

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS E
CATÁLISE

Milene Paula Vargas Porto Lima

**PROCESSO DE OBTENÇÃO POR ROTAS ALTERNATIVAS DE HEXALUMINATO
DE CÁLCIO MICROPOROSO COMO ISOLANTE TÉRMICO**

São José dos Campos

2016

Milene Paula Vargas Porto Lima

**PROCESSO DE OBTENÇÃO POR ROTAS ALTERNATIVAS DE HEXALUMINATO
DE CÁLCIO MICROPOROSO COMO ISOLANTE TÉRMICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais e Catálise, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Processamento de Materiais e Catálise.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ivone Regina de Oliveira

São José dos Campos

2016

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Lima, Milene Paula Vargas Porto
Processo de obtenção por rotas alternativas de hexaluminato de cálcio microporoso como isolante térmico / Milene Paula Vargas Porto Lima; orientadora, Ivone Regina de Oliveira. - São José dos Campos, SP, 2016.
1 CD-ROM, 70 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais e Catálise. 2. Hexaluminato de cálcio. 3. Isolante térmico. 4. Alumina. I. Oliveira, Ivone Regina de , orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise. III. Título.

Eu, Milene Paula Vargas Porto Lima, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 8 de Março de 2017.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 15 / 12 / 2016

MILENE PAULA VARGAS PORTO LIMA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais e Catálise, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. RODRIGO SÁVIO PESSOA Rodrigo S. Pessoa
Prof.^a. Dr.^a. IVONE REGINA DE OLIVEIRA Ivone
Prof.^a. Dr.^a. ERIKA PETERSON GONÇALVES Egoncalves
Prof.^a. Dr.^a. ANA MARIA DO ESPÍRITO SANTO (Unifesp) Ana Maria do Espírito Santo

Prof. Dr. Leandro José Raniero
Diretor do IP&D – Univap
São José dos Campos, 15 de Dezembro de 2016.

Dedicatória

À minha Família

Por me proporcionar a coragem para vencer mais esta etapa. Ao meu marido Edilson, por me apoiar em tantos momentos, a minha filha Giovanna, que entendeu minhas ausências e mesmo assim encheu-me de carinhos nas horas de pressão, Te Amo Muito. Aos meus irmãos Ney, Jr e Júlio, que sempre torceram por mim e em memória de meus pais Dilene e José que com certeza, estão e estarão sempre me abençoando.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por me abençoar e estar presente em cada instante de minha vida.

A Profa. Dra. Ivone Regina de Oliveira pela oportunidade, por ser uma profissional exemplar e que com sua postura me ensinou muito. Agradeço todo o seu apoio. Sua competência é indiscutível. Obrigada.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa, por suas ótimas aulas e com sua educação e calma, respondeu a todas as minhas dúvidas.

As alunas de iniciação científica, doutorado e companheiras de laboratório: Kelly, Talita, Larissa e Renata, pela ajuda na realização deste trabalho. Em especial à minha amiga Vitoria, que com sua calma, gentileza e boa vontade, ajudou-me muito em vários aspectos, desde a execução de experimentos a discussão de resultados. Meu muito obrigada!!!

Ao Prof. Dr. Liu Yao Cho e Profa. Dra. Sandra Maria Costa, por me ajudarem tanto no início deste curso de mestrado.

As minhas colegas de turma Angela e Priscila, que tanto me auxiliaram nos estudos e resoluções de listas de exercícios. Obrigada pela amizade e apoio.

Aos professores do programa de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais e Catálise.

Aos meus amigos e familiares que, mesmo muitos estando longe, sempre me apoiaram.

“Os dias prósperos não vem por acaso; nascem de muita fadiga e persistência!”

Henry Ford

PROCESSO DE OBTENÇÃO POR ROTAS ALTERNATIVAS DE HEXALUMINATO DE CÁLCIO MICROPOROSO COMO ISOLANTE TÉRMICO

RESUMO

Estudos têm destacado o uso de hexaluminato de cálcio microporoso ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ou CA_6) como um material isolante térmico em várias aplicações, como material para filtrar, componente estrutural leve e suporte de catalisador. O CA_6 apresenta propriedades únicas em relação à pureza química e composição mineral, exibindo as melhores propriedades térmicas entre as fases do cimento de aluminato de cálcio (CAC). Apresenta ponto de fusão acima de $1850\text{ }^\circ\text{C}$, estabilidade química em alta temperatura até $1500\text{ }^\circ\text{C}$, baixa condutividade térmica até $1500\text{ }^\circ\text{C}$ e elevada resistência ao choque térmico. Pequenas placas de CA_6 são arrançadas como um castelo de cartas com microporos entre os cristais o que dificulta o transporte de calor por radiação e a propagação de trincas, contribuindo para a resistência ao choque térmico. Além disso, apresenta as vantagens de ser leve e altamente estável em atmosferas redutoras. Essas propriedades permitem ao CA_6 estar em contato com o aço e ferro em altas temperaturas sem sofrer corrosão significativa. Além das vantagens apresentadas, outro interesse pelo uso deste material consiste na substituição das fibras cerâmicas refratárias. Com o uso, pequenas fibras se desprendem e se inaladas penetram nos alvéolos podendo formar nódulos fibrosos pré-cancerígenos. Diante das vantagens apresentadas pelo CA_6 , é necessário entender o mecanismo de formação de seus grãos, a fim de ampliar suas potenciais aplicações e, conseqüentemente, a autonomia, capacitação e aumento da competitividade industrial do Brasil. Este material tem sido fabricado utilizando ligantes orgânicos para a consolidação da mistura de pós de Al_2O_3 - CaCO_3 o qual proporciona uma resistência a verde de modo que um corpo consolidado pode manter a sua forma desejada, antes da queima. No entanto, estes agentes ligantes orgânicos devem ser completamente decompostos termicamente de modo que eles não permaneçam no corpo sinterizado como carbono ou cinzas. Além disso, um grande volume de gases tais como o dióxido de carbono são emitidos a partir do corpo a verde durante a queima. Por isso, é importante desenvolver um processo de fabricação *green friendly* empregando substâncias inorgânicas que possam reduzir as quantidades de ligantes orgânicos utilizados. Então, neste trabalho algumas rotas para produzir este material microporoso foram avaliadas utilizando diferentes fontes de alumina (α - Al_2O_3 ou ρ - Al_2O_3) e cálcia (CaCO_3 , CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Além disso, outras condições para a produção do CA_6 foram avaliadas como a proporção estequiométrica das matérias-primas e a temperatura de queima. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à fase formada (espectroscopia por difração de raios X), microestrutura (microscopia eletrônica de varredura), densidade real (picnometria de hélio), porcentagem de retração após a queima (medidas de diâmetro e espessura antes e após a queima), porosidade aparente (Princípio de Arquimedes) e distribuição de tamanho de poros (porosimetria de mercúrio). O CA_6 produzido apresentou altos níveis de porosidade, principalmente para composições contendo ρ - Al_2O_3 , mesmo em altas temperaturas de queima (1600 e $1650\text{ }^\circ\text{C}$). Reações entre α - Al_2O_3 e fontes de cálcia resultaram em placas mais finas e assimétricas, enquanto reações entre ρ - Al_2O_3 e fontes de cálcia resultaram em grãos mais simétricos e contornos curvados. Os materiais produzidos apresentaram densidades semelhantes ($3,8\text{ g/cm}^3$) e distribuição de tamanho de poros por volta de

0,4-3,0 μm , ideais para redução da condutividade térmica. Por fim, foi verificado que o CaO e o Ca(OH)_2 são alternativas adequadas para substituir o CaCO_3 na síntese do CA_6 , com a principal vantagem de não envolver emissão de CO_2 e resíduos sólidos no material.

Palavras-chave: Hexaluminato de cálcio. Isolante térmico. Síntese. Alumina, Cálcia.

PROCESS FOR ALTERNATIVE ROUTES OF MICROPOROUS CALCIUM HEXALUMINATE AS THERMAL INSULATOR

ABSTRACT

Studies have reported the use of microporous calcium hexaluminate ($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; CA_6) as high temperature insulating materials, for different applications such as filter materials, light structural components and catalysis carriers. This phase is the most alumina-rich intermediate compound of the $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ system and has unique properties regarding chemical purity and mineral composition. It is thermodynamically stable up to the peritectic point, over $1875\text{ }^\circ\text{C}$, it presents high temperature stability up to $1500\text{ }^\circ\text{C}$, low thermal conductivity up to $1500\text{ }^\circ\text{C}$, and high thermal shock resistance. Another important property of CA_6 is its structure which consists of crystals on the platelet-shaped which are interlocking. The free distance between the crystals defines the microporous structure. The low density in combination with the microporosity hampers heat transfer by radiation on temperatures exceeding $1000\text{ }^\circ\text{C}$ and results in a low thermal conductivity. These properties allow CA_6 to be in contact with steel and iron at high temperature without significant corrosion of the ceramic material. Besides advantages resulting from chemical purity, physical properties, microporosity, high temperature stability and resistance to demanding thermal shock, CA_6 was developed as an innovative alternative to commonly used refractory ceramic fibers, which are classified as category 2 carcinogens by USA legislation. Given the advantages presented by CA_6 it is necessary to understand the mechanism of formation of its grains in order to better develop the potential applications of this material and consequently the autonomy, empowerment and increased industrial competitiveness of the Brazil. This material has been manufactured using organic binders to consolidate the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ powder mixture and to provide green strength so that a green body can be formed and will retain its desired shape before heating. However, these organic binders must be completely thermally decomposed so that they do not remain in the sintered body as carbon or ash. Moreover, large volumes of gases such as carbon dioxide are emitted from the green body during heating. It is therefore important to develop an eco-friendly ceramic fabrication process employing inorganic substances that can reduce the amounts of organic substances used. Then, in this work some routes for producing this microporous material were evaluated using different alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ or $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$) and calcia (CaCO_3 , CaO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$) sources. Furthermore, other conditions were evaluated as proportion between raw materials and the temperature for burning. The materials produced were characterized as the formed phase (X-Ray Diffraction), microstructure (scanning electron microscopy), real density (helium pycnometer), percentage of shrinkage after firing (diameter and thickness measurements before and after burning), porosity (Archimedes Principle) and pore size distributions (mercury porosimetry technique). The CA_6 produced showed high levels of porosity mainly for $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ compositions, even at high firing temperatures (1600 to $1650\text{ }^\circ\text{C}$). Reactions between $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and sources of calcia resulted in thinner and asymmetric plates while reactions between $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ and sources of calcia resulted in more symmetrical grains and curved contours. The produced material had similar densities (3.8 g/cm^3) and pore size distribution around 0.4 to 3.0 micrometers. Finally, it was found that

CaO and Ca(OH)₂ are suitable alternatives to substitute CaCO₃ on the synthesis of CA₆ with the advantage of not involving CO₂ emission.

Keywords: Thermal insulator. Calcium hexaluminate. Synthesis. Alumina. Calcia.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - fotografia da matriz com camisa flutuante confeccionadas em aço usada para a conformação das amostras cilíndricas (20 mm de diâmetro x 6 mm de espessura) usando uma prensa hidráulica.....	31
FIGURA 2 - esquema de funcionamento do picnômetro de hélio.	33
FIGURA 3 - esquema de funcionamento do porosímetro de mercúrio.....	34
FIGURA 4 - diagrama esquemático resumindo as etapas deste trabalho.....	35
FIGURA 5 - morfologia das partículas de ca6 comercial e pós reagentes usados na obtenção do ca6 em laboratório pela rota proposta.	36
FIGURA 6 - distribuição (a) acumulada e (b) discreta de tamanho de partículas das matérias-primas usadas como reagentes para a produção de ca6.....	37
FIGURA 7 - difratogramas de raios x obtidos para as amostras preparadas a partir da composição α -al ₂ O ₃ -CaCO ₃ , nas temperaturas de (a)1550 oc e (b)1600 oc.....	42
FIGURA 8 - difratogramas de raios x obtidos para as amostras preparadas a partir da composição α -al ₂ O ₃ -CaO, nas temperaturas de (a)1550 oc e (b)1600 oc.	43
FIGURA 9 - difratogramas de raios x obtidos para as amostras preparadas a partir da composição α -al ₂ O ₃ -Ca(OH) ₂ , nas temperaturas de (a)1550 oc e (b)1600 oc.....	44
FIGURA 10 - difratogramas de raios x obtidos para as amostras preparadas a partir da composição ρ -al ₂ O ₃ -CaCO ₃ , nas temperaturas de (a)1550 oc, (b)1600 oc e (c)1650 °c.....	45
FIGURA 11 - difratogramas de raios x obtidos para as amostras preparadas a partir da composição ρ -al ₂ O ₃ -CaO, nas temperaturas de (a)1550 oc, (b)1600 oc e (c)1650 °c.	46
FIGURA 12 - difratogramas de raios x obtidos para as amostras preparadas a partir da composição ρ -al ₂ O ₃ -Ca(OH) ₂ , nas temperaturas de (a)1550 oc, (b)1600 oc e (c)1650 °c.....	47
FIGURA 13 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição α -al ₂ O ₃ -CaCO ₃ (85,9:14,1) para temperaturas de queima (1550 ° e 1600 ° C).	48
FIGURA 14 - micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição α -al ₂ O ₃ -CaO (90:10) para temperaturas de queima (1550 e 1600 ° C).	49

FIGURA 15 - micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição α -al ₂ O ₃ -ca(OH) ₂ (89:11) para temperaturas de queima (1550 e 1600 °C)	50
FIGURA 16 - micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição \square -al ₂ O ₃ -CaCO ₃ (88:12) para temperaturas de queima (1550, 1600 e 1650 °C).....	51
FIGURA 17 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição \square -al ₂ O ₃ -CaO (92:8) para temperaturas de queima (1550, 1600 e 1650 °C).....	52
FIGURA 18 - micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição \square -al ₂ O ₃ -ca(OH) ₂ (90,5:9,5) para temperaturas de queima (1550, 1600 e 1650 °C).....	53
FIGURA 19 - ilustração esquemática do processo de formação do CA6.....	55
FIGURA 20 - gráfico comparativo da densidade real de amostras de CA6 Obtidas por prensagem uniaxial avaliada por meio de picnometria de hélio, em função da composição e temperatura.....	56
FIGURA 21 - gráficos de barras comparativos de (a) diâmetro e (b) espessura para as amostras preparadas a partir das composições A-AL ₂ O ₃ e P-AL ₂ O ₃ , nas temperaturas de 1550, 1600 e 1650 °C.....	58
FIGURA 22 - gráfico de barras comparativo da porosidade aparente para as amostras preparadas a partir das composições de A-AL ₂ O ₃ e P-AL ₂ O ₃ nas temperaturas de 1550, 1600 e 1650 °C.....	59
FIGURA 23 - gráfico da distribuição de tamanho de poros para amostras preparadas a partir das composições A-AL ₂ O ₃ , nas temperaturas de (a) 1550 e (b) 1600 °C....	61
FIGURA 24 - gráficos das distribuições de tamanhos de poros para amostras preparadas a partir das composições P-AL ₂ O ₃ , nas temperaturas de (a) 1550, (b) 1600 e (c)1650 °C.....	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - características físicas e composicionais das matérias-primas.	29
TABELA 2 - parâmetros experimentais estabelecidos para a síntese do hexaluminato de cálcio.	39
TABELA 3 - fases primária e secundária obtidas para as diferentes composições estudadas.	40
TABELA 4 - valores calculados das médias de diâmetro e espessura das amostras prensadas, preparadas a partir da composição A-AL ₂ O ₃ e P-AL ₂ O ₃ antes e após a queima.	57
TABELA 5 - densidade aparente e porosidade total das pastilhas confeccionadas a partir das diferentes composições: A-AL ₂ O ₃ e P-AL ₂ O ₃ nas temperaturas de 1550, 1600 e 1650 °C.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA: Aluminato de cálcio

