v. 59, p. 687–708, 2008.

[130] Weissman, S.I.; Weissman, M. Alan Sokal's Hoax and A. Lunn's Theory of Quantum Mechanics. **Physics Today**, v. 50, n. 6, p. 15–114, 1997.

[131] Szabo, A.; Ostlund, N.L. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: Dover Publications, Inc., 1 ed., 1996.

[132] Atkins, P.; Friedman, R. **Molecular Quantum Mechanics**. Oxford: Oxford University Press, 4 ed., 588 p., 2005.

[133] Atkins, P.; Friedman, R. **Molecular Quantum Mechanics**. Oxford University Press, 4 ed.,

[134] Lewars, E.G. **Computational Chemistry - Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics**. London: Springer, 2 ed., 681 p., 2011.

[135] Horn, A.H.C. Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models By Christopher J. Cramer. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 43, n. 5, p. 1720–1720, 2003.

[136] Kohn, W.; Sham, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

- [137] Paquet, E.; Viktor, H.L. Computational Methods for Ab Initio Molecular Dynamics. **Advances in Chemistry**, v. 2018, p. 1–14, 2018.
- [138] Verlet, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967.
- [139] Tuckerman, M.E.; Martyna, G.J. Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 2, p. 159–178, 2000.
- [140] Sabol, R. High-Temperature Insulating Wools : Classification. **Industrial Heating**, n. October, p. 1–6, 2016.
- [141] Schumann, M.; San Miguel, L. Fiber-Free Ceramic Insulation Foam for Highest Temperatures – a New Generation of HSE-friendly Refractory Products with Multiple Application Possibilities. **Refractories Worldforum**, v. 9, n. 2, p. 50–58, 2017.
- [142] Sutcu, M.; Akkurt, S.; Bayram, A.; Uluca, U. Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1033–1041, 2012.
- [143] Magni, E.; Wynn, A.; Marchetti, M. Insulating firebrick – maximising energy savings through product selection. **Industrial Heating**, n. April, 2011.
- [144] Ramezani, A.; Nemat, S.; Emami, S.M. Effects of the size of expanded polystyrene as a pore-former on the properties of insulating firebricks. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6641–6644, 2018.
- [145] Yurkov, A.L.; Aksel’rod, L.M. Properties of heat-insulating materials (A review). **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 46, n. 3, p. 170–174, 2005.
- [146] Morgan Ceramics Insulating castable refractories : Best practice for furnace and kiln applications. **AZO Materials**, v. Nov 22, p. F15–F18, 2016.
- [147] Kudžma, A.; Antonovič, V.; Stonys, R.; Škamat, J. The investigation of properties of insulating refractory concrete with Portland cement binder. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 96, n. 1, 2015.
- [148] Dunaeva, M.N. Production and service of lightweight refractory aluminosilicate concretes. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 47, n. 4, p. 199–200, 2006.
- [149] Garsel, D. van, Buhr, A., Gnauck, V., Industrial Chemicals, A. Long term high temperature stability of microporous calcium hexaluminate based insulating

materials. In: **42nd International Refractory Colloquium in Berlin**. 1999, p. 181–186.

[150] Fu, L.; Gu, H.; Huang, A.; Zhang, M.; Li, Z. Slag Resistance Mechanism of Lightweight Microporous Corundum Aggregate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 5, p. 1658–1663, 2015.

[151] Zou, Y.; Gu, H.; Huang, A.; Zhang, M.; Ji, C. Effects of MgO micropowder on microstructure and resistance coefficient of Al₂O₃–MgO castable matrix. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7023–7028, 2014.

[152] Yan, W.; Wu, G.; Ma, S.; Schafföner, S.; Dai, Y.; Chen, Z.; Qi, J.; Li, N. Energy efficient lightweight periclase-magnesium alumina spinel castables containing porous aggregates for the working lining of steel ladles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 12, p. 4276–4282, 2018.

[153] Caspersen, L. Next-Generation Insulating Products Cut Energy Consumption. **Industrial Heating**, n. February, p. 1–7, 2001.

[154] Bradley, B. Refractory Ceramic Fiber : The Refractory “ PC .” **Industrial Heating**, p. 1–5, 2013.

[155] Silva, D.G.M.; Vasconcelos, W.L. Isolante térmico fibroso: motivos de sua utilização como revestimentos de trabalho em equipamentos industriais que operam em altas temperaturas - revisão da literatura - parte I. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 281–294, 2017.

[156] Shinnikka Thermal Ceramics Corporation Ceramic Fiber and the Development of Insulating Technology. **Nippon Steel Technical Report**, v. July, n. 98, p. 110–115, 2008.

[157] Fryatt, J. Basic properties of ceramic fibres and their effect on insulation performance. **Applied Energy**, v. 2, n. 2, p. 117–126, 1976.

[158] Emig, G.; Wirth, R.; Zimmermann-Chopin, R. Sol/gel-based precursors for manufacturing refractory oxide fibres. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 17, p. 4559–4566, 1994.

[159] Qiu, L.; Tong, L.; Gong, A.; Li, F.; Liu, Y. Preparation of polycrystalline high temperature refractory mullite fibers via precursor method. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, n. 6, p. 725–729, 2016.

[160] Sedaghat, A.; Taheri-Nassaj, E.; Naghizadeh, R. An alumina mat with a nano microstructure prepared by centrifugal spinning method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26–27, p. 2818–2828, 2006.

- [161] Wang, T.; Kong, S.; Chang, L.; Wong, C. Preparation and heat-insulating property of the bio-inspired ZrO₂ fibers based on the silk template. **Ceramics International**, v. 38, n. 8, p. 6783–6788, 2012.
- [162] Wang, T.; Kong, S.; Jia, Y.; Chang, L.; Wong, C.; Xiong, D. Synthesis and thermal conductivities of the biomorphic Al₂O₃ fibers derived from silk template. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, n. 2, p. 285–292, 2013.
- [163] Wang, T.; Chang, L.; Kong, S.; Yang, S.; Jia, Y.; Wong, C. Study of biomorphic alumina fibers derived from natural silk template and their heat-insulating properties. **Monatshefte fur Chemie**, v. 145, n. 1, p. 61–64, 2014.
- [164] Wang, T.; Yu, Q.; Kong, J. Preparation and heat-insulating properties of biomorphic ZrO₂ hollow fibers derived from a cotton template. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 15, n. 2, p. 472–478, 2018.
- [165] Rick Sabol High-Temperature Insulating Wools : Application. **Industrial Heating**, n. February, p. 1–6, 2017.
- [166] Silva, D.G.M.; Vasconcelos, W.L. Isolantes térmicos fibrosos: motivos para sua utilização como revestimentos de trabalho em equipamentos industriais que operam em altas temperaturas - revisão da literatura - parte II. **Cerâmica**, v. 64, n. 369, p. 30–40, 2018.
- [167] Tonnesen, T.; Dietrichs, P.; Telle, R. Linear shrinkage, resilience and microstructural changes in high temperature insulating wools in maximum use temperature range. **Advances in Applied Ceramics**, v. 104, n. 5, p. 249–255, 2005.
- [168] Gumen, V.; Illyas, B.; Maqsood, A.; Ul Haq, A. High-temperature thermal conductivity of ceramic fibers. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 10, n. 4, p. 475–478, 2001.
- [169] Maqsood, A.; Anis-ur-Rehman, M.; Gumen, V.; Anwar-ul-Haq Thermal conductivity of ceramic fibres as a function of temperature and press load. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 16, p. 2057–2063, 2000.
- [170] Glass, L.R.; Brown, R.C.; Hoskins, J.A. Health effects of refractory ceramic fibres: scientific issues and policy considerations. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 52, n. 7, p. 433–440, 1995.
- [171] Linnainmaa, M.; Kangas, J.; Mäkinen, M.; Metsärinne, S.; Tossavainen, A.; Sääntti, J.; Veteli, M.; Savolainen, H.; Kalliokoski, P. Exposure to Refractory

Ceramic Fibres in the Metal Industry. **The Annals of Occupational Hygiene**, v. 51, n. 6, p. 509–516, 2007.