CA₂: Dialuminato de cálcio

CAC: Cimento de Aluminato de Cálcio

CA₆: Hexaluminato de cálcio

C₃A: Aluminato tricálcico

DRX: Difração de Raios X

HA: Alumina hidráulica

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivos específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Isolantes térmicos	20
3.2 Aluminatos de cálcio	22
3.3 Hexaluminato de cálcio e sua produção	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Caracterização das matérias-primas usadas como reagentes para a produção do CA₆	36
5.2 Caracterização das amostras quanto às fases cristalinas	38
5.3 Caracterização das amostras de CA₆ quanto à microestrutura	48
5.4 Caracterização das amostras de CA₆ quanto à densidade real	55
5.5 Caracterização das amostras de CA₆ quanto à retração após queima	57
5.6 Caracterização das amostras de CA₆ quanto à porosidade aparente	59
5.7 Caracterização das amostras de CA₆ quanto a distribuição de tamanho de poros	60
6 CONCLUSÕES	65
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS	67
ANEXO: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	70

1 INTRODUÇÃO

Particularmente, nos estudos de engenharia, um conteúdo bastante importante é o conhecimento sobre os tipos de materiais e suas propriedades. Os materiais são a alavanca, isto é, a força motriz do progresso. Vivemos num mundo que é simultaneamente dependente e limitado pelos materiais. Para tal, basta um simples olhar: carros, aviões, computadores, televisões, rádios, telefones, equipamentos, dispositivos biomédicos (válvulas artificiais, próteses, entre outros). Para todas estas aplicações foi necessário o desenvolvimento de materiais e processos de fabricação, a fim de lhes serem conferidas as propriedades e funcionalidades requeridas.

Especificamente em sistemas espaciais, os materiais empregados são de natureza diversificada, uma vez que eles servem, entre outras, às funções de estrutura, propulsão, proteção térmica, sensoriamento e controle do status desses sistemas. O uso de cerâmicas avançadas, têm se mostrado promissor para aplicação aeroespacial principalmente pelo fato de apresentarem resistência a altas temperaturas, resistência ao choque térmico, estabilidade dimensional a altas temperaturas e boa resistência mecânica.

As cerâmicas avançadas constituem uma subclasse dos materiais cerâmicos, apresentando uma composição química rigorosamente definida no intuito de atender um determinado conjunto de propriedades necessárias em aplicações tecnológicas. Entretanto, um obstáculo a ser superado é a densidade desses materiais que aumenta tanto o custo de produção, quanto de operação em sistemas que devem ser colocados em movimento. Visando contornar esse problema e minimizando a perda de propriedades tem sido proposto o uso de fibras cerâmicas para reforço de materiais compósitos e aumento da eficiência de proteção térmica [1,2].

As fibras cerâmicas possuem uma gama de propriedades físicas e químicas, dentre as quais se podem citar como as mais importantes para a aplicação aeroespacial, o elevado ponto de fusão e a baixa condutividade térmica. Trata-se de um material isolante térmico utilizado para altas temperaturas (até 1600 °C), podendo ser utilizado em revestimento de fornos, caldeiras, carros cerâmicos de baixa massa térmica, revestimento corta fogo em decks, divisórias e shafts, isolamento de portas corta fogo, isolamento complementar em fornos para fabricar vidros, etc. Os materiais isolantes a base de fibra cerâmica são fornecidos nas

formas de flocos, mantas, placas, módulos ancoráveis ou cimentáveis. A baixa condutividade térmica e peso deste isolante proporcionam o menor consumo de energia [1,2].

Entretanto, estas fibras são classificadas como cancerígenas (categoria 2B, segundo o Ministério da Saúde). Para o ceramólogo Jorge Fernández Chiti a inalação constante das pequenas fibras que se desprendem com o uso e penetram nos alvéolos podem formar nódulos fibrosos pré-cancerígenos [2,3].

Dessa forma, estudos têm destacado um novo material isolante como uma alternativa as fibras cerâmicas e outros materiais refratários isolantes [1]. A composição mineralógica deste material é hexaluminato de cálcio microporoso ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ou CA_6). O CA_6 apresenta propriedades únicas em relação a pureza química e mineral. Este material exhibe as melhores propriedades térmicas entre as fases do sistema de aluminato de cálcio, tendo um ponto de fusão acima de 1850°C , estabilidade em alta temperatura até 1500°C , baixa condutividade térmica até 1500°C e elevada resistência ao choque térmico.

O CA_6 foi introduzido na indústria de refratários, em 1998 como uma nova matéria-prima isolante para alta temperatura. Desde a sua introdução, inúmeros artigos e publicações relatam sobre o seu uso como uma matéria-prima fundamental para materiais de isolamento a alta temperatura em uma variedade de aplicações [4]. Em uma análise mais aprofundada dos trabalhos, observou-se que os temas são focados principalmente em: substituição da fibra e como matéria-prima inovadora para melhorar o desempenho de materiais isolantes.

Diante das vantagens apresentadas pelo CA_6 , é necessário entender o mecanismo de formação de seus grãos, a fim de desenvolver suas potenciais aplicações e, conseqüentemente, a autonomia, capacitação e aumento da competitividade industrial do Brasil. O hexaluminato de cálcio tem sido produzido por meio da rota $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ utilizando ligantes orgânicos para a consolidação da mistura desses pós os quais proporcionam resistência a verde de modo que um corpo consolidado pode manter a sua forma desejada, antes da queima [1,4]. No entanto, estes ligantes orgânicos devem ser completamente decompostos termicamente de modo que eles não permaneçam no corpo sinterizado como carbono ou cinzas. Além disso, devido ao uso do CaCO_3 grandes volumes de gás CO_2 são emitidos durante a queima e este constitui um dos gases estufa responsável pelo aquecimento global [5]. Além disso, projetos para redução da

perda de energia e emissões de CO₂ por meio de desenvolvimento de melhores isolantes térmicos tem alta prioridade em todas as indústrias [4,6-9].

2 OBJETIVOS

Avaliar a produção de isolante térmico a base de hexaluminato de cálcio por meio do uso de diferentes fontes de alumina e cálcia. Este objetivo está vinculado aos objetivos específicos apresentados a seguir:

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a proporção entre as matérias-primas fonte de alumina (alumina calcinada e alumina hidráulica) e cálcia (CaCO_3 , CaO e Ca(OH)_2), bem como a temperatura de queima, por meio da técnica de espectroscopia por difração de raios X (DRX), a fim de selecionar as melhores condições para a obtenção da fase CA_6 , para uso como isolante térmico;
- Avaliar a microestrutura dos materiais obtidos a partir das condições selecionadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a densidade real dos materiais obtidos a partir das condições selecionadas por meio de picnometria de hélio;
- Avaliar a porcentagem de retração durante a queima dos materiais obtidos a partir das condições selecionadas por meio de aferição de diâmetro e espessura;
- Avaliar a porosidade aparente dos materiais obtidos a partir das condições selecionadas por meio do princípio de Arquimedes;
- Avaliar a distribuição de tamanho de poros dos materiais obtidos a partir das condições selecionadas por meio da técnica de porosimetria de mercúrio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Isolantes térmicos

Condução térmica é o fenômeno pelo qual o calor é transportado em um material de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura. A capacidade de um material em conduzir o calor é definida como condutividade térmica e pode ser definida de acordo com a seguinte equação [10]:

$$q = -k \, dT/dx \quad (A)$$

onde q é o fluxo de calor por unidade de tempo por unidade de área perpendicular ao fluxo (W/m^2), k é a condutividade térmica (W/mK) e dT/dx é o gradiente de temperatura (K/m).

O calor é transportado nos materiais sólidos tanto por elétrons livres como por meio das ondas de vibração da rede cristalina. A condutividade térmica é diretamente proporcional ao número de elétrons livres ou vibrações da rede (fônons); velocidade média das partículas; calor específico e a distância média entre colisões.

Os elétrons livres que se encontram em regiões quentes da amostra ganham energia cinética e migram para regiões mais frias onde parte da sua energia cinética é transferida para os próprios átomos como energia vibracional. Dessa forma, os metais são condutores de calor extremamente bons, pois existe um número relativamente grande de elétrons livres que participam da condução térmica [10].

Por outro lado, os materiais cerâmicos são classificados como isolantes térmicos uma vez que não possuem grande número de elétrons livres, as ondas de vibração da rede (fônons) os principais responsáveis pela condutividade térmica. Não são bons condutores porque essas ondas de vibrações não são tão eficientes quanto os elétrons livres no transporte da energia térmica devido ao espalhamento que sofrem pelas imperfeições da rede e também pelas interações entre as ondas [10,11].

Materiais isolantes térmicos apresentam baixa condutividade térmica (k) sendo que, quanto menor o valor de k , menor é a espessura necessária para uma mesma capacidade isolante. Os materiais isolantes, para aplicação como isolantes térmicos, devem apresentar baixa massa específica, de modo a não causar sobrecarga, principalmente no caso de aviões, barcos e automóveis e devem apresentar resistência mecânica compatível com o uso [11].

Estes isolantes térmicos possuem uma estrutura que dificulta a dissipação de calor e é caracterizado por sua alta resistência térmica. Destacam-se para este fim os materiais cerâmicos fibrosos ou porosos devido a sua baixa condutividade térmica e baixo coeficiente de absorção da radiação, tornando-o um elemento muito resistente à passagem de calor [3,5].

Materiais a base de fibras cerâmicas são amplamente empregados como isolantes térmicos para aplicações em alta temperatura (acima de 1200 °C) devido ao seu elevado ponto de fusão, a sua baixa condutividade térmica e excelente resistência ao choque térmico.

As fibras cerâmicas são materiais de baixa densidade e alta capacidade de armazenar calor. A fibra cerâmica é um material composto pela eletrofusão da alumina e da sílica com temperatura de aproximadamente 2000 °C. A composição básica da fusão é de 48% de Al_2O_3 e 52% de SiO_2 [1]. Estudos tem proposto a síntese de fibras cerâmicas Al_2O_3 ZrO_2 e Al_2O_3 com revestimento de ZrO_2 e SiO_2 [1,2] por meio do método da réplica orgânica (*biotemplate*) para aplicação aeroespacial. A alumina, inicialmente desenvolvida para tubagens refratárias e cadinhos de elevada pureza para utilização em altas temperaturas, atualmente tem várias aplicações, entre elas em aplicações elétricas de alta qualidade, onde se exigem perdas dielétricas baixas e altas resistividades. Já a sílica tem um elevado ponto de fusão e é componente refratário dos cerâmicos tradicionais enquanto a zircônia tem alta durabilidade e também suporta altas temperaturas [1,3,5].

Os materiais isolantes a base de fibra cerâmica são fornecidos nas formas de flocos, mantas, placas, módulos ancoráveis ou cimentáveis. A baixa condutibilidade térmica e peso deste isolante proporcionam o menor consumo de energia.

Entretanto, as fibras cerâmicas refratárias são classificadas como cancerígenas (categoria 2B, segundo o Ministério da Saúde). Para o ceramólogo Jorge Fernández Chiti, a inalação constante das pequenas fibras que se despreendem com o uso e penetram nos alvéolos podem formar nódulos fibrosos pré-cancerígenos [2,3].

Dessa forma, devido ao seu potencial de causar doenças pulmonares e alergias, esforços têm sido feitos para substituir esses materiais por alternativas que não contenham fibras [1,2].

As cerâmicas monolíticas microporosas são os candidatos mais promissores [12]. Diferentemente das placas à base de fibras, em monolíticos porosos, as matrizes cerâmicas compreendem partículas sinterizadas circundando os poros. Devido a isso, esta classe de materiais apresenta baixa condutividade térmica e reduz a formação de poeira perigosa durante a instalação e a utilização.

A porosidade nos materiais cerâmicos apresenta uma influência sobre a condutividade térmica. O aumento do volume dos poros resulta na diminuição da condutividade térmica. Muitos cerâmicos usados em isolamento térmico são porosos uma vez que a transferência de calor através dos poros é lenta e ineficiente. Os poros internos contêm ar estagnado o qual possui uma condutividade térmica extremamente baixa [10].

Poros com tamanho entre 0,5 e 4 μm são os mais eficazes para a redução da condutividade térmica, devido à menor permeabilidade e elevada capacidade de espalhamento conferida à microestrutura [13].

Estudos tem destacado um novo material isolante como uma alternativa as fibras cerâmicas refratárias e outros materiais refratários isolantes [1,2]. A composição mineralógica deste material é hexaluminato de cálcio microporoso ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ou CA_6), o qual exhibe as melhores propriedades térmicas entre as fases do sistema de aluminato de cálcio.

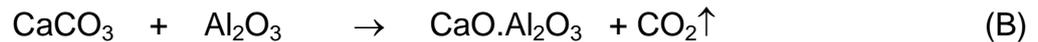
3.2 Aluminatos de cálcio

Aluminatos de cálcio (CAs) pertencem à subclasse das cerâmicas ligadas quimicamente, isto é, que formam um corpo sólido via reações químicas à temperatura ambiente, distinto das cerâmicas sinterizadas as quais são formadas em processo de sinterização em alta temperatura [14].

O aluminato de cálcio pode ser produzido através da fusão de uma mistura de Al_2O_3 e CaCO_3 , ou através de um processo de calcinação dessa mistura a temperaturas entre 1315 e 1425 $^\circ\text{C}$, sendo esse último método o mais viável para a

produção de CA com composição uniforme. No método de fusão, o CaCO_3 e o Al_2O_3 [15] são submetidos a temperaturas entre 1450 e 1550 °C em fornos elétricos a arco. O aluminato de cálcio formado é resfriado e então moído na granulometria desejada.

De uma forma geral a formação do CA pode ser descrita por meio da seguinte equação química (equação B).