[172] Brasil Norma Regulamentadora 15 - Atividades e Operações Insalubres. **Ministério do Trabalho**, p. 82, 2017.

[173] Brasil Portaria Interministerial número 9, de 7 de Outubro de 2014. **Diário Oficial da União**, v. 194, n. 8 de Outubro de 2014, p. 140–142, 2014.

[174] Ermtraud, P.; Jubb, G.; Robinson, N. Technology News A New Non-Regulated Fibre for Use in Iron and Steel as 1430 ° C RCF Substitute. **Refractories Worldforum**, p. 44–50, 2017.

[175] Scheffler, M.; Colombo, P. **Cellular Ceramics**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1 ed., 3–527 p., 2005.

[176] Salvo, L.; Martin, G.; Suard, M.; Marmottant, A.; Dendievel, R.; Blandin, J.J. Processing and structures of solids foams. **Comptes Rendus Physique**, v. 15, n. 8–9, p. 662–673, 2014.

[177] Gibson, L.J. Modelling the mechanical behavior of cellular materials. **Materials Science and Engineering: A**, v. 110, p. 1–36, 1989.

[178] Green, D.J.; Colombo, P. Cellular Ceramics: Intriguing Structures , Novel Properties , and Innovative Applications. **Materials Research Society**, n. April, p. 296–300, 2003.

[179] Ashby, M.F.; Medalist, R.F.M. The mechanical properties of cellular solids. **Metallurgical Transactions A**, v. 14, n. 9, p. 1755–1769, 1983.

[180] Carlos, M.O.; Oliveira, I.R.; Garcia, J.R.; Pandolfelli, V.C. Otimização da suspensão para obtenção de cerâmicas porosas via “gelcasting.” **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 172–178, 2006.

[181] Ortega, F.S.; Innocentini, M.D.M.; Valenzuela, F.A.O.; Pandolfelli, V.C. Efeito da técnica de aeração sobre a macroestrutura e a permeabilidade de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting.” **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 79–85, 2002.

[182] Ortega, F.S.; Paiva, A.E.M.; Rodrigues, J.A.; Pandolfelli, V.C. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting.” **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p. 01–05, 2003.

[183] Romano, R.C.O.; Pandolfelli, V.C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 213–219, 2006.

- [184] Poologasundarampillai, G.; Lee, P.D.; Lam, C.; Kourkouta, A.M.; Jones, J.R. Compressive Strength of Bioactive Sol–Gel Glass Foam Scaffolds. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 2, p. 229–237, 2016.
- [185] Sepulveda, P.; Jones, J.R.; Hench, L.L. Bioactive sol-gel foams for tissue repair. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 59, n. 2, p. 340–348, 2002.
- [186] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.M.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.
- [187] Anastas, P.; Eghbali, N. Green chemistry: principles and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.
- [188] Salvini, V.R.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. High temperature Al₂O₃-CA6 insulating foamed ceramics: processing and properties. **INTERCERAM - Refractories Manual**, v. 59, n. 6, p. 335–339, 2012.
- [189] Xomeritakis, G.; Lin, Y. Chemical Vapor Deposition of Solid Oxides in Porous Media for Ceramic Membrane Preparation. Comparison of Experimental Results with Semianalytical Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 11, p. 2607–2617, 1994.
- [190] Jayasinghe, S.N.; Edirisinghe, M.J. A Novel Method of Forming Open Cell Ceramic Foam. **Journal of Porous Materials**, v. 9, p. 265–273, 2002.
- [191] Salvini, V.R.; Luchini, B.; Aneziris, C.G.; Pandolfelli, V.C. Innovation in ceramic foam filters manufacturing process. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 1, p. 378–388, 2019.
- [192] Fey, T.; Betke, U.; Rannabauer, S.; Scheffler, M. Reticulated Replica Ceramic Foams: Processing, Functionalization, and Characterization. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, n. 10, p. 1–15, 2017.
- [193] Voigt, C.; Aneziris, C.G.; Hubálková, J. Rheological characterization of slurries for the preparation of alumina foams via replica technique. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 5, p. 1460–1463, 2015.
- [194] Luyten, J.; Thijs, I.; Vandermeulen, W.; Mullens, S.; Wallaey, B.; Mortelmans, R. Strong ceramic foams from polyurethane templates. **Advances in Applied Ceramics**, v. 104, n. 1, p. 4–8, 2005.
- [195] Luchini, B.; Hubálková, J.; Wetzig, T.; Grabenhorst, J.; Fruhstorfer, J.;

Pandolfelli, V.C.; Aneziris, C.G. Carbon-bonded alumina foam filters produced by centrifugation: A route towards improved homogeneity. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p. 13832–13840, 2018.

[196] Aneziris, C.G.; Dudczig, S.; Emmel, M.; Berek, H.; Schmidt, G.; Hubalkova, J. Reactive filters for steel melt filtration. **Advanced Engineering Materials**, v. 15, n. 1–2, p. 46–59, 2013.

[197] Vakifahmetoglu, C.; Zeydanli, D.; Colombo, P. Porous polymer derived ceramics. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 106, p. 1–30, 2016.

[198] Dele-Afolabi, T.T.; Hanim, M.A.A.; Norkhairunnisa, M.; Sobri, S.; Calin, R. Research Trend in the Development of Macroporous Ceramic Components by Pore Forming Additives from Natural Organic Matters: A Short Review. **Ceramics International**, v. 43, n. October, p. 1633–1649, 2016.

[199] Wang, H.; Zheng, S.Y.; Li, X.D.; Kim, D.P. Preparation of three-dimensional ordered macroporous SiCN ceramic using sacrificing template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1–3, p. 357–362, 2005.

[200] Wang, H.; Sung, I.; Xiaodong, L.I.; Kim, D. Fabrication of porous SiC ceramics with special morphologies by sacrificing template method. **Journal of Porous Materials**, v. 11, n. 4, p. 265–271, 2004.