Apesar da simplicidade da equação química descrita acima, a formação do CA ocorre de uma maneira complexa. No início do processo de fusão da mistura formam-se fases cristalinas de aluminatos com altos teores de cálcio. Com o aumento da temperatura, CaO e Al_2O_3 reagem com os primeiros produtos formados, produzindo outras fases com menores teores de cálcio. A quantidade e o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio formado irá depender da razão entre CaO e Al_2O_3 na mistura, da temperatura alcançada e do procedimento de resfriamento do material obtido. O resfriamento interfere no tipo de fase cristalina formada uma vez que, dependendo do gradiente de temperatura dentro do bloco fundido, a cristalização ocorre em maior ou menor grau.

Nas condições de produção, utilizadas atualmente, obtém-se CAs de alta pureza com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material [1,2,4,16]. Estas fases apresentam distintas propriedades no que se refere à reatividade em relação à água, já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO , maior a reatividade. As fases cristalinas resultantes do sistema binário Al_2O_3 - CaO são:

- A fase C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) se hidrata mais rapidamente. É a mais reativa entre as possíveis fases formadas, entretanto, está presente em quantidades muito pequenas ou não é observada em cimentos de aluminato de cálcio, pois a produção de cimentos refratários é efetuada na presença de altos teores de alumina, dificultando a formação desta fase [17];

- A fase C_{12}A_7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) também se hidrata rapidamente e, por esse motivo, apesar de possuir uma temperatura de fusão relativamente baixa [15], pode ser utilizada com o intuito de controlar o tempo de pega de cimentos comerciais [1,2,17];

- A fase CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) tem uma temperatura de fusão relativamente alta (1600°C), mas hidrata-se mais lentamente, quando comparada com as fases C_3A e C_{12}A_7 . Apesar disso apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega [15];

- A fase CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) é mais refratária que a fase CA, mas requer um longo tempo para se hidratar. Esta é uma fase intermediária formada durante a calcinação e a evolução para a fase CA_6 . A presença desta fase pode acelerar o processo de pega da fase CA, entretanto o efeito oposto não é observado [18];

- A fase CA_6 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) é um composto rico em alumina com alta estabilidade térmica e refratariedade (alto ponto de fusão) [1,4,19].

O aluminato monocálcico ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CaAl_2O_4) é a fase de aluminato de cálcio mais usada como precursor do cimento de aluminato de cálcio (CAC) desde que é o sal de aluminato de cálcio mais hidráulico. Geralmente na mistura do pó de CA com a água forma-se uma pasta que subsequentemente endurece formando o cimento de aluminato de cálcio. A principal fase encontrada no material endurecido é $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6), sendo a fase principal no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ que é termodinamicamente estável em condições ambientes [13].

Diferentemente das reações de hidratação que ocorrem com a fase CA e outros aluminatos de cálcio, CA_6 não reage com a água e, portanto, não é adequado para a produção de cimento de aluminato de cálcio. Por outro lado, ao longo de duas décadas, tornou-se uma das mais importantes matérias-primas para refratários, por causa da sua combinação única de propriedades.

3.3 Hexaluminato de cálcio e sua produção

A fase CA_6 foi introduzida na indústria de refratários, em 1998 como uma nova matéria-prima isolante para alta temperatura. Apresenta propriedades únicas em relação a pureza química e mineral. Constitui-se num agregado super leve de 92% de Al_2O_3 sendo os outros componentes deste material CaO (7-8%) e níveis de impurezas muito baixo, SiO_2 e Fe_2O_3 com teor máximo de 0,1%.

Esta fase também é conhecida como hexaluminato de cálcio ou hibonita (CA_6 , $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). Esta fase exhibe as melhores propriedades térmicas entre

as fases do sistema de aluminato de cálcio, tendo um ponto de fusão acima de 1850 °C, estabilidade física em alta temperatura até 1500 °C, baixa condutividade térmica até 1500 °C e elevada resistência ao choque térmico [1-4].

CA₆ apresenta baixa solubilidade em escórias que contém ferro e é também altamente estável em atmosferas redutoras. Essas propriedades permitem ao CA₆ estar em contato com materiais ferrosos em altas temperaturas sem sofrer corrosão significativa [2,5].

Possui três vantagens importantes e simultâneas em relação a outros sistemas de isolamento térmico: i) apresenta uma resistência intrínseca para a densificação, por conseguinte, impedindo a densificação da estrutura durante a utilização a altas temperaturas; ii) permite a geração de microestrutura homogênea com grande volume de microporos e iii) devido a sua morfologia forma de placas, fornece alta energia de fratura e resistência ao choque térmico [4,7,9,20].

Na sinterização de CA₆ pré-formados, as dificuldades de densificação são associadas com a forma em placas de suas partículas e com grande tamanho médio de cristal e sua alta estabilidade. Além disso, para reação *in situ* no estado sólido (entre precursores tais como CaO e Al₂O₃), outros aspectos também impedem a sinterização. A formação do CA₆ é um mecanismo duplo de difusão, onde íons Ca²⁺, Al³⁺, e O²⁻ são mutualmente trocados entre as partículas. Uma vez que há diferenças significantes entre as taxas de difusão de Ca²⁺ em Al₂O₃ e Al³⁺ em CaO, a cinética global da reação é lenta e vários compostos intermediários podem ser formados e decompostos antes de alcançarem a composição desejada. Em adição, devido a incompatibilidade nas densidades dos reagentes (Al₂O₃ = 4 g.cm⁻³) e (CaO = 3.4 g.cm⁻³) e CA₆ (= 3.2 g.cm⁻³), sua formação é seguida por uma expansão volumétrica que pode manter as partículas separadas evitando a densificação.

A microestrutura do hexaluminato de cálcio, em forma de placas arranjadas como um castelo de cartas com microporos entre os cristais, resulta em uma estrutura homogênea com alta porosidade interna (tipicamente 75%) e tamanho de poro médio de 3-4 µm. A microporosidade dificulta o transporte de calor por radiação (principal mecanismo de transporte em alta temperatura), resultando em baixa condutividade térmica em alta temperatura (> 1000 °C). A estrutura é responsável pela microporosidade do material e dificulta a propagação da trinca e contribui para a resistência ao choque térmico. Além disso, apresenta a vantagem de baixo peso [1,4].

Durante a aplicação, materiais isolantes experimentam várias tensões térmicas causadas pelas variações bruscas de temperatura. Geralmente, essas tensões são altas o suficiente para gerar e propagar trincas catastróficas sobre toda a estrutura, comprometendo o desempenho do isolante. A deterioração da resistência mecânica causada pelo choque térmico pode ser minimizada por meio de mecanismos que dificultem a propagação das trincas geradas pelas tensões [1,13-15].

Estudos mostram que os danos por choque térmico comprometem o desempenho dos materiais, tornando este fator determinante do seu tempo de vida útil [1,17,20]. Num material enfraquecido contendo poros e microtrincas a fratura ocorre em baixo nível de tensão aplicada [18,20].

Considerando o comportamento de choque térmico, no sistema CA_6 , por outro lado, a propagação das trincas é impedida pela estrutura tortuosa e microporosa. Devido a isso, esses materiais apresentam alta resistência ao choque térmico apesar da sua baixa densidade [3,6] permitindo a produção de componentes muito complexos e grandes [6]. Até mesmo sobre condições severas, por exemplo, choque térmico severo e ataque alcalino, a vida em serviço tem superado as expectativas iniciais [3,21]. Esta combinação interessante de alta refratariedade e performance termomecânica permite que CA_6 seja usado em muitas aplicações industriais tais como refratários para fabricar aços e vidros, fundição de não-ferrosos e unidades petroquímicas [3,7,22].

A formação de poros nas estruturas CA_6 pode ocorrer pela compactação e sinterização de CA_6 pré-formados gerando os chamados agregados leves. Entretanto, devido ao alto consumo de energia dos materiais pré-formados, rotas alternativas têm sido desenvolvidas tais como a combinação de precursores como Al_2O_3 e $CaCO_3$ [6,7] visando a produção de CA_6 *in situ*.

De uma forma geral, a formação de hexaluminato de cálcio ocorre de acordo com a equação química:



No caso da produção da fase CA_6 por meio dos precursores Al_2O_3 calcinada e $CaCO_3$, a geração de poros ocorre durante as reações de decomposição e pode ser parcialmente preservada durante a sinterização. Apesar do alto nível de porosidade obtido, o uso de precursores carbonatados produz inevitavelmente CO_2 como sub

produto [10,7]. Além disso, ligantes orgânicos tem sido utilizados para a consolidação da mistura de pós de Al_2O_3 calcinada e CaCO_3 o qual proporciona resistência a verde de modo que um corpo consolidado possa manter a sua forma desejada, antes da queima. No entanto, estes ligantes orgânicos devem ser completamente decompostos termicamente de modo que eles não permaneçam no corpo sinterizado como carbono ou cinzas. Por isso, é importante desenvolver um processo de fabricação ecologicamente correto empregando substâncias inorgânicas que possam reduzir as quantidades de substâncias orgânicas utilizadas [19].

CA_6 também tem sido produzido por meio de suspensões aquosas de alumina hidráulica e CaCO_3 . Ligantes inorgânicos hidráulicos são materiais promissores para a consolidação da mistura de pós devido a sua reação com água durante a hidratação e conversão em cerâmica durante tratamento térmico não ocorrendo a emissão de gases tóxicos. Entretanto, o uso de CaCO_3 ainda gera emissões de CO_2 durante sua decomposição [7].

Dessa forma, ainda são necessários estudos visando a avaliação da produção do hexaluminato de cálcio usando fontes alternativas de alumina e cálcia a fim de buscar um processo de fabricação ecologicamente correto empregando substâncias inorgânicas que possam evitar as emissões de gases tóxicos [21].

Recentemente, tem sido apresentado na literatura que CA_6 tem sido produzido por meio de diferentes rotas envolvendo reações em alta temperatura (acima 1300°C) entre fontes de Al_2O_3 (calcinadas, tabular, hidratável, boehmita AlOOH , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e CaO (CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e cimento de aluminato de cálcio) por meio de reação no estado sólido entre matérias-primas compactadas, sinterização com fase líquida, método sol-gel e co-precipitação de sal solúvel.

Para reações no estado sólido, considerando uma distribuição homogênea das fontes de cálcio e alumina com razão molar de 1:6, as partículas de CaO estarão rodeadas pelas partículas de Al_2O_3 . Assim, a reação começa por volta de $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ com a interdifusão de íons Ca^{2+} , Al^{3+} e O^{2-} preferencialmente nos pontos de contato entre as partículas. Íons Ca^{2+} são difundidos mais rápido em Al_2O_3 comparado aos íons Al^{3+} em CaO tal que a neutralidade do sistema é mantida. Nesses pontos de contato, após certo tempo, a razão $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ pode ser significativamente diferente da composição total do sistema e assim, compostos de baixo ponto de fusão (C_3A , C_{12}A_7 e CA) podem se formar por volta de 1360°C .

Acima dessa temperatura, esses compostos fundidos dissolvem mais partículas de alumina próximas aumentando a concentração de Al^{3+} no líquido e formando a fase CA_2 , a qual apresenta maior ponto de fusão do que as fases formadas anteriormente. Assim, a 1400-1500 °C a fase líquida começa a se cristalizar em grãos na forma de placas. Depois deste ponto, a reação continua mais lenta por um processo de difusão no estado sólido até o consumo total de Al_2O_3 e formação da fase CA_6 [24].

As reações no estado sólido que formam CA_6 dependem fundamentalmente dos pontos de contato entre as partículas reagentes. Assim, são afetadas principalmente por quatro parâmetros: (i) fonte de alumina e cálcia; (ii) grau de proximidade das partículas; (iii) razão de tamanho médio e (iv) presença de impurezas ou outros compostos como MgO , SiO_2 e Fe_2O_3 [24].

Além disso, têm sido mostrado que as fontes de alumina e cálcia influenciam na microestrutura final obtida sendo atribuídas as distâncias médias entre as partículas reagentes [1,24].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas como reagentes foram: alumina calcinada (α - Al_2O_3 , A1000SG, Almatis, USA), alumina hidráulica (ρ - Al_2O_3 , Alhabond 300, Almatis, USA), carbonato de cálcio (CaCO_3 , Vetec, Brasil), óxido de cálcio (CaO , Vetec, Brasil) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2 , Synth, Brasil).

A morfologia das partículas dos reagentes foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (EVO MA10; Zeiss), comparando ao CA_6 comercial (HAC<45 μm , Z-TECH Refratários). Os reagentes também foram caracterizados quanto à distribuição de tamanho de partículas (S3550, Microtrac) após as amostras serem submetidas a ultrassom durante 15 minutos (Sonics Vibra-cell, modelo VCX 500). Outras características desses materiais, como fornecidas pelos fabricantes, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características físicas e composicionais das matérias-primas.

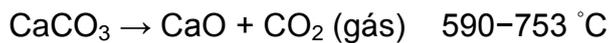
Matérias-primas	Densidade (g.cm^{-3})	Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Composição (%-p)
α - Al_2O_3	3.9	7.0	Al_2O_3 : 99.8; Na_2O : 0.08; Fe_2O_3 : 0.02; SiO_2 : 0.03; CaO : 0.02; MgO : 0.07
ρ - Al_2O_3	2.8	95	Al_2O_3 : 99.4; Na_2O : 0.5; Fe_2O_3 : 0.02; SiO_2 : 0.03; CaO : 0.02; MgO : 0.07
CaCO_3	2.6	5.6	CaCO_3 : 99.0; Sr: 0.1; Na: 0.1; SO_4 : 0.01; K: 0.01; Mg: 0.02; Fe: 0.003; NH_4 : 0.003; Cl: 0.001; Ba: 0.005; F: 0.0015
CaO	3.4	1.3	CaO : 95.0; Fe: 0.1; Pb: 0.005; Cl: 0.05; SO_4 : 0.5
Ca(OH)_2	2.3	14.7	Ca(OH)_2 : 95.0; CO_3 : 3.0; Cl: 0.03; SO_4 : 0.1; Fe: 0.05

Fonte: Autor.

As equações gerais para a produção da fase CA₆, bem como os cálculos estequiométricos são apresentados a seguir:



85,9% Al₂O₃:14,1% CaCO₃ em massa



91,6% Al₂O₃:8,4% CaO em massa



89,2% Al₂O₃:10,8% Ca(OH)₂ em massa



A partir dos cálculos estequiométricos, as proporções entre as matérias-primas foram variadas obtendo-se diferentes misturas. A homogeneização das misturas foi realizada a seco por meio de agitação mecânica usando moinho de bolas durante 5 horas (esferas de alumina de 6 mm foram usadas como meios de moagem em uma razão esfera-pó de 5:1). Após a homogeneização, amostras cilíndricas (20 mm de diâmetro x 6 mm de espessura) foram preparadas por meio de prensagem uniaxial.

O processo de conformação por prensagem uniaxial é um dos mais utilizados na indústria cerâmica. Na prensagem uniaxial, a compactação do pó é realizada em uma matriz, por aplicação de carga em um único eixo através de punções. O processo de prensagem influencia a microestrutura e as propriedades dos materiais cerâmicos, pois é durante o mesmo que muitos defeitos podem ser introduzidos na peça a verde. Os principais defeitos são poros (vazios), gradiente de densidade e micro trincas. O surgimento destes defeitos está relacionado a diversos fatores no processo de compactação, como homogeneização das matérias-primas, aditivos orgânicos presentes, características da pressão aplicada, até o projeto da matriz.

Na técnica de prensagem uniaxial a mistura de pós é compactada através da aplicação de pressão no interior de uma matriz rígida visando um maior grau de

empacotamento das partículas e conseqüentemente a diminuição da porosidade durante a queima. Dessa forma, a técnica é definida como um conjunto de métodos, que visam dar ao pó um formato preliminar antes de ir para a etapa de queima. A conformação por meio de prensagem uniaxial é um procedimento vantajoso, devido ao seu baixo custo, elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com estreita tolerância dimensional.

As misturas preparadas neste trabalho foram vertidas em matrizes metálicas com camisa flutuante, como apresentado na Figura 1, previamente pinceladas utilizando uma pasta de estearina a 4% em querosene como desmoldante. O pó vertido para o interior da matriz foi distribuído uniformemente a fim de evitar espaços vazios, bem como, uma distribuição ineficiente e desigual da carga aplicada e como consequência gradientes de densidade ao longo da peça conformada.

A conformação das amostras foi realizada usando uma prensa hidráulica (Figura 1) com capacidade de 30 toneladas, aplicando-se uma carga de 3,5 toneladas quando usado $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 1,0 tonelada quando usado $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 1 - Fotografia da matriz com camisa flutuante confeccionadas em aço usada para a conformação das amostras cilíndricas (20 mm de diâmetro x 6 mm de espessura) usando uma prensa hidráulica.



Fonte: Autor.

Após a etapa de conformação, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina e queimadas nas temperaturas de 1550, 1600, e 1650 °C por 2 h (taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C.min⁻¹) em um forno (Lindberg Blue M, U.S.A.).

Após a queima, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia por difração de raios X para verificação das fases formadas, utilizando-se um

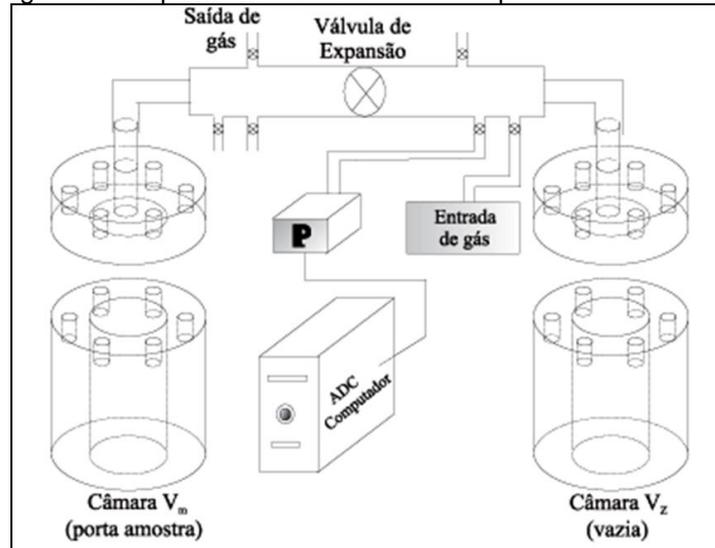
difratômetro de raios X, modelo XRD-6000 da Shimadzu empregando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$).

Após determinadas as proporções mais adequadas entre as diferentes matérias-primas, amostras foram preparadas nestas condições selecionadas e avaliadas quanto à microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (EVO MA10; Zeiss), densidade real por picnometria de hélio (Quantachrome, Upyc 1200, V5.04), porcentagem de retração após a queima por meio de medidas de diâmetro e espessura antes e após a queima, porosidade aparente por meio do Princípio de Arquimedes (norma ASTM C830) e distribuição de tamanho de poros por meio da técnica de porosimetria de mercúrio (AutoPore IV 9500, Micromeritics).

Na técnica de picnometria de hélio, um picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido (V_s) com maior rigor [21]. Dessa forma, mede apenas o volume da substância, ou seja, desconta do volume total da amostra todos os poros (a menos que estes sejam fechados ou inacessíveis ao gás).

O picnômetro de hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra (V_m) e a câmara de expansão (V_z), ligadas por uma válvula (válvula de expansão), como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema de funcionamento do picnômetro de hélio.



Fonte: Autor.

Depois de levado todo o sistema à pressão atmosférica, isola-se a câmara de expansão, fechando a válvula de expansão e pressuriza-se a câmara que contém a amostra até uma pressão P_1 (cerca de 17 psig). Seguidamente, a válvula de expansão é aberta e, em consequência, ocorre um abaixamento de pressão para P_2 . Admitindo comportamento ideal do hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$P_1 (V_a - V_s) = P_2 (V_a - V_s + V_e) \quad (H)$$

$$V_s = V_a - V_e / (P_1/P_2 - 1) \quad (I)$$

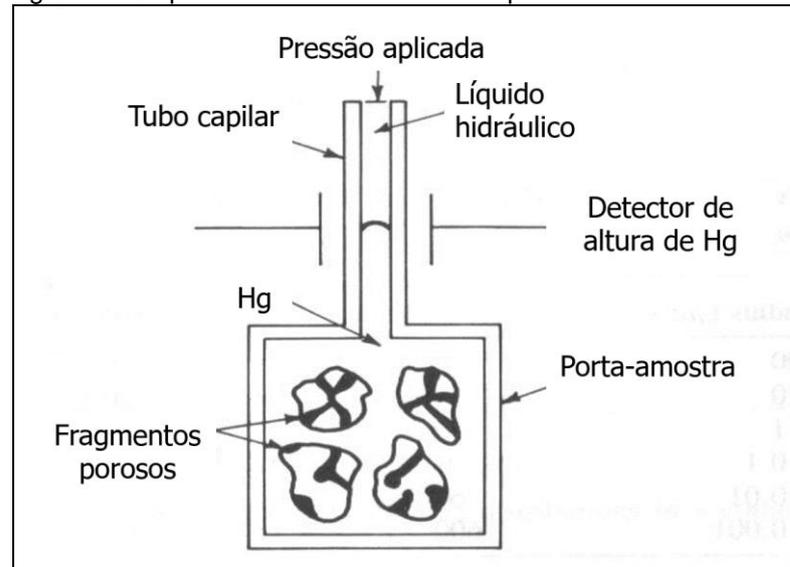
sendo: V_a - volume da câmara da amostra; V_e - volume da câmara de expansão; V_s - volume do sólido.

No método de Arquimedes para a determinação da porosidade aparente, as amostras em triplicata são inicialmente pesadas a seco (M_s) e após 1 hora de imersão em água ($\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$) sob vácuo, são novamente pesadas quando imersas no líquido (M_i) e úmidas (M_u). Assim, a porosidade aparente pode ser calculada pela massa de líquido retida em seus poros abertos como apresentado pela equação:

$$PA = 100\% \times [(M_u - M_s)/(M_u - M_i)] \quad (J)$$

Por fim, a análise de distribuição de tamanho de poros por porosimetria de mercúrio consiste em se colocar uma amostra de sólido poroso num recipiente dotado de um capilar no qual é feito o vácuo. Em seguida, recipiente e capilar são preenchidos com mercúrio. Ao se aumentar a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar [21], como apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema de funcionamento do porosímetro de mercúrio.



Fonte: Autor.

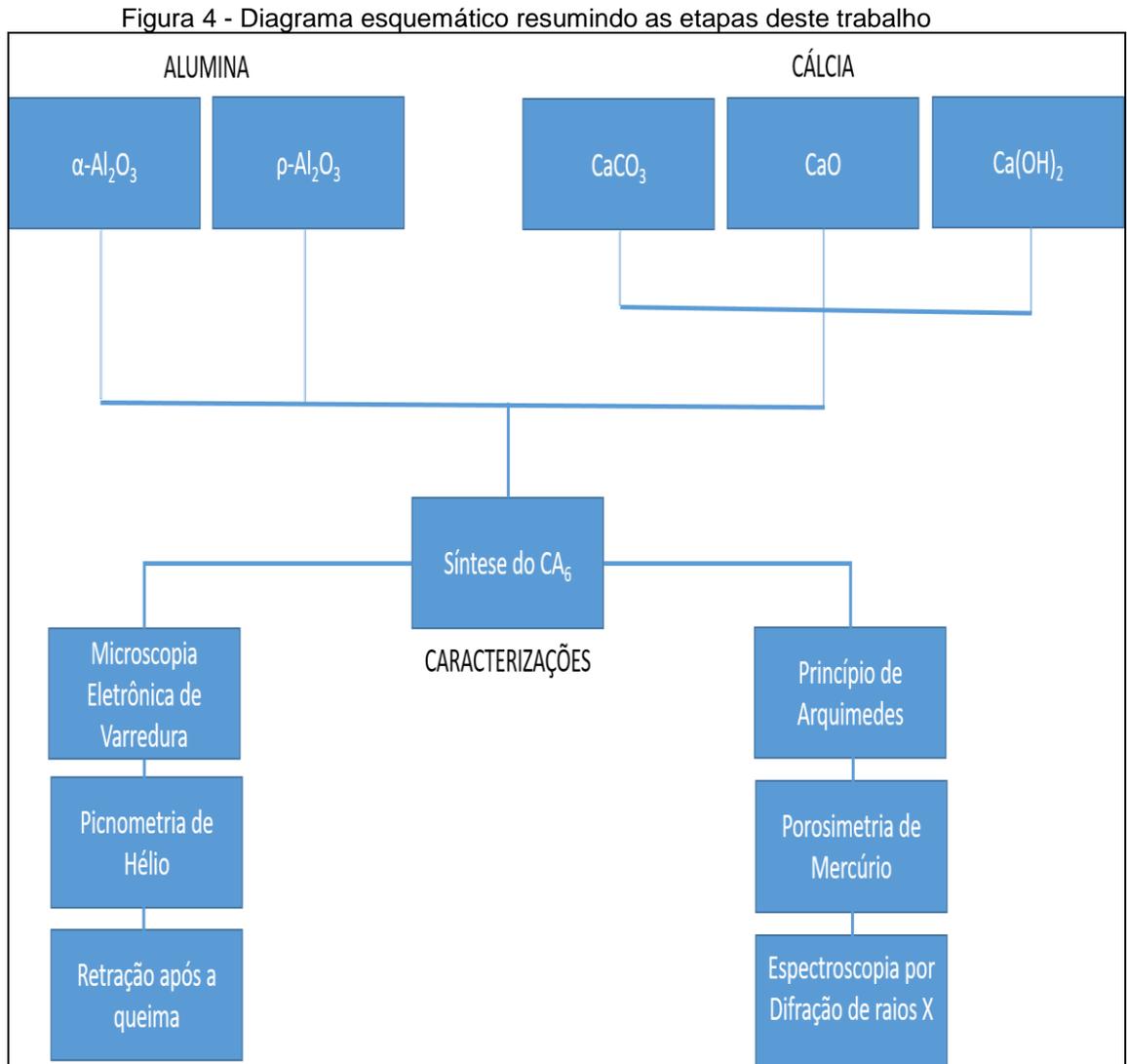
O diâmetro do poro no qual o mercúrio penetra pode ser calculado a partir da pressão aplicada através da equação de Washburn, válida para poros de formato cilíndrico, onde D é o diâmetro do poro, P é a pressão aplicada, γ é a tensão superficial do mercúrio e ϕ é o ângulo de contato (130°) entre o mercúrio e a amostra. O volume de mercúrio (V) que penetra os poros é medido diretamente em função da pressão aplicada (P).

$$D = -\left(\frac{1}{P}\right)4\gamma \cos \phi \quad (K)$$

Esta equação mostra que com o aumento da pressão, o mercúrio é intrudido em poros sucessivamente menores. Na prática, para cada valor de pressão, é registrado o volume de mercúrio intrudido. Da curva resultante do volume cumulativo

de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão (curva de intrusão) são obtidas as informações como tamanho e distribuição de tamanho dos poros do material.

A seguir é apresentado um diagrama esquemático resumindo as etapas deste trabalho (Figura 4).



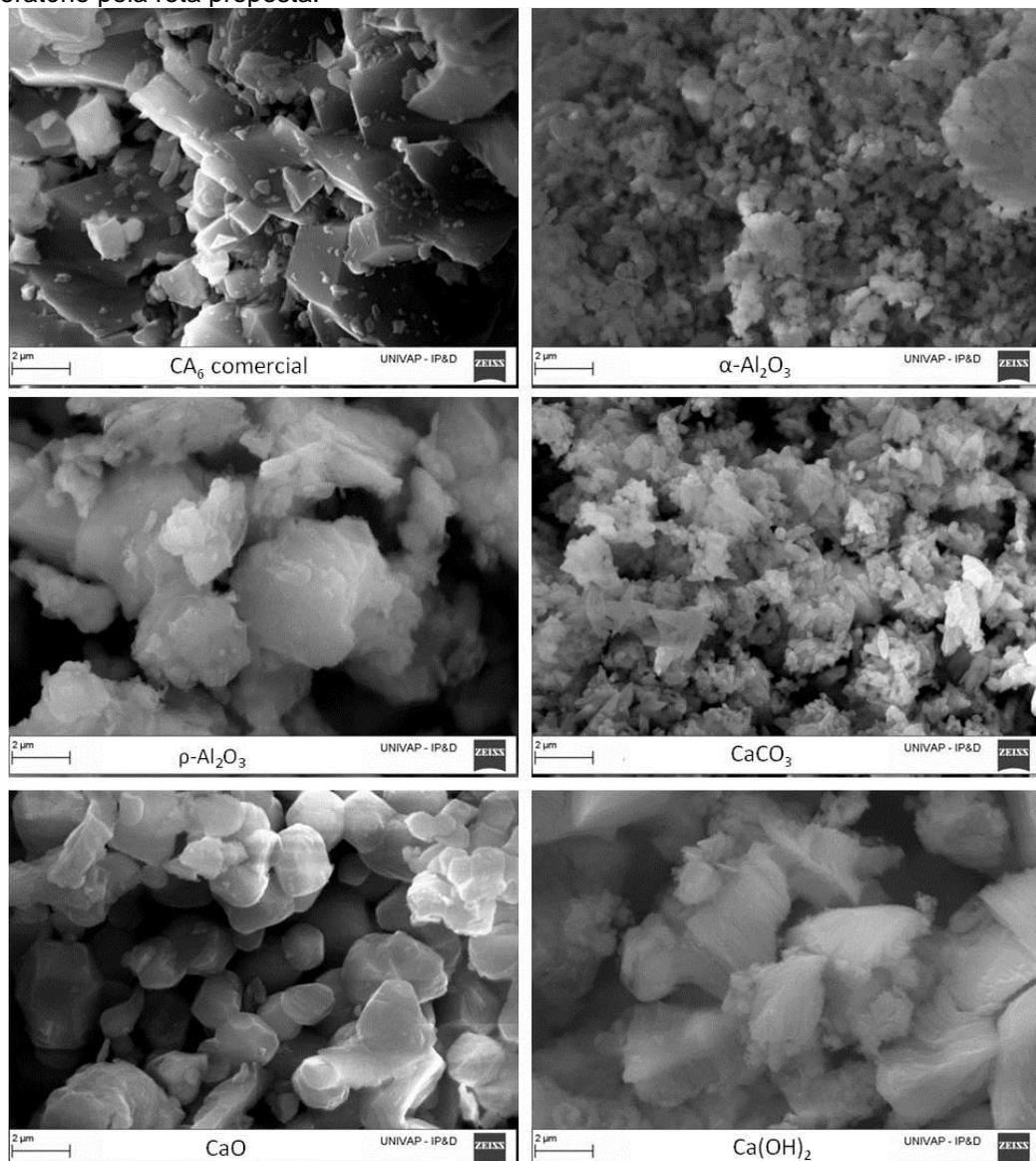
Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas usadas como reagentes para a produção do CA_6