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

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

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

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

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

- [206] Salvini, V.R.; Sandurkov, B.A.; Gunnewiek, R.F.K.; Rosa, D.S.; Pandolfelli, V.C. Porous ceramics with tailored properties. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 3, p. 9401–9405, 2007.
- [207] Barg, S.; Soltmann, C.; Andrade, M.; Koch, D.; Grathwohl, G. Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 9, p. 2823–2829, 2008.
- [208] Barg, S.; Moraes, E.G. de; Koch, D.; Grathwohl, G. New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 12, p. 2439–2446, 2009.
- [209] Vijayan, S.; Narasimman, R.; Prabhakaran, K. Freeze gelcasting of naphthalene-in-aqueous alumina slurry emulsions for the preparation of macroporous alumina ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1487–1494, 2015.
- [210] Vijayan, S.; Narasimman, R.; Prabhakaran, K. Freeze gelcasting of hydrogenated vegetable oil-in-aqueous alumina slurry emulsions for the preparation of macroporous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 16, p. 4347–4354, 2014.
- [211] Celani, A.; Blackburn, S.; Simmons, M.J.H.; Stitt, E.H. Effect of mixing conditions on the wet preparation of ceramic foams. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 134, p. 1–14, 2018.
- [212] Walstra, P. Principles of emulsion formation. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 2, p. 333–349, 1993.
- [213] Walstra, P., Smulders, I. Making emulsions and foams: an overview. In: **Food Colloids**. Elsevier, 2004, p. 367–381.
- [214] Huo, W.L.; Zhang, X.Y.; Chen, Y.G.; Lu, Y.J.; Liu, W.T.; Xi, X.Q.; Wang, Y.L.; Xu, J.; Yang, J.L.; Gauckler, L. Highly Porous Zirconia Ceramic Foams with Low Thermal Conductivity from Particle-Stabilized Foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 11, p. 3512–3515, 2016.
- [215] Minas, C.; Carnelli, D.; Tervoort, E.; Studart, A.R. 3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics. **Advanced Materials**, v. 28, n. 45, p. 9993–9999, 2016.
- [216] Muth, J.T.; Dixon, P.G.; Woish, L.; Gibson, L.J.; Lewis, J.A. Architected cellular ceramics with tailored stiffness via direct foam writing. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, p. 201616769, 2017.

- [217] Pereira, C.I. Desenvolvimento de um sistema de baixo custo para a caracterização de espumas estabilizadas com partículas cerâmicas. **Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos**, 2018.
- [218] Deville, S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 3, p. 155–169, 2008.
- [219] Tang, Y.; Qiu, S.; Miao, Q.; Wu, C. Fabrication of lamellar porous alumina with axisymmetric structure by directional solidification with applied electric and magnetic fields. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 5, p. 1233–1240, 2016.
- [220] Fukushima, M.; Yoshizawa, Y.I. Fabrication of highly porous honeycomb-shaped mullite-zirconia insulators by gelation freezing. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 3, p. 908–913, 2016.
- [221] Yeon, S.H.; Reddington, P.; Gogotsi, Y.; Fischer, J.E.; Vakifahmetoglu, C.; Colombo, P. Carbide-derived-carbons with hierarchical porosity from a preceramic polymer. **Carbon**, v. 48, n. 1, p. 201–210, 2010.
- [222] Kishimoto, A.; Higashiwada, T.; Asaoka, H.; Hayashi, H. The exploitation of superplasticity in the successful foaming of ceramics after sintering. **Advanced Engineering Materials**, v. 8, n. 8, p. 708–711, 2006.
- [223] Xu, X.; Zhang, Q.; Hao, M.; Hu, Y.; Lin, Z.; Peng, L.; Wang, T.; Ren, X.; Wang, C.; Zhao, Z.; et al. Double-negative-index ceramic aerogels for thermal superinsulation. **Science**, v. 363, n. 6428, p. 723–727, 2019.
- [224] Ultramet **Thermal Protection System**. Disponível em <https://ultramet.com/thermal-protection-system/> Acesso em May 21, 2020.
- [225] Huo, W.; Zhang, X.; Hou, S.; Chen, Y.; Wang, Y.; Yang, J. Aerogel-like ceramic foams with super-high porosity and nanoscale cell wall from sol nanoparticles stabilized foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 6, p. 3753–3762, 2019.
- [226] Chen, H.; Li, J.; Zhou, W.; Pelan, E.G.; Stoyanov, S.D.; Arnaudov, L.N.; Stone, H. a Sonication–Microfluidics for Fabrication of Nanoparticle-Stabilized Microbubbles. **Langmuir**, v. 30, n. 15, p. 4262–4266, 2014.
- [227] Guo, H.; Guo, J.; Baker, A.; Randall, C.A. Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering.

ACS Applied Materials and Interfaces, v. 8, n. 32, p. 20909–20915, 2016.

[228] Sengul, M.Y.; Guo, J.; Randall, C.A.; Duin, A.C.T. van Water-Mediated Surface Diffusion Mechanism Enables the Cold Sintering Process: A Combined Computational and Experimental Study. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 36, p. 12420–12424, 2019.

[229] Medri, V.; Servadei, F.; Bondoni, R.; Natali Murri, A.; Vaccari, A.; Landi, E. Nano-to-macroporous TiO₂ (anatase) by cold sintering process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 7, p. 2453–2462, 2019.

[230] Muynck, W. De; Belie, N. De; Verstraete, W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review. **Ecological Engineering**, v. 36, n. 2, p. 118–136, 2010.

[231] Bian, P.; Strano, J.; Zheng, P.; Steinitz-Kannan, M.; Clarson, S.J.; Kannan, R.; McCarthy, T.J. Amoebae Assemble Synthetic Spherical Particles to Form Reproducible Constructs. **Langmuir**, v. 35, n. 14, p. 5069–5074, 2019.

[232] Chung, K.; Yu, S.; Heo, C.J.; Shim, J.W.; Yang, S.M.; Han, M.G.; Lee, H.S.; Jin, Y.; Lee, S.Y.; Park, N.; et al. Flexible, angle-independent, structural color reflectors inspired by morpho butterfly wings. **Advanced Materials**, v. 24, n. 18, p. 2375–2379, 2012.

[233] Du, Z.; Bilbao-Montoya, M.P.; Binks, B.P.; Dickinson, E.; Ettelaie, R.; Murray, B.S. Outstanding stability of particle-stabilized bubbles. **Langmuir**, v. 19, n. 8, p. 3106–3108, 2003.

[234] Binks, B.P. Macroporous Silica From Solid-Stabilized Emulsion Templates. **Advanced Materials**, v. 14, n. 24, p. 1824–1827, 2002.

[235] Studart, A.R.; Gonzenbach, U.T.; Akartuna, I.; Tervoort, E.; Gauckler, L.J. Materials from foams and emulsions stabilized by colloidal particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 31, p. 3283, 2007.

[236] Taherian, F.; Marcon, V.; Vegt, N.F.A. Van Der; Leroy, F. What is the contact angle of water on graphene? **Langmuir**, v. 29, n. 5, p. 1457–1465, 2013.

[237] Sciamanna, V.; Nait-Ali, B.; Gonon, M. Mechanical properties and thermal conductivity of porous alumina ceramics obtained from particle stabilized foams. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2599–2606, 2015.

[238] Huo, W.; Zhang, X.; Chen, Y.; Hu, Z.; Wang, D.; Yang, J. Ultralight and high-strength bulk alumina/zirconia composite ceramic foams through direct foaming method. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, p. 1464–1467, 2019.

- [239] Liu, J.; Ren, B.; Rong, Y.; Zhao, Y.; Wang, L.; Lu, Y.; Wang, C.; Sang, G.; Yang, J. Highly porous alumina cellular ceramics bonded by in-situ formed mullite prepared by gelation-assisted Al₂O₃-Si particle-stabilized foams. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 12282–12287, 2020.
- [240] Golovanov, I.B.; Zhenodarova, S.M. Quantitative Structure - Property Relationship : XXVI . 1 Toxicity of Aliphatic Carboxylic Acids. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 76, n. 1, p. 40–44, 2006.
- [241] Maguna, F.P.; Núñez, M.B.; Okulik, N.B.; Castro, E.A. An Improved QSAR analysis of the toxicity of aliphatic carboxylic acids. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 73, n. 11, p. 1792–1798, 2003.
- [242] Zurita, J.L.; Jos, Á.; Peso, A. del; Salguero, M.; López-Artíguez, M.; Repetto, G. Ecotoxicological effects of the antioxidant additive propyl gallate in five aquatic systems. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2599–2611, 2007.
- [243] Krauss Juillerat, F.; Gonzenbach, U.T.; Gauckler, L.J. Tailoring the hierarchical pore structures in self-setting particle-stabilized foams made from calcium aluminate cement. **Materials Letters**, v. 70, p. 152–154, 2012.
- [244] Krauss Juillerat, F.; Gonzenbach, U.T.; Studart, A.R.; Gauckler, L.J. Self-setting particle-stabilized foams with hierarchical pore structures. **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1468–1470, 2010.
- [245] Solomons, T.W.G. **Organic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 6 ed., 1218 p., 1996.
- [246] Filho, O.F. **Ionic Equilibrium: Applications in Analytical Chemistry**. São Carlos: EdUFSCar, 1 ed., 513 p., 2017.
- [247] Hazen, R.M.; Filley, T.R.; Goodfriend, G.A. Selective adsorption of L- and D-amino acids on calcite: Implications for biochemical homochirality. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 98, n. 10, p. 5487–5490, 2001.
- [248] Weiner, P.K.; Langridge, R.; Blaney, J.M.; Schaefer, R.; Kollman, P. a Electrostatic potential molecular surfaces. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 79, n. 12, p. 3754–3758, 1982.
- [249] Horton, H.R.; Moran, L.A.; Scrimgeour, K.G.; Perry, M.D.; Rawn, J.D. **Principles Biochemistry**. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 4 ed., 823 p., 2006.

- [250] Huo, W.; Zhang, X.; Gan, K.; Li, H.; Yan, S.; Chen, Y.; Yang, J. Ceramic particle-stabilized foams/emulsions with UV light response and further synthesis of ceramic capsules. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, n. October 2018, p. 1459–1467, 2019.
- [251] Ren, B.; Liu, J.; Wang, Y.; Xi, X.; Lu, Y.; Yedong, R.; Wang, L.; Chen, Y.; Yang, J. Highly porous and hierarchical MgAl₂O₄ ceramics with improved pore connectivity prepared from gelled particle-stabilized foams. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 17489–17494, 2019.
- [252] Lee, W.E.; Vieira, W.; Zhang, S.; Ahari, K.G.; Sarpoolaky, H.; Parr, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.
- [253] Parr, C.; Fryda, H.; Wöhrmeyer, C. Recent advances in refractories — aluminate binders and calcium aluminate bonded high-performance monolithic castables. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Mineralogy**, v. 113, n. 8, p. 619–629, 2013.
- [254] Wöhrmeyer, C., Parr, C., Fryda, H., Auvray, J.M., Touzo, B., Guichard, S. New spinel containing calcium aluminate cement for corrosion resistant castables. In: **Proceedings of UNITECR 2011**. Kyoto: 2011, p. 1–6.
- [255] Wöhrmeyer, C., Auvray, J.M., Li, B., Fryda, H., Szepizdyn, M., Pörzgen, D., Li, N., Yan, W. Novel calcium magnesium aluminate bonded castables for steel and foundry ladles. In: **Proceedings of UNITECR 2015**. Victoria: 2013, p. 1–6.
- [256] Madej, D. Synthesis, formation mechanism and hydraulic activity of novel composite cements belonging to the system CaO–Al₂O₃–ZrO₂. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 1913–1924, 2017.
- [257] Sturzenegger, P.N.; Gonzenbach, U.T.; Bürki, G.; Gauckler, L.J. Hollow calcium aluminate microcapsules with porous shell microstructure and unique mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 41, p. 16524, 2011.
- [258] Gaki, A.; Chrysafi, R.; Kakali, G. Chemical synthesis of hydraulic calcium aluminate compounds using the Pechini technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1781–1784, 2007.
- [259] Kumar, S.; Bandopadhyay, A.; Alex, T.C.; Kumar, R. Influence of mechanical activation on the synthesis and hydraulic activity of calcium

dialuminate. **Ceramics International**, v. 32, n. 5, p. 555–560, 2006.

[260] Zawrah, M.F.; Khalil, N.M. Synthesis and characterization of calcium aluminate nanoceramics for new applications. **Ceramics International**, v. 33, n. 8, p. 1419–1425, 2007.

[261] Parreira, R.M.; Andrade, T.L.; Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C.; Oliveira, I.R. Calcium aluminate cement-based compositions for biomaterial applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 11732–11738, 2016.

[262] Klaus, S.R.; Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffer, F. Hydration kinetics of CA2 and CA—Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 62–69, 2013.

[263] Garcia, J.R.; Oliveira, I.R. De; Pandolfelli, V.C. Hydration process and the mechanisms of retarding and accelerating the setting time of calcium aluminate cement. **Cerâmica**, v. 53, p. 42–56, 2007.

[264] Parr, C., Auvray, J.M., Pelletier, J., Szepizdyn, M., Wohrmeyer, C., Zetterstrom, C. A review of refractory bond systems for monolithic castable refractories. In: **Proceedings of the Fiftieth Annual Symposium on Refractories**. St. Louis: The American Ceramic Society, 2014, p. 18–35.

[265] Ramachandran, V.S.; Paroli, R.M.; Beaudoin, J.J.; Delgado, A.M. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. Norwich: Noyes Publications, 1 ed., 679 p., 2003.

Parr, C., Simonin, F., Touzo, B., Wöhrmeyer, C., Valdelièvre, B., & Namba, A. **The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables**. (2004). *TARJ meeting*, 1–17.

[267] Rodger, S.A.; Double, D.D. The chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 14, n. 1, p. 73–82, 1984.

[268] Oliveira, I.R.; Ortega, F.S.; Pandolfelli, V.C. Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives. **Ceramics International**, v. 35, n. 4, p. 1545–1552, 2009.

[269] Sugama, T.; Carciello, N.R.; Gray, G. Alkali carbonation of calcium aluminate cements: influence of set-retarding admixtures under hydrothermal conditions. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 18, p. 4909–4916, 1992.

[270] Emoto, T.; Bier, T.A. Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 5, p. 647–

654, 2007.

[271] Hafiane, Y. El; Smith, A.; Chartier, T.; Abouliatim, Y.; Nibou, L.; Bonnet, J.P. Role of dispersant and humidity on the setting of millimetric films of aluminous cement prepared by tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2103–2111, 2012.