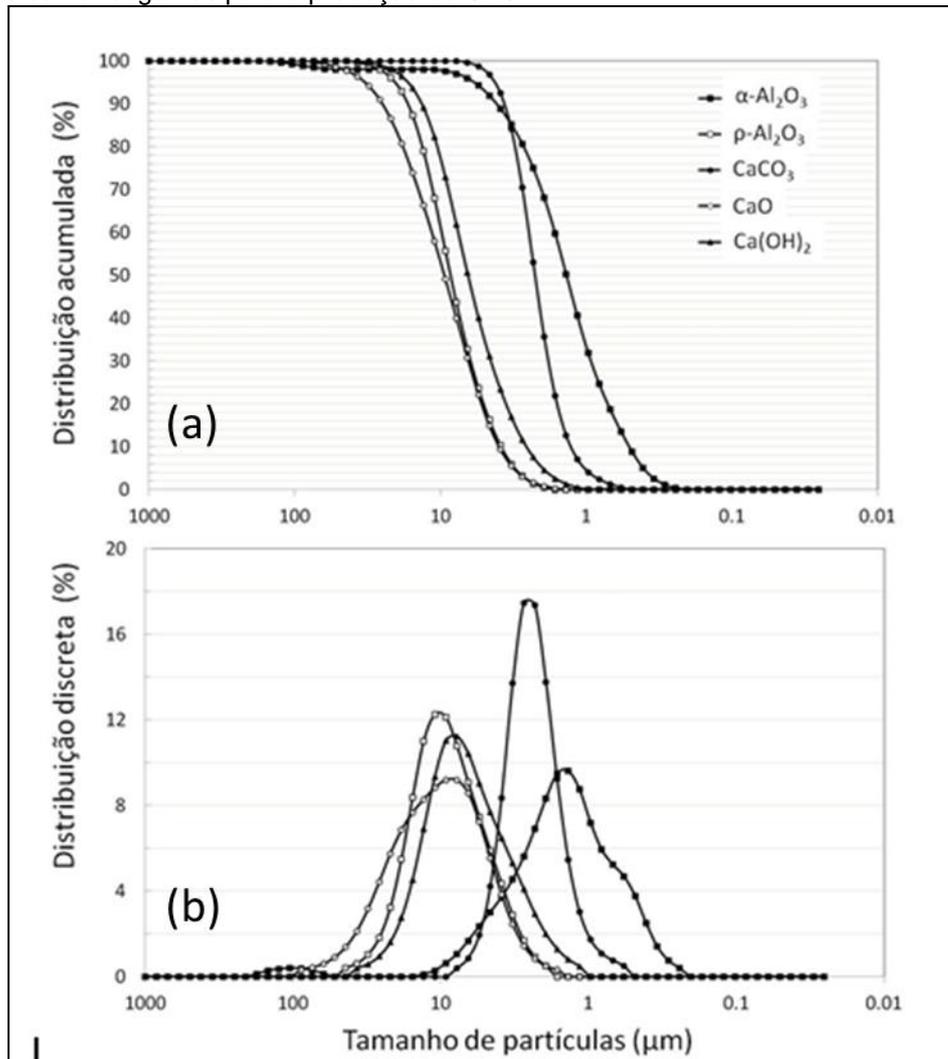
Os resultados obtidos na caracterização das matérias-primas quanto à morfologia e distribuição de tamanho de suas partículas são apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Figura 5 - Morfologia das partículas de CA_6 comercial e pós reagentes usados na obtenção do CA_6 em laboratório pela rota proposta.



Fonte: O autor

Figura 6 - Distribuição (a) acumulada e (b) discreta de tamanho de partículas das matérias-primas usadas como reagentes para a produção de CA6.



Fonte: O autor

A Figura 5 mostra que as partículas de Ca(OH)₂ como CaO apresentam partículas mais esféricas, comparado as partículas de CaCO₃. De fato, o crescimento dos grãos de CA₆ é responsável pela orientação final de sua microestrutura.

Observa-se que a α-Al₂O₃ e CaCO₃ apresentam partículas mais finas comparado a ρ-Al₂O₃ e demais fontes de cálcio usadas (Figura 6). Durante o processamento, é necessário evitar a formação de aglomerados entre as matérias-primas, pois, pode afetar a microestrutura de diferentes formas, tais como a redução das áreas de contato entre Al₂O₃ e fontes de cálcio e conseqüentemente o número de grãos formados por unidade de volume será menor. Em contrapartida, quando as matérias-primas são bem dispersas, CA₆ tem poros pequenos e seus grãos crescem

rapidamente em uma direção delimitada por outros grãos, resultando em grãos com proporções inferiores e limites curvos [9].

5.2 Caracterização das amostras quanto às fases cristalinas

Reações *in situ* no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ tem sido muito estudadas devido a sua importância na produção de cimento de aluminato de cálcio (CAC). Dependendo das condições de reação (tamanho de partículas, grau de mistura, aditivos, temperatura, tempo) vários compostos intermediários podem ser formados antes que a estequiometria para a formação de CA_6 seja alcançada. Neste trabalho, diferentes proporções entre as matérias-primas foram estudadas caracterizando as fases obtidas por meio de Espectroscopia por Difração de Raios X. As composições selecionadas para o estudo são apresentadas na Tabela 2. Os resultados obtidos para as condições selecionadas são apresentados nas Figuras 7-9 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e 10-12 ($\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Na tabela 3 são apresentadas as fases primárias e secundárias obtidas para as diferentes composições e suas respectivas intensidades relativas.

Observa-se que as condições empregadas favoreceram a conversão completa das fontes de alumina e cálcia em CA_6 principalmente para as composições $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$, assim como todas as composições preparadas a partir de $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, na temperatura de $1650\text{ }^\circ\text{C}$. Para as demais composições observa-se ainda a presença da fase CA_2 (CaAl_4O_7).

Tabela 2 - Parâmetros experimentais estabelecidos para a síntese do hexaluminato de cálcio.

COMPOSIÇÕES	PROPORÇÃO (%-p)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$	85,9:14,1	1550, 1600	2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	90:10	1550, 1600	2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$	89:11	1550, 1600	2
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$	88:12	1550, 1600, 1650	2
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	92:8	1550, 1600, 1650	2
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$	90,5:9,5	1550, 1600, 1650	2

Fonte: Autor.

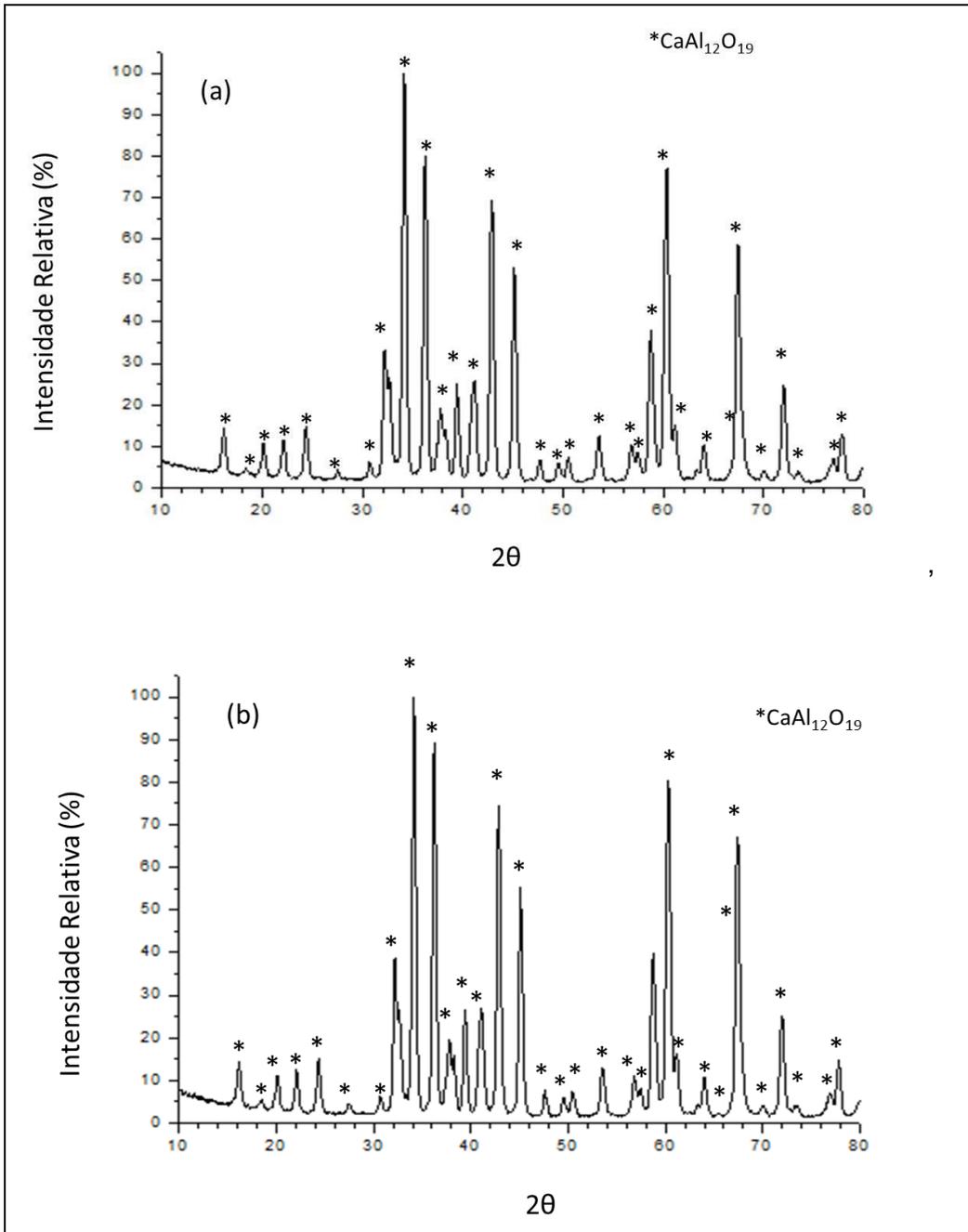
Tabela 3 - Fases primária e secundária obtidas para as diferentes composições estudadas.

AMOSTRA	FASE PRIMÁRIA (Fp)			FASE SECUNDÁRIA (Fs)		
	Fase	2 θ	I.R. (%)	Fase	2 θ	I.R. (%)
α -Al ₂ O ₃ - CaCO ₃ 1550°C	CA ₆	34,12	100	-	-	-
α -Al ₂ O ₃ - CaCO ₃ 1600°C	CA ₆	34,22	100	-	-	-
α -Al ₂ O ₃ - CaO 1550°C	CA ₆	34,12	100	CA ₂	25,34	10,79
α -Al ₂ O ₃ - CaO 1600°C	CA ₆	34,18	100	CA ₂	25,46	12,08
α -Al ₂ O ₃ - Ca(OH) ₂ 1550°C	CA ₆	34,14	100	-	-	-
α -Al ₂ O ₃ - Ca(OH) ₂ 1600°C	CA ₆	34,14	100	-	-	-
ρ -Al ₂ O ₃ - CaCO ₃ 1550°C	CA ₆	34,12	100	CA ₂	25,32	93,96
ρ -Al ₂ O ₃ - CaCO ₃ 1600°C	CA ₆	34,1	100	-	-	-
ρ -Al ₂ O ₃ - CaCO ₃ 1650°C	CA ₆	34,14	100	-	-	-
ρ -Al ₂ O ₃ - CaO 1550°C	CA ₆	34,16	100	CA ₂	28,96	85,64

$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 1600°C	CA ₆	34,14	100	CA ₂	29,08	63,10
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 1650°C	CA ₆	34,16	100	-	-	-
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$ 1550°C	CA ₆	34,14	100	CA ₂	28,88	77,53
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$ 1600°C	CA ₆	34,14	100	CA ₂	29,06	62.36
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$ 1650°C	CA ₆	34,12	100	-	-	-

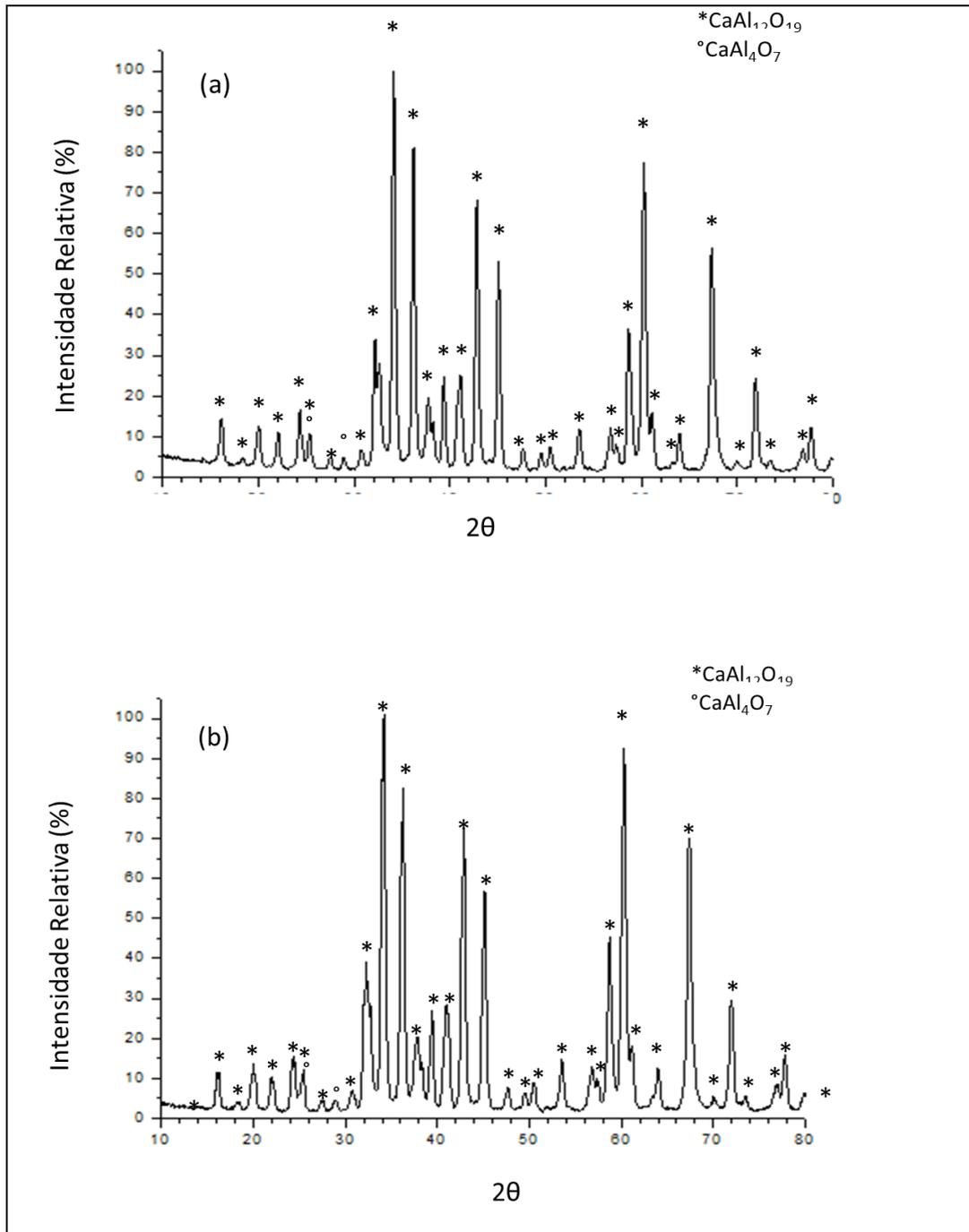
Fonte: Autor.