[272] Hafiane, Y. El; Smith, A.; Abouliatim, Y.; Chartier, T.; Nibou, L.; Bonnet, J.P. Calcium aluminate cement tapes - Part I: Structural and microstructural characterizations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 1017–1023, 2014.

[273] Daake, H. von; Stephan, D. Adsorption kinetics of retarding admixtures on cement with time controlled addition. **Cement and Concrete Research**, v. 102, n. September, p. 119–126, 2017.

[274] Zajac, M.; Skocek, J.; Bullerjahn, F.; Haha, M. Ben Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 62–75, 2016.

[275] Smith, B.J.; Roberts, L.R.; Funkhouser, G.P.; Gupta, V.; Chmelka, B.F. Reactions and surface interactions of saccharides in cement slurries. **Langmuir**, v. 28, n. 40, p. 14202–14217, 2012.

[276] Duran, A.; Sirera, R.; Pérez-Nicolás, M.; Navarro-Blasco, I.; Fernández, J.M.; Alvarez, J.I. Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 1–15, 2016.

[277] Davraz, M. The effect of boron compound to cement hydration and controllability of this effect. **Acta Physica Polonica A**, v. 128, n. 2, p. 26–33, 2015.

[278] Yamazaki, K., Nakazawa, T., Yoshimura, M., Somiya, S. Hydration of calcium aluminates (3:1, 12:7, 1:1, 1:2 and 1:6) in phosphoric acid solutions at various temperatures. In: **Hydrothermal reactions for Materials Science and Engineering - An overview of Research in Japan**. v.1.1989, p. 337–347.

[279] Allouche, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011.

[280] Stewart, J.J.P. **MOPAC2016**. Disponível em <http://openmopac.net/background.html> Acesso em July 18, 2018.

- [281] Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 1, p. 1–32, 2013.
- [282] Froese Fischer, C. General Hartree-Fock program. **Computer Physics Communications**, v. 43, n. 3, p. 355–365, 1987.
- [283] Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W.L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 2, p. 297–306, 2008.
- [284] Gordon, M.S.; Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Pietro, W.J.; Hehre, W.J. Self-consistent molecular-orbital methods 22: small split-valence basis sets for second-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 10, p. 2797–2803, 1982.
- [285] Baker, J.; Pulay, P. Assessment of the OLYP and O3LYP density functionals for first-row transition metals. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24, n. 10, p. 1184–1191, 2003.
- [286] Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Radom, L.; Pople, J.A. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. V. Molecular theory of bond separation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 16, p. 4796–4801, 1970.
- [287] Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0: Software update. **WIREs Comput Mol Sci**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.
- [288] Takano, Y.; Houk, K.N. Benchmarking the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, n. 1, p. 70–77, 2005.
- [289] Mulliken, R.S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.
- [290] Chen, A.A.; Pappu, R. V. Parameters of monovalent ions in the AMBER-99 forcefield: Assessment of inaccuracies and proposed improvements. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 41, p. 11884–11887, 2007.
- [291] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G.L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum

simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

[292] Giannozzi, P.; Andreussi, O.; Brumme, T.; Bunau, O.; Buongiorno Nardelli, M.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Cococcioni, M.; et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.

[293] Lutterotti, L.; Scardi, P. Simultaneous structure and size-strain refinement by the rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 23, n. 4, p. 246–252, 1990.

[294] Björkman, T. CIF2Cell: Generating geometries for electronic structure programs. **Computer Physics Communications**, v. 182, n. 5, p. 1183–1186, 2011.

[295] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

[296] Ceperley, D.M.; Alder, B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.

[297] Lejaeghere, K.; Bihlmayer, G.; Björkman, T.; Blaha, P.; Blügel, S.; Blum, V.; Caliste, D.; Castelli, I.E.; Clark, S.J.; Dal Corso, A.; et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. **Science**, v. 351, n. 6280, 2016.

[298] Prandini, G.; Marrazzo, A.; Castelli, I.E.; Mounet, N.; Marzari, N. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. **npj Computational Materials**, v. 4, n. 1, 2018.

[299] Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976.

[300] Pfrommer, B.G.; Côté, M.; Louie, S.G.; Cohen, M.L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. **Journal of Computational Physics**, v. 131, n. 1, p. 233–240, 1997.

[301] Murnaghan, F.D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 30, n. 9, p. 244–247, 1944.

[302] Balzer, B.; Hruschka, M.K.M.; Gauckler, L.J. In Situ Rheological Investigation of the Coagulation in Aqueous Alumina Suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 8, p. 1733–1739, 2004.

- [303] Schramm, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE, 2 ed., 291 p., 2000.
- [304] Megias-Alguacil, D.; Tervoort, E.; Cattin, C.; Gauckler, L.J. Contact angle and adsorption behavior of carboxylic acids on α -Al₂O₃ surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, n. 2, p. 512–518, 2011.
- [305] Cui, Z.G.; Cui, Y.Z.; Cui, C.F.; Chen, Z.; Binks, B.P. Aqueous foams stabilized by in situ surface activation of CaCO₃ nanoparticles via adsorption of anionic surfactant. **Langmuir**, v. 26, n. 15, p. 12567–12574, 2010.
- [306] Tang, H.-H.; Yen, H.-C. Slurry-based additive manufacturing of ceramic parts by selective laser burn-out. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 3, p. 981–987, 2015.
- [307] Chuanuwatanakul, C.; Tallon, C.; Dunstan, D.E.; Franks, G. V. Controlling the microstructure of ceramic particle stabilized foams: Influence of contact angle and particle aggregation. **Soft Matter**, v. 7, n. 24, p. 11464–11474, 2011.
- [308] Tang, K.; Lv, X.; Wu, S.; Xuan, S.; Bai, C.; Huang, X. Measurement for contact angle of iron ore particles and water. **ISIJ International**, v. 58, n. 3, p. 379–400, 2018.
- [309] Sayers, C.M.; Dahlin, A. Propagation of ultrasound through hydrating cement pastes at early times. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 1, p. 12–21, 1993.
- [310] Corneloup, G.; Garnier, V. Ultrasound analysis of roller compacted concrete setting time. **Matériaux et Constructions**, v. 29, n. June, p. 295–304, 1996.
- [311] Mittemeijer, E.J. **Fundamentals of Materials Science**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1 ed., 607 p., 2011.
- [312] ASTM International Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories (C133-97). p. 1–6, 2003.
- [313] ASTM Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio for advanced ceramics by sonic resonance (C1198-09). p. 1–3, 2013.
- [314] Celani, A.; Blackburn, S.; Simmons, M.J.; Holt, L.M.; Stitt, E.H. Formulation of ceramic foams: a new class of amphiphiles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, n. July 2017, p. 104–112, 2018.