Figura 7 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir da composição α -Al₂O₃-CaCO₃, nas temperaturas de (a)1550 oC e (b)1600 oC.



Fonte: O autor

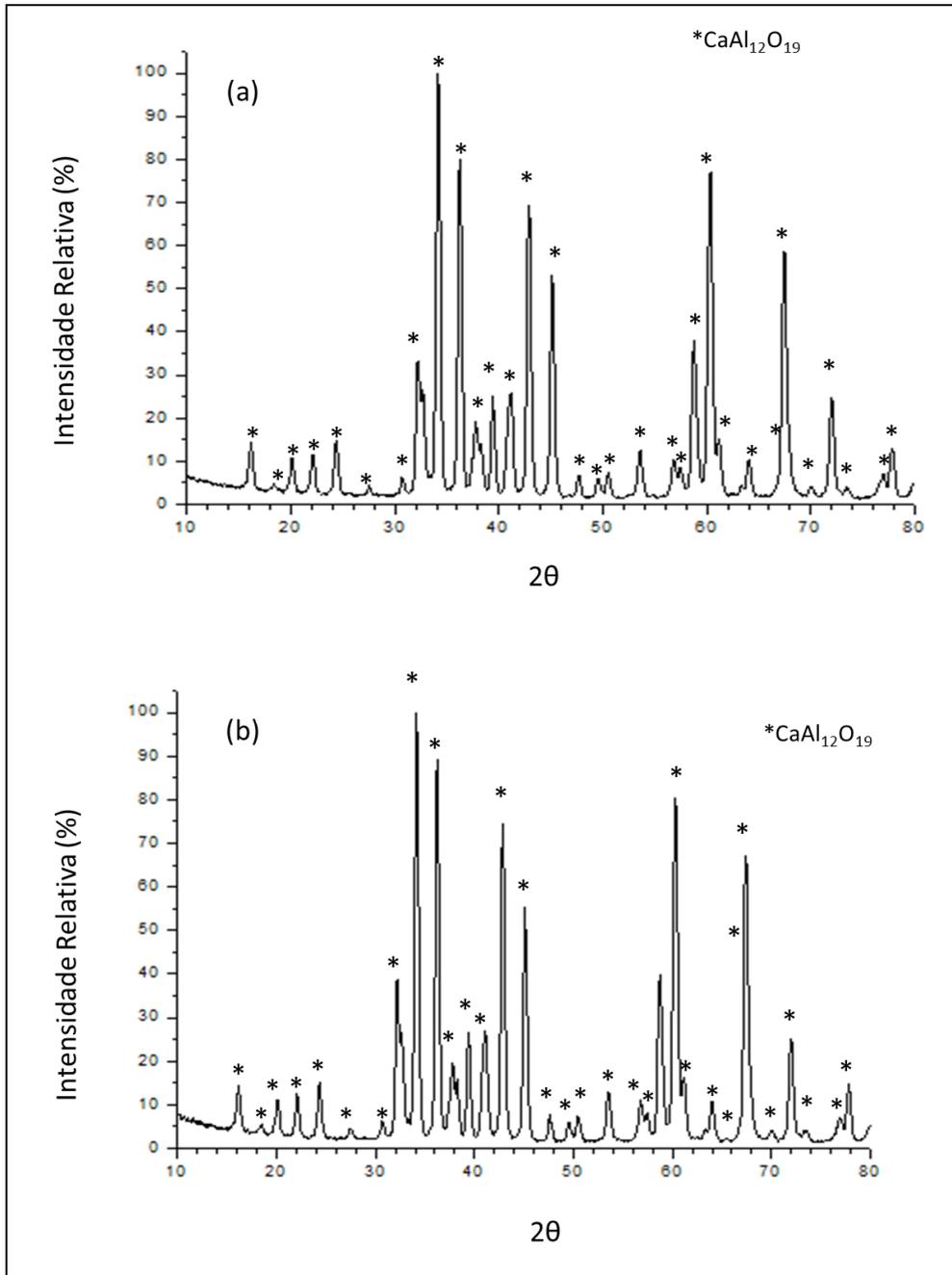
Figura 8 - Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir da composição α -Al₂O₃-CaO, nas temperaturas de (a)1550 oC e (b)1600 oC.



Fonte: O autor

Há a possibilidade do aparecimento da fase CA_2 para a composição acima, devido à temperatura insuficiente para se completar a reação.

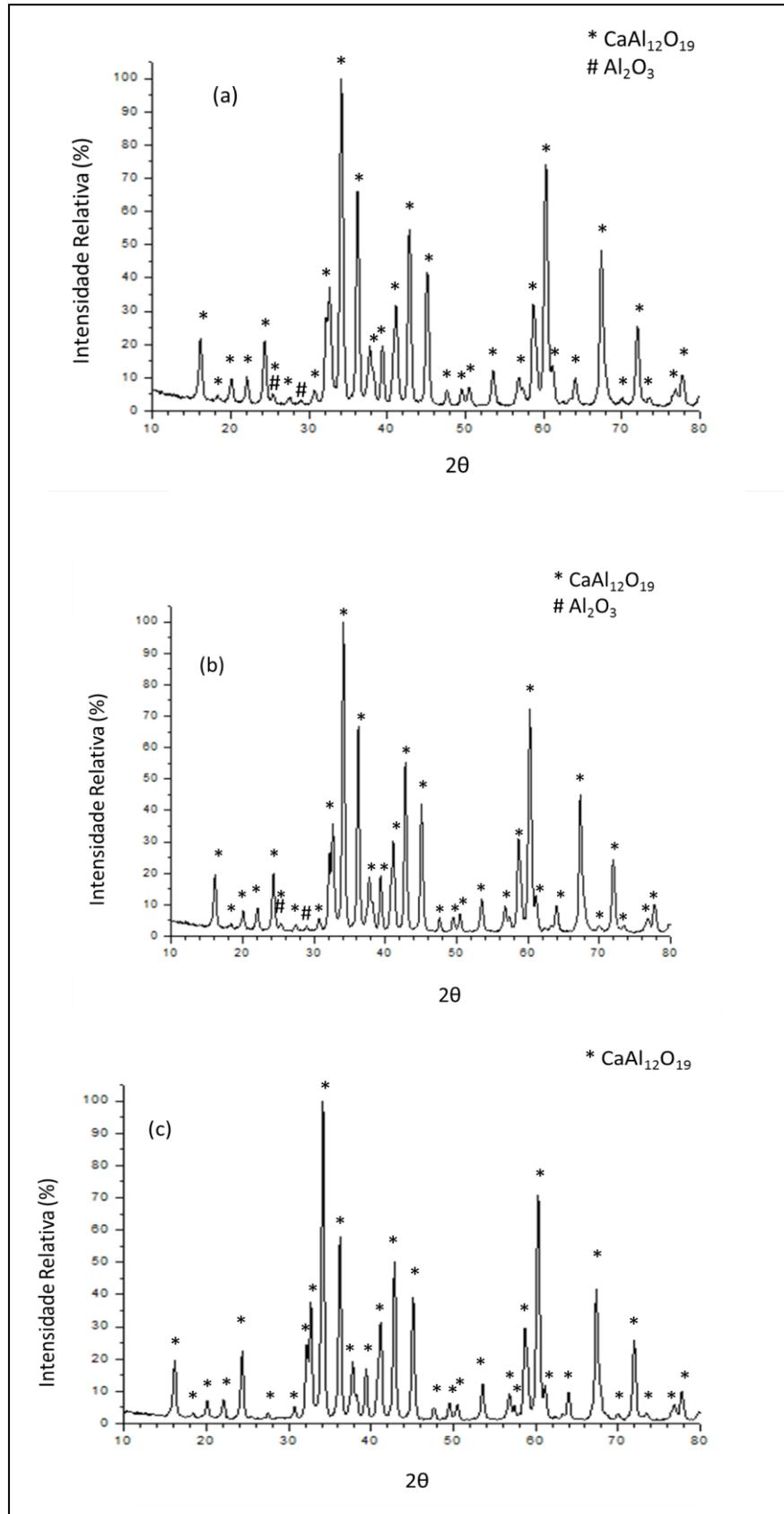
Figura 9 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir da composição α -Al₂O₃-Ca(OH)₂, nas temperaturas de (a) 1550 oC e (b) 1600 oC.



Fonte: O autor

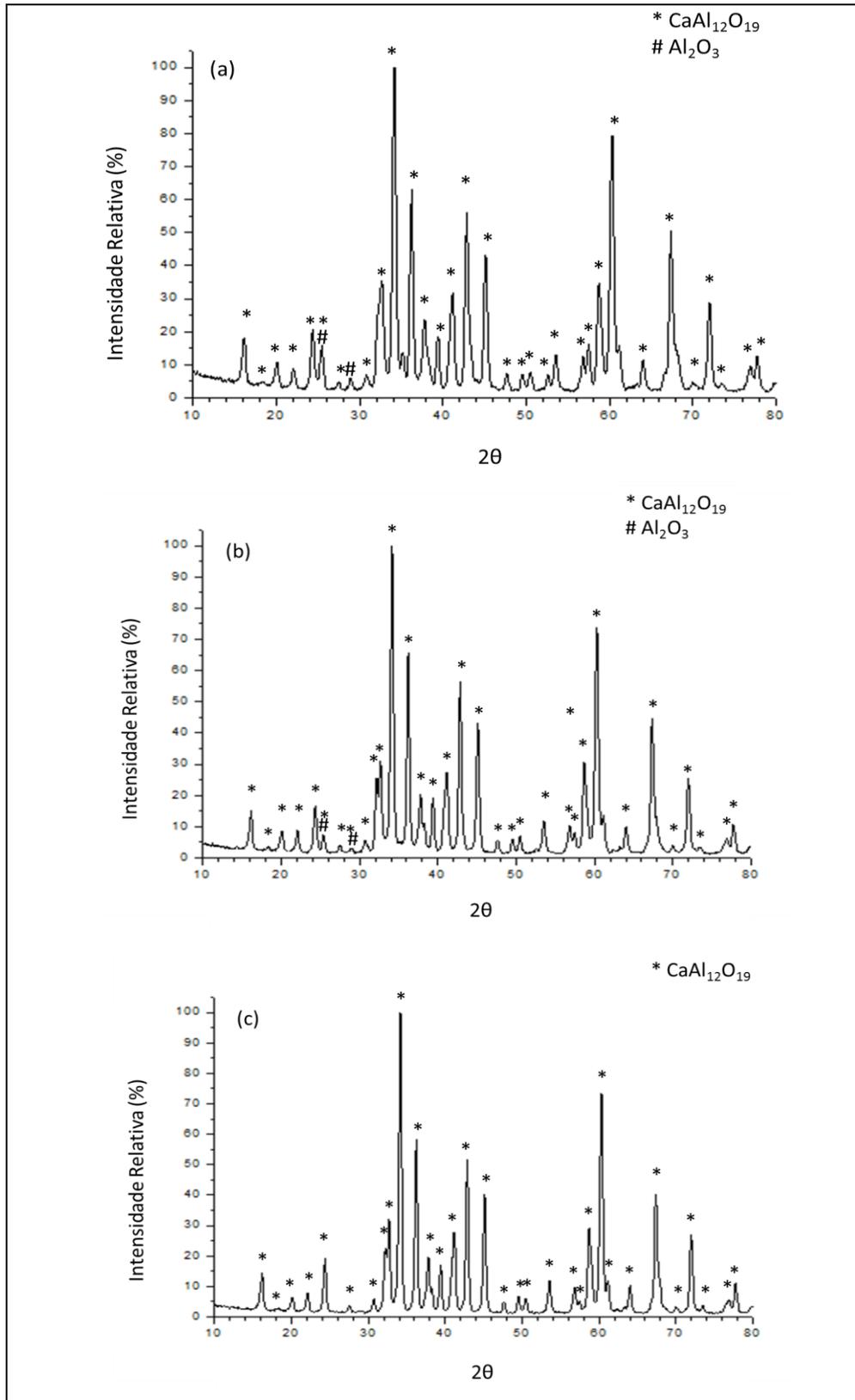
O motivo pelo qual a α -Al₂O₃ ter reagido por completo com o Ca(OH)₂ é pelo fato do processo de hidratação que antecede a formação do CA₆. Quando utiliza-se o CaO, a formação do CA₆ ocorre diretamente, sem liberação de subproduto ou reações intermediárias, tais como a de hidratação.

Figura 10 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir da composição p-Al₂O₃-CaCO₃, nas temperaturas de (a)1550 oC, (b)1600 oC e (c)1650 °C.