- [315] Kyte, J.; Doolittle, R.F. A simple method for displaying the hydrophobic character of a protein. **Journal of Molecular Biology**, v. 157, n. 1, p. 105–132, 1982.
- [316] Wimley, W.C.; Creamer, T.P.; White, S.H. Solvation energies of amino acid side chains and backbone in a family of host–guest pentapeptides. **Biochemistry**, v. 35, n. 16, p. 5109–5124, 2002.
- [317] Engelman, D.M.; Steitz, T.A.; Goldman, A. Identifying nonpolar transbilayer helices in amino acid sequences of membrane proteins. **Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 321–353, 1986.
- [318] Höhler, R.; Cohen-Addad, S. Rheology of liquid foam. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, n. 41, p. R1041–R1069, 2005.
- [319] Cohen-Addad, S.; Höhler, R.; Pitois, O. Flow in foams and flowing foams. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 45, n. 1, p. 241–267, 2013.
- [320] Pitois, O.; Rouyer, F. Rheology of particulate rafts, films, and foams. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 43, p. 125–137, 2019.
- [321] Borges, O.H.; Santos Junior, T.; Oliveira, R.R.B.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Macroporous high-temperature insulators physical properties by in situ CA6 formation: Does the calcium source matter? **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 10, p. 3679–3686, 2020.
- [322] Geigenmüller, A.; Spindler, H.; Lenk, K.; Aneziris, C.G. Future research in refractories: A roadmap approach. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 71–76, 2014.
- [323] Rödel, J.; Kouna, A.B.N.; Weissenberger-Eibl, M.; Koch, D.; Bierwisch, A.; Rossner, W.; Hoffmann, M.J.; Danzer, R.; Schneider, G. Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 9, p. 1549–1560, 2009.
- [324] Sawyer, D.T. Metal-Gluconate Complexes. **Chemical Reviews**, v. 64, n. 6, p. 633–643, 1964.
- [325] Prescott, F.J.; Shaw, J.K.; Bilello, J.P.; Cragwall, G.O. Gluconic acid and its derivatives. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 338–342, 1953.
- [326] Phadungath, C.; Metzger, L.E. Effect of sodium gluconate on the solubility of calcium lactate. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 10, p. 4843–4849, 2011.

- [327] Vavrusova, M.; Munk, M.B.; Skibsted, L.H. Aqueous solubility of calcium L -lactate, calcium D-gluconate, and calcium D -lactobionate: Importance of complex formation for solubility increase by hydroxycarboxylate mixtures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 34, p. 8207–8214, 2013.
- [328] Vavrusova, M.; Skibsted, L.H. Spontaneous supersaturation of calcium D-gluconate during isothermal dissolution of calcium L-lactate in aqueous sodium D-gluconate. **Food & function**, v. 5, n. 1, p. 85–91, 2014.
- [329] Crowley, S. V.; Kelly, A.L.; O'Mahony, J.A. Fortification of reconstituted skim milk powder with different calcium salts: Impact of physicochemical changes on stability to processing. **International Journal of Dairy Technology**, v. 67, n. 4, p. 474–482, 2014.
- [330] Young, J.F. A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 2, n. 4, p. 415–433, 1972.
- [331] Nalet, C.; Nonat, A. Effects of functionality and stereochemistry of small organic molecules on the hydration of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 87, p. 97–104, 2016.
- [332] Nalet, C.; Nonat, A. Ionic complexation and adsorption of small organic molecules on calcium silicate hydrate: Relation with their retarding effect on the hydration of C 3 S. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 97–108, 2016.
- [333] Zhang, X.; He, Y.; Lu, C.; Huang, Z. Effects of sodium gluconate on early hydration and mortar performance of Portland cement-calcium aluminate cement-anhydrite binder. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 1065–1073, 2017.
- [334] Monosi, S.; Moriconi, G.; Pauri, M.; Collepardi, M. Influence of lignosulphonate, glucose and gluconate on the C3A hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 4, p. 568–574, 1983.
- [335] Zhang, Z.; Gibson, P.; Clark, S.B.; Tian, G.; Luigi, P.; Linfeng, Z. Lactonization and protonation of gluconic acid: A thermodynamic and kinetic study by potentiometry, NMR and ESI-MS. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, p. 1187–1200, 2007.
- [336] Dudás, C.; Kutus, B.; Böszörményi, É.; Peintler, G.; Kele, Z.; Pálinkó, I.; Sipos, P. Comparison of the Ca²⁺ complexing properties of isosaccharinate and gluconate – is gluconate a reliable structural and functional model of

isosaccharinate? **Dalton Transactions**, v. 46, n. 40, p. 13888–13896, 2017.

[337] Chemicalize **Gluconic acid physico-chemical properties**. Disponível em <https://chemicalize.com/#/calculation> Acesso em February 11, 2018.

Kerneos **Secar 71 Product Data Sheet (South America version)**. (2008). 1–2.

[339] Alex, J.; Vandeperre, L.; Lee, W.E.; Touzo, B.; Parr, C. Effect of sodium on microstructures and thermoelastic properties of calcium aluminate cement-bonded refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 3, p. 1079–1085, 2016.

[340] Luz, A.P.; Pandolfelli, V.C. Halting the calcium aluminate cement hydration process. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3789–3793, 2011.

[341] Lothenbach, B.; Pelletier-Chaignat, L.; Winnefeld, F. Stability in the system CaO–Al₂O₃–H₂O. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1621–1634, 2012.

[342] Smith, A.; Chotard, T.; Gimet-Breart, N.; Fargeot, D. Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: Effect of setting time and temperature on the early hydration. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 12, p. 1947–1958, 2002.

[343] Baumgartner, S.; Pavli, M.; Kristl, J. Effect of calcium ions on the gelling and drug release characteristics of xanthan matrix tablets. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 69, n. 2, p. 698–707, 2008.

[344] Pallagi, A.; Sebk, P.; Forgó, P.; Jakusch, T.; Pálinkó, I.; Sipos, P. Multinuclear NMR and molecular modelling investigations on the structure and equilibria of complexes that form in aqueous solutions of Ca²⁺ and gluconate. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 13, p. 1856–1864, 2010.

[345] Saladini, M.; Menabue, L.; Ferrari, E. Sugar complexes with metal²⁺ ions: Thermodynamic parameters of associations of Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ with galactaric acid. **Carbohydrate Research**, v. 336, n. 1, p. 55–61, 2001.

[346] Ukrainczyk, N.; Matusinovic, T.; Kurajica, S.; Zimmermann, B.; Sipusic, J. Dehydration of a layered double hydroxide-C₂AH₈. **Thermochimica Acta**, v. 464, n. 1–2, p. 7–15, 2007.

[347] Murat, M. Thermal stability of calcium aluminate hydrates and apparent phases: Characterisation by thermal methods. In: **International Seminar in Calcium Aluminates**. Turin: 1982, p. 59–83.

[348] Faria, S.; Oliveira Petkowicz, C.L. De; Morais, S.A.L. De; Terrones,

M.G.H.; Resende, M.M. De; Frana, F.P. De; Cardoso, V.L. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 469–476, 2011.

[349] Zohuriaan, M.J.; Shokrolahi, F. Thermal studies on natural and modified gums. **Polymer Testing**, v. 23, n. 5, p. 575–579, 2004.

[350] Alex, J. **Effect of sodium on the microstructure and properties of calcium aluminate cement bonded refractories**. Imperial College London, 1–239 p., 2015.

[351] Guo, H.; Ye, F.; Li, W.; Song, X.; Xie, G. Preparation and characterization of foamed microporous mullite ceramics based on kyanite. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 14645–14651, 2015.