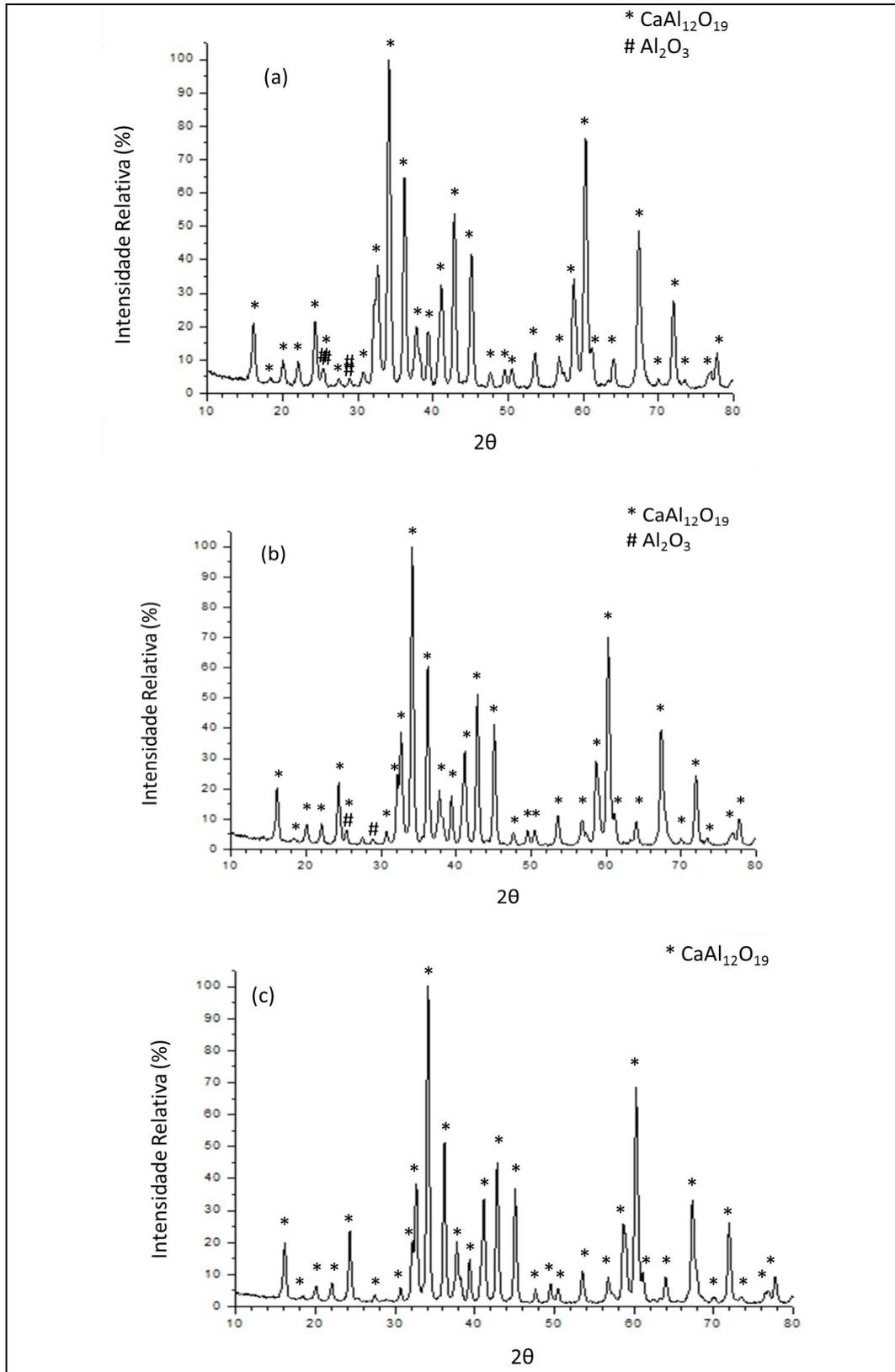
Fonte: Autor.

Figura 11 - Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir da composição p-Al₂O₃-CaO, nas temperaturas de (a)1550 oC, (b)1600 oC e (c)1650 °C.



Fonte: O autor.

Figura 12 - Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir da composição p-Al₂O₃-Ca(OH)₂, nas temperaturas de (a)1550 oC, (b)1600 oC e (c)1650 °C.



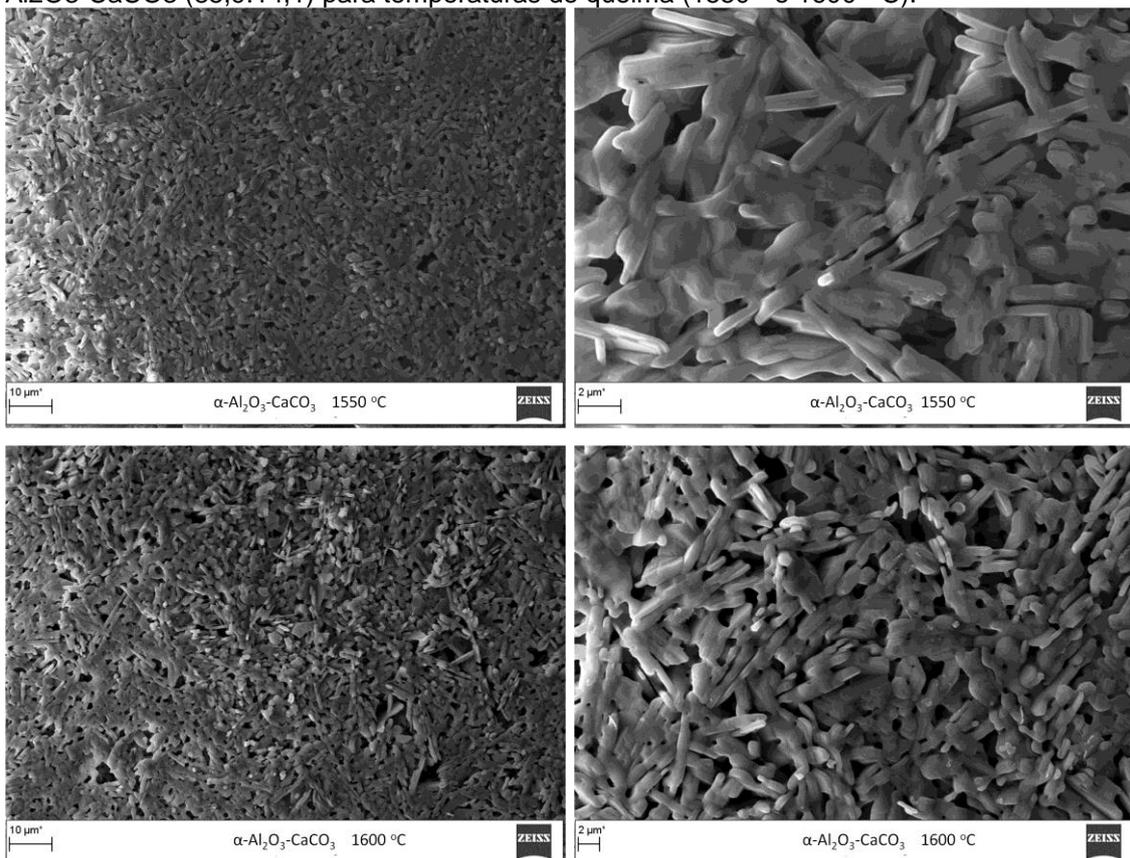
Fonte: O autor.

Acredita-se que quanto maior a temperatura utilizada, maior seja a interação entre as partículas de $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ e fontes de cálcio. Durante o processo de reação de formação do hexaluminato de cálcio, compostos intermediários são quimicamente tratados e decompostos, porém, em 1650°C a fase CA_6 encontra-se completa.

5.3 Caracterização das amostras de CA_6 quanto à microestrutura

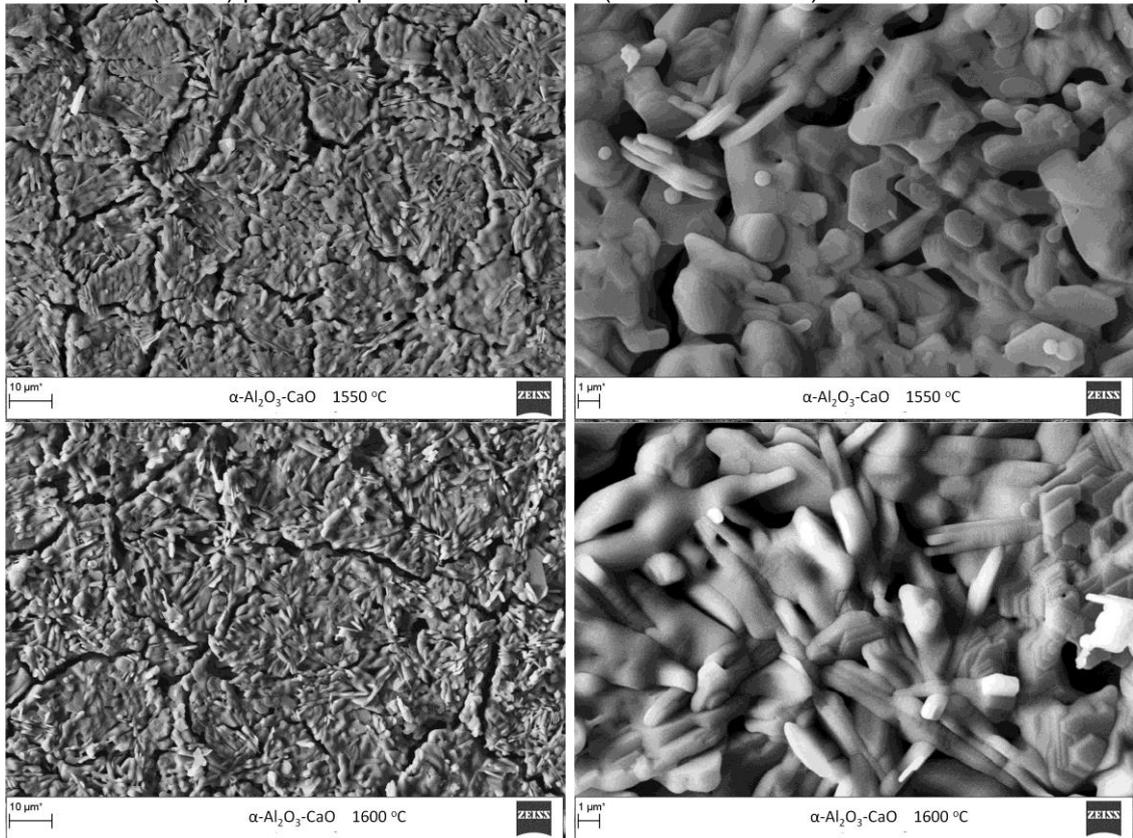
Os resultados da caracterização das composições selecionadas quanto à microestrutura são apresentados nas Figuras 13-15 para as composições $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e nas Figuras 16-18 para as composições $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 13 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ (85,9:14,1) para temperaturas de queima (1550°C e 1600°C).



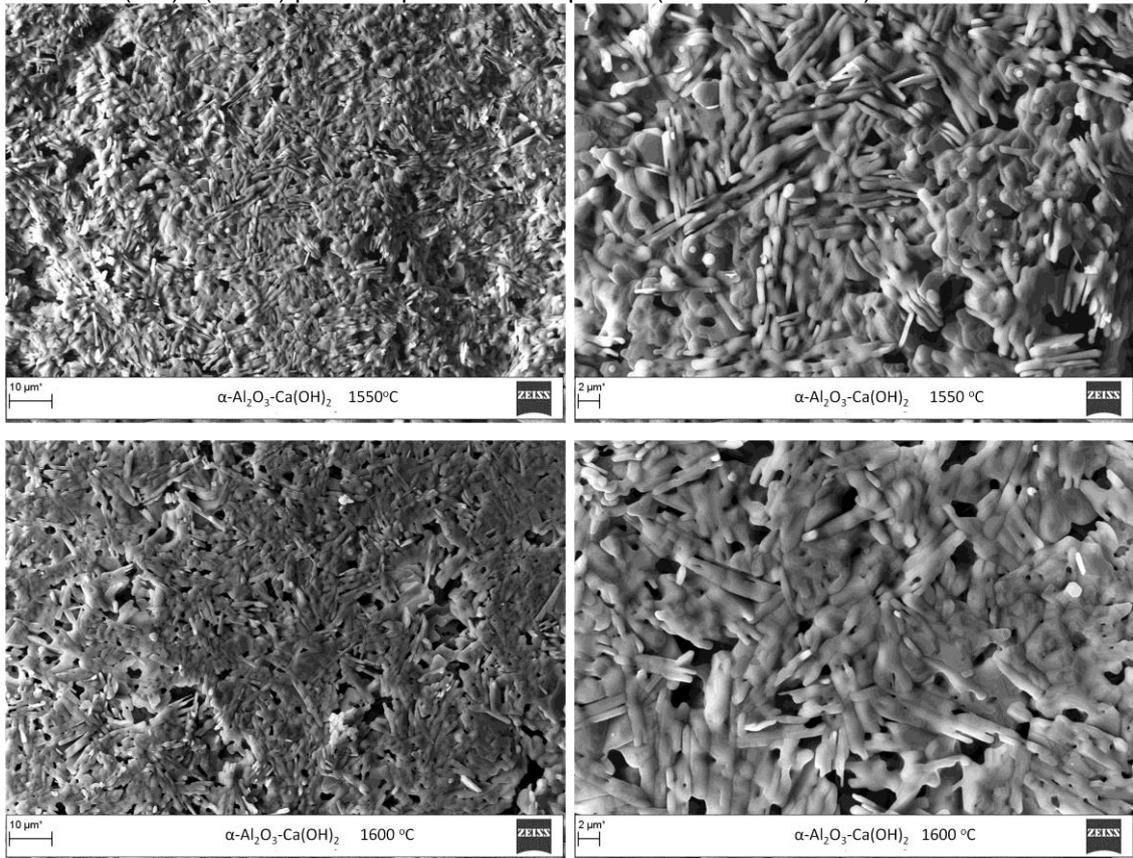
Fonte: Autor.

Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição α -Al₂O₃-CaO (90:10) para temperaturas de queima (1550 e 1600 °C).