[352] Zhang, M.; He, M.; Gu, H.; Huang, A.; Xiang, W. Influence of pore distribution on the equivalent thermal conductivity of low porosity ceramic closed-cell foams. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p. 19319–19329, 2018.

[353] Pabst, W.; Gregorová, E.; Uhlířová, T. Numerical modeling of elastic modulus and conductivity of porous alumina-effects of pore shape, pore size distribution and pore distance. **Ceramic Transactions**, v. 264, p. 65–76, 2018.

[354] Pabst, W.; Uhlířová, T.; Gregorová, E.; Wiegmann, A. Young's modulus and thermal conductivity of closed-cell, open-cell and inverse ceramic foams – model-based predictions, cross-property predictions and numerical calculations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 6, p. 2570–2578, 2018.

[355] Zhao, S.; Sun, X.; Que, Q.; Zhang, W. Influence of Scattering Phase Function on Estimated Thermal Properties of Al₂O₃ Ceramic Foams. **International Journal of Thermophysics**, v. 40, n. 1, p. 1–19, 2019.

[356] Zhao, S.; Sun, X.; Li, Z.; Xie, W.; Meng, S.; Wang, C.; Zhang, W. Simultaneous retrieval of high temperature thermal conductivities, anisotropic radiative properties, and thermal contact resistance for ceramic foams. **Applied Thermal Engineering**, v. 146, n. September 2018, p. 569–576, 2019.

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

[358] Salomão, R.; Ferreira, V.L.; Oliveira, I.R. de; Souza, A.D.V.; Correr, W.R. 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.

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

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

[361] Borges, O.H.; Santos, T.; Salvini, V.R.; Pandolfelli, V.C. Al₂O₃–CaO macroporous ceramics containing hydrocalumite-like phases. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 5929–5936, 2020.

[362] Birnin-Yauri, U.; Glasser, F. Friedel's salt, Ca₂Al(OH)₆(Cl,OH)·2H₂O: its solid solutions and their role in chloride binding. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 12, p. 1713–1723, 1998.

[363] Gácsi, A.; Kutus, B.; Kónya, Z.; Kukovecz, Á.; Pálinkó, I.; Sipos, P. Estimation of the solubility product of hydrocalumite–hydroxide, a layered double hydroxide with the formula of [Ca₂Al(OH)₆]OH·nH₂O. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 167–173, 2016.

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

[365] Grishchenko, R.O.; Emelina, A.L.; Makarov, P.Y. Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel's salt. **Thermochimica Acta**, v. 570, p. 74–79, 2013.

[366] Tolkacheva, A.S.; Shkerin, S.N.; Korzun, I. V.; Plaksin, S. V.; Khrustov, V.R.; Ordinartsev, D.P. Phase transition in mayenite Ca₁₂Al₁₄O₃₃. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 7, p. 1014–1018, 2012.

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

[368] Matsuishi, S.; Hayashi, K.; Hirano, M.; Tanaka, I.; Hosono, H. Superoxide Ion Encaged in Nanoporous Crystal 12CaO·7Al₂O₃ Studied by Continuous Wave and Pulsed Electron Paramagnetic Resonance. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 48, p. 18557–18568, 2004.

- [369] Kuzel, H.-J.; Baier, H. Hydration of calcium aluminate cements in the presence of calcium carbonate. **European Journal of Mineralogy**, v. 8, n. 1, p. 129–142, 1996.
- [370] Fenter, P.; Sturchio, N.C. Calcite (104)-water interface structure, revisited. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 97, p. 58–69, 2012.
- [371] Wolthers, M.; Charlet, L.; Cappellen, P. Van The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model. **American Journal of Science**, v. 308, n. 8, p. 905–941, 2008.
- [372] Heberling, F.; Trainor, T.P.; Lützenkirchen, J.; Eng, P.; Denecke, M.A.; Bosbach, D. Structure and reactivity of the calcite-water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 2, p. 843–857, 2011.
- [373] Liberto, T.; Barentin, C.; Colombani, J.; Costa, A.; Gardini, D.; Bellotto, M.; Merrer, M. Le Simple ions control the elasticity of calcite gels via interparticle forces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 553, p. 280–288, 2019.
- [374] Ataman, E.; Andersson, M.P.; Ceccato, M.; Bovet, N.; Stipp, S.L.S. Functional group adsorption on calcite: I. oxygen containing and nonpolar organic molecules. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 30, p. 16586–16596, 2016.
- [375] Magdans, U.; Torrelles, X.; Angermund, K.; Gies, H.; Rius, J. Crystalline order of a water/glycine film coadsorbed on the (104) calcite surface. **Langmuir**, v. 23, n. 9, p. 4999–5004, 2007.
- [376] Al-Busaidi, I.K.; Al-Maamari, R.S.; Karimi, M.; Naser, J. Effect of different polar organic compounds on wettability of calcite surfaces. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 180, n. May, p. 569–583, 2019.
- [377] Karunadasa, K.S.P.; Manoratne, C.H.; Pitawala, H.M.T.G.A.; Rajapakse, R.M.G. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 134, n. January, p. 21–28, 2019.
- [378] Santos Jr., T. dos; Santos, J.; Luz, A.P.; Pagliosa, C.; Pandolfelli, V.C. Kinetic control of MgO hydration in refractory castables by using carboxylic acids. **Journal of the European Ceramic Society**, 2017.
- [379] Rohmann, C.; Metson, J.B.; Idriss, H. DFT study of carbon monoxide adsorption on α -Al₂O₃(0001). **Surface Science**, v. 605, n. 17–18, p. 1694–1703,

2011.

[380] Richet, P.; Xu, J.A.; Mao, H.K. Quasi-hydrostatic compression of ruby to 500 Kbar. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 16, n. 3, p. 207–211, 1988.

[381] Higo, Y.; Irifune, T.; Funakoshi, K.I. Simultaneous high-pressure high-temperature elastic velocity measurement system up to 27 GPa and 1873 K using ultrasonic and synchrotron X-ray techniques. **Review of Scientific Instruments**, v. 89, n. 1, 2018.

[382] Hinnemann, B.; Carter, E.A. Adsorption of Al, O, Hf, Y, Pt, and S atoms on α -Al₂O₃(0001). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 19, p. 7105–7126, 2007.

[383] Nelson, D.L.; Cox, M.M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. W H Freeman & Co, 5 ed., 1119 p., 2005.

[384] O'Brien, R.W.; Cannon, D.W.; Rowlands, W.N. Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 173, n. 2, p. 406–418, 1995.

APÊNDICE A

C.1 – Testes de convergência para definição da malha de integração (em **negrito os valores selecionados para as próximas etapas**)

Energia de corte para a função de onda = 50 Ry¹⁶

Energia de corte para densidade eletrônica = 350 Ry

Funcional	LDA		GGA	
	Pressão (kbar)	Tempo de cálculo (s)	Pressão (kbar)	Tempo de cálculo (s)
1 1 1	-75,88	2,27	58,10	6,09
2 2 2	-59,14	4,02	77,62	10,30
3 3 3	-53,59	5,38	78,59	12,13
4 4 4	-53,52	9,25	78,51	24,01
5 5 5	-53,53	12,74	78,58	47,77

C.2 – Testes de convergência para definição da energia de corte da função de onda (em **negrito os valores selecionados para as próximas etapas**)

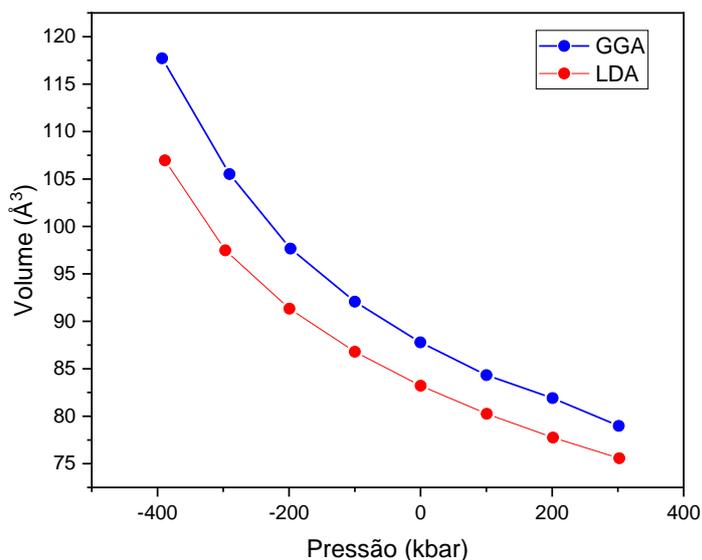
Funcional	Energia de corte – função de onda (Ry)	LDA		GGA	
		Pressão (kbar)	Tempo (s)	Pressão (kbar)	Tempo (s)
	Energia de corte – densidade eletrônica (Ry)				
10	70	-4316,77	1,58	-6684,09	1,97
20	140	-2399,64	2,31	-1351,36	2,79
30	210	-515,34	3,86	-1054,94	2,93
40	280	-93,18	6,21	27,93	6,40
50	350	-53,52	9,52	78,59	12,10
60	420	-57,83	10,66	74,74	20,80
70	490	-57,19	15,32	75,83	19,45
80	560	-54,57	21,28	78,24	26,87

¹⁶ Ry = Unidade de energia de Rydberg. 1 Ry equivale à energia de ionização do átomo de hidrogênio, ou seja, 1 Ry = 13,605693122994(26) eV [119].

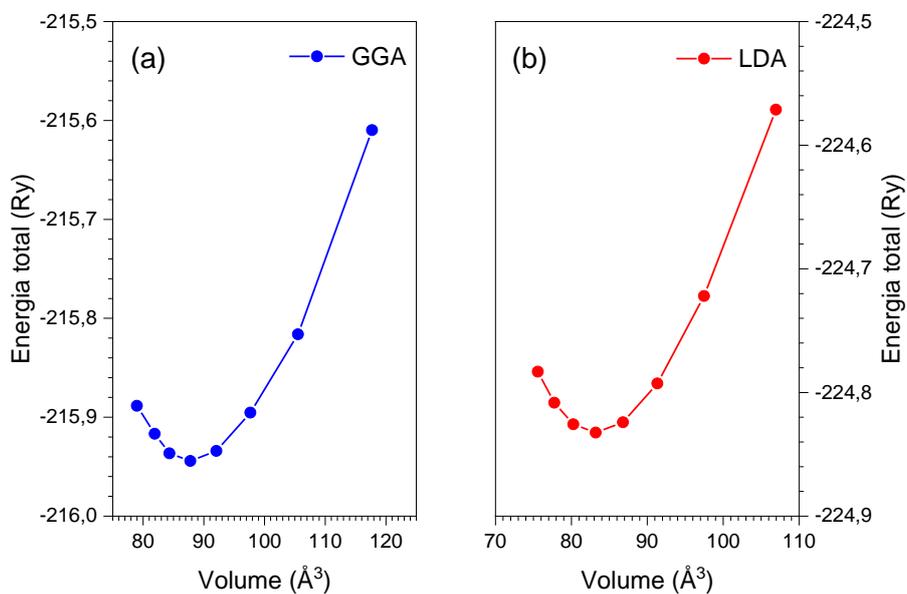
C.3 – Testes de convergência para definição da energia de corte da densidade eletrônica (em negrito os valores selecionados para as próximas etapas)

Funcional		LDA		GGA	
Energia de corte – função de onda (Ry)	Energia de corte – densidade eletrônica (Ry)	Pressão (kbar)	Tempo (s)	Pressão (kbar)	Tempo (s)
50	100	59,77	4,81	80,43	4,26
50	200	-21,54	8,79	78,73	8,98
50	250	-46,07	9,16	78,67	12,03
50	300	-52,57	9,05	78,97	11,02
50	350	-53,52	9,29	78,59	11,80
50	400	-53,26	9,81	78,51	12,80

C.4 – Dados de variação do volume da célula formada por duas unidades estequiométricas da alfa alumina em função da pressão isostática externa



C.5 – Dados de variação da energia total da célula formada por duas unidades estequiométricas da alfa alumina em função do volume da mesma



C.6 - Módulo de incompressibilidade e energia de coesão calculados por DFT e comparação com dados reportados na literatura (o cristal selecionado para construção do slab foi o obtido com funcionais LDA)

	B ₀ (GPa)	Energia Al ₂ O ₃ (eV)	Energia Al _(gás) (eV)	Energia O _(gás) (eV)	Energia de coesão α -Al ₂ O ₃ (eV)
GGA – Este estudo	213,7	-1469,04	-65,01	-435,68	-31,98
LDA – Este estudo	256,6	-1536,28	-71,58	-453,87	-31,49
GGA [379]	226,1	-	-	-	-
LDA [379]	252,2	-	-	-	31,43
Outros	253,1 [380], 251,2 [381]	-	-	-	31,2 [382]

APÊNDICE B

		Amina	Carboxila	Cauda	Total	Dipolo / D
Ác. Propanoico	Neutro	-	-0.088	0.088	0.00	2.14
	Ânion	-	-0.866	-0.134	-1.00	5.94
Glicina	Neutro	-0.085	-0.113	0.198	0.00	2.52
	Ânion	-0.121	-0.812	-0.067	-1.00	4.71
	Cátion	0.648	0.001	0.351	1.00	9.76
	Zwitterion	0.509	-0.739	0.230	0.00	12.2
Isoleucina	Neutro	-0.052	-0.187	0.239	0.00	9.42
	Ânion	-0.200	-0.859	0.059	-1.00	10.4
	Cátion	0.602	0.029	0.369	1.00	9.14
	Zwitterion	0.489	-0.724	0.235	0.00	12.1
Leucina	Neutro	-0.023	-0.212	0.235	0.00	10.2
	Ânion	-0.192	-0.870	0.062	-1.00	11.2
	Cátion	0.626	0.023	0.351	1.00	9.66
	Zwitterion	0.493	-0.725	0.232	0.00	12.2
Valina	Neutro	-0.079	-0.115	0.194	0.00	2.27
	Ânion	-0.195	-0.861	0.056	-1.00	8.55
	Cátion	0.617	0.020	0.363	1.00	8.74
	Zwitterion	0.489	-0.725	0.236	0.00	12.0

APÊNDICE C