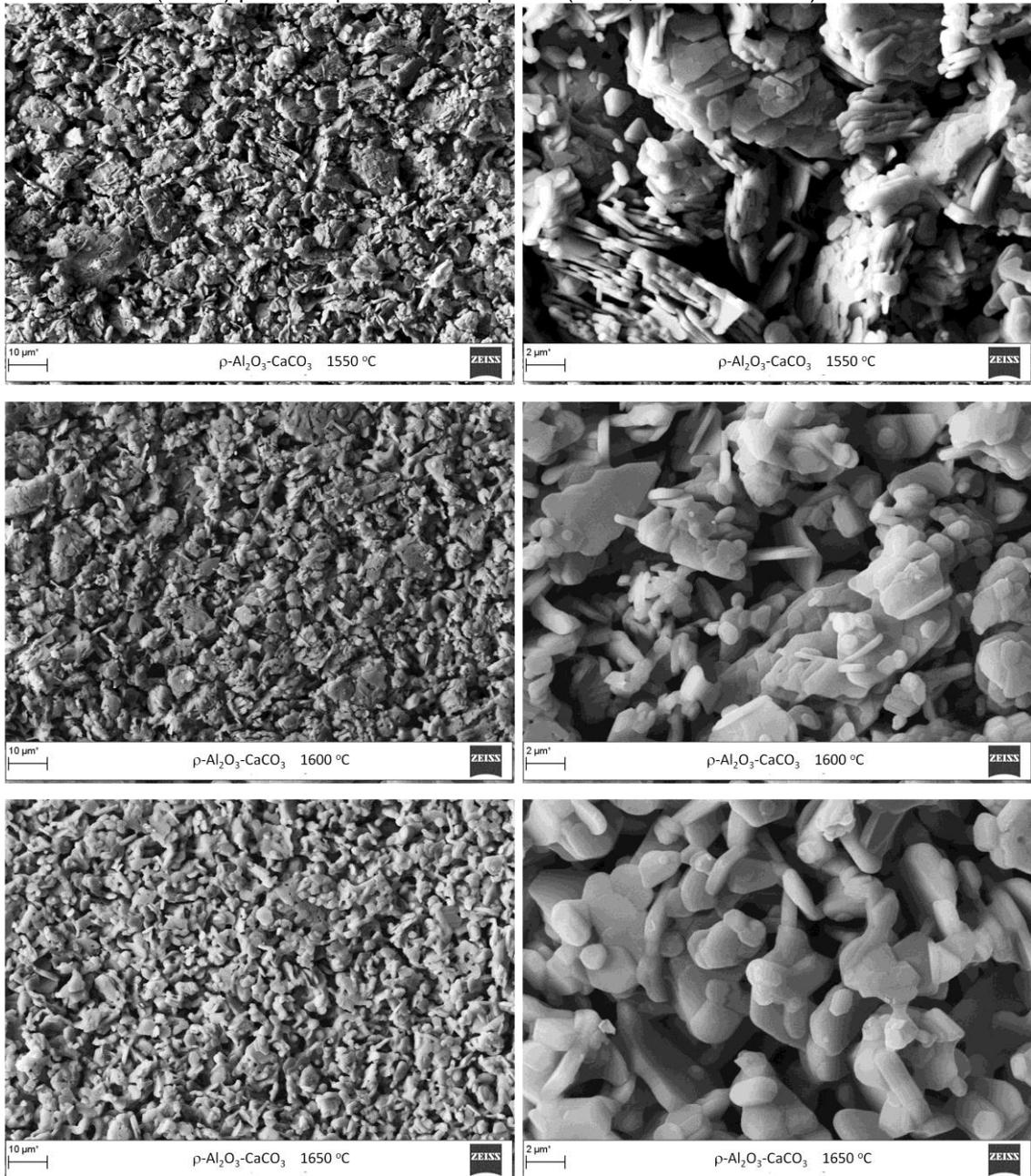
Fonte: Autor.

Figura 15 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição α - Al_2O_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (89:11) para temperaturas de queima (1550 e 1600 °C)



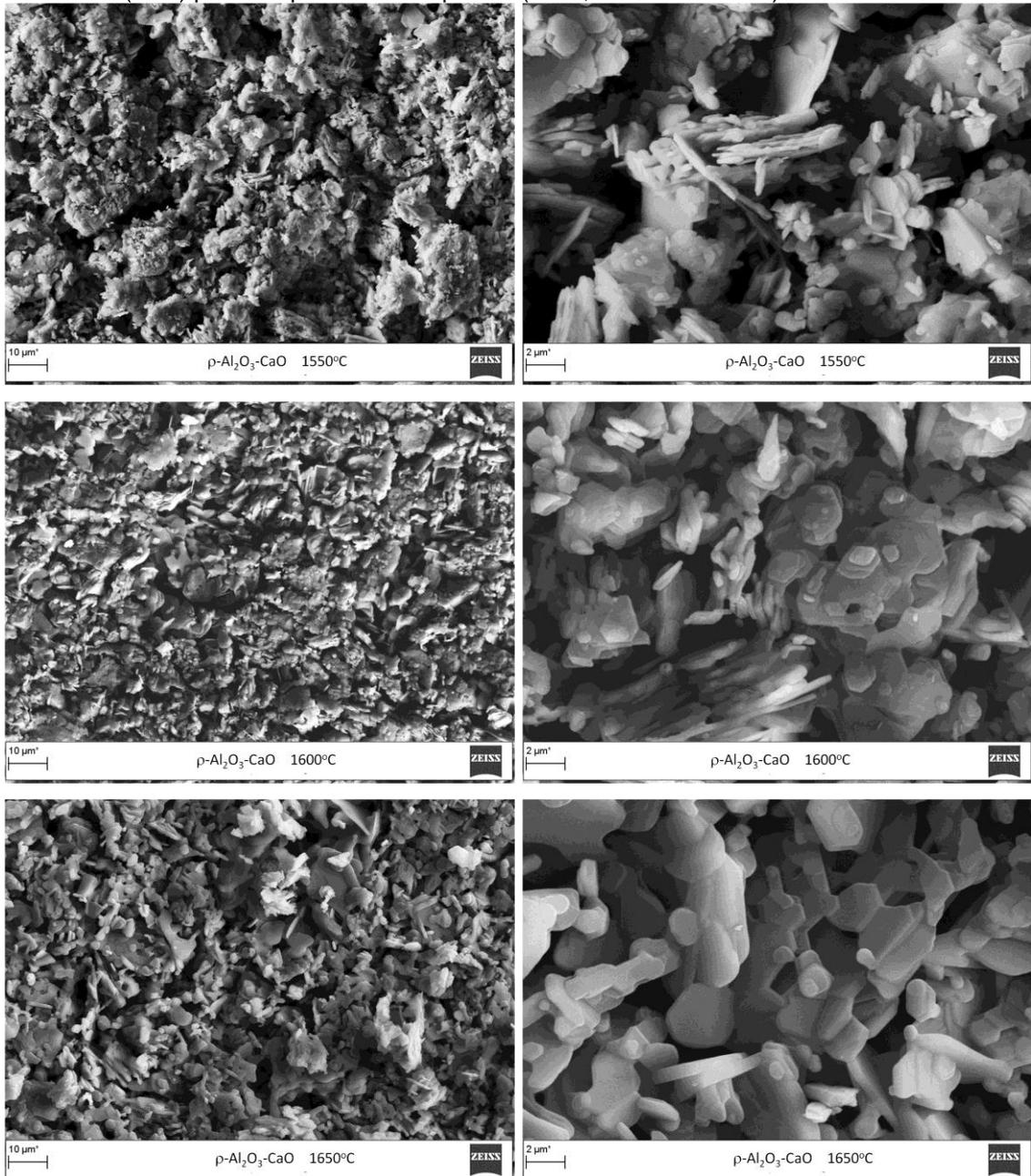
Fonte: Autor.

Figura 16 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição ρ -Al₂O₃-CaCO₃ (88:12) para temperaturas de queima (1550, 1600 e 1650 °C).



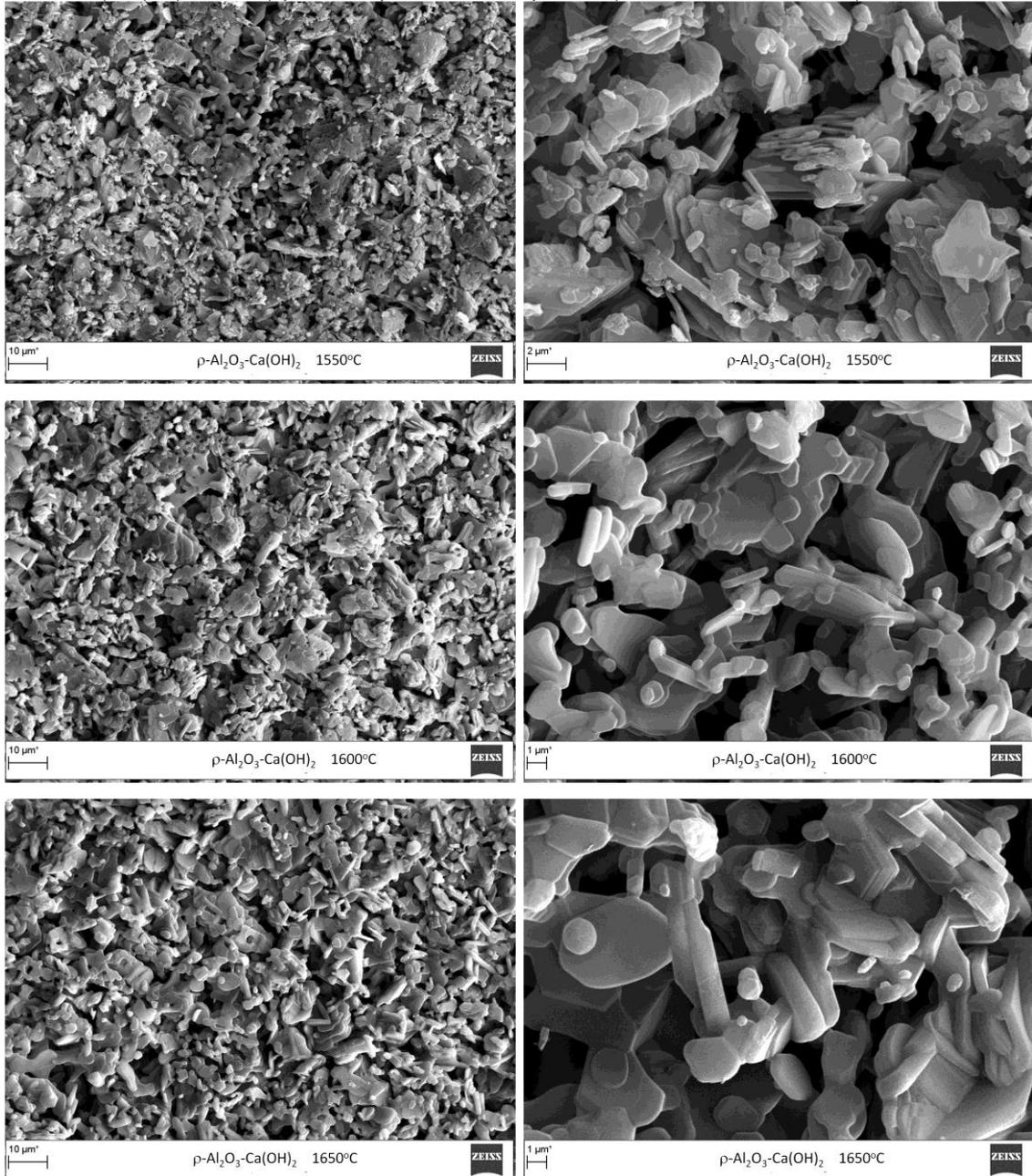
Fonte: Autor.

Figura 17 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição ρ -Al₂O₃-CaO (92:8) para temperaturas de queima (1550, 1600 e 1650 ° C).



Fonte: Autor.

Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas a partir da composição ρ -Al₂O₃-Ca(OH)₂ (90,5:9,5) para temperaturas de queima (1550, 1600 e 1650 °C).



Fonte: Autor.

Observa-se nas micrografias das figuras acima que as reações entre alumina calcinada e fontes de cálcia resultaram em grãos mais assimétricos, enquanto o uso de alumina hidráulica produziu grãos com contornos curvados, espessos e regulares (lamelares).

Uma vez que a formação de CA₆ é uma reação de difusão em estado sólido, durante os primeiros estágios de sinterização a densificação entre as partículas é impedida. Além disso, desde que essa reação ocorra principalmente nos pontos de

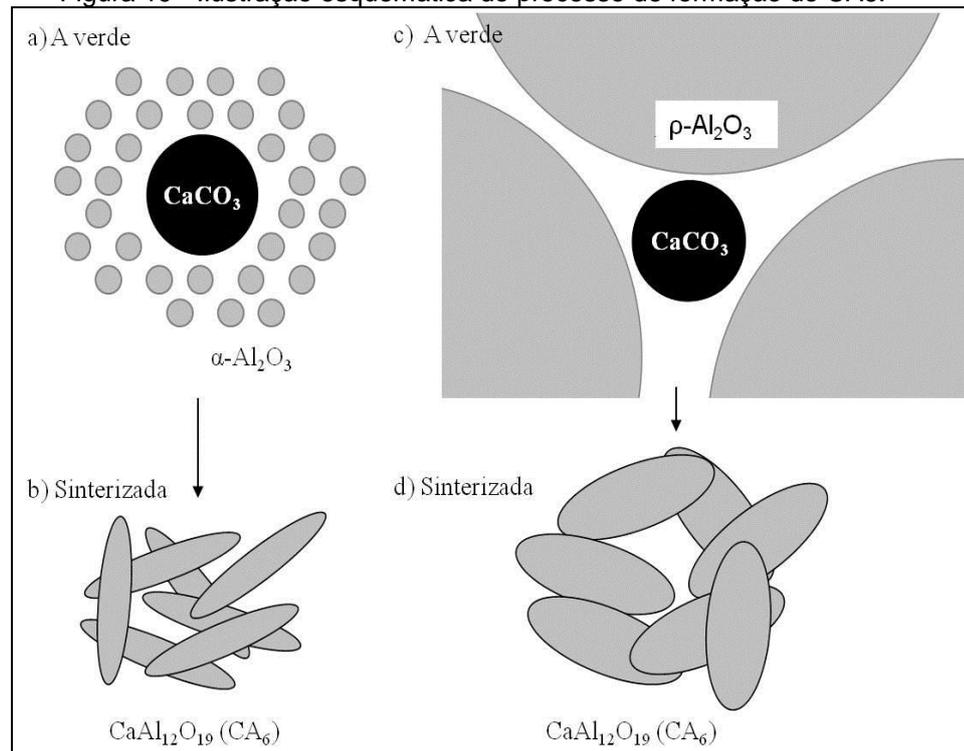
contato entre as partículas, a razão de tamanho médio entre as fontes de alumina e cálcia exerce uma função importante [1].

Quando partículas de alumina (como $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, $D_{50}=9\ \mu\text{m}$) são rodeadas por partículas mais finas de CaCO_3 ($D_{50}=3\ \mu\text{m}$), em temperaturas próximas a $1400\ ^\circ\text{C}$, a fase CA é preferencialmente formada nos pontos de contato, gerando uma pequena porção de fase líquida. Com a continuação no processo de sinterização, este líquido dissolve mais alumina das partículas vizinhas precipitando outros compostos ricos em alumina, CA_2 inicialmente e por fim CA_6 . Provavelmente devido à grande quantidade de fase líquida formada na região de contato, esses cristais tendem a ser mais espessos e mais regulares [1].

Por outro lado, para uma combinação com partículas de alumina mais fina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CaCO_3 , $D_{50}=1,4\ \mu\text{m}$) devido ao maior número de pontos de contato, a reação ocorre mais provavelmente por difusão no estado sólido com baixa geração de fase líquida. Devido a isso, a interdifusão atômica ocorre principalmente em poucos planos cristalográficos de alta energia, gerando cristais mais assimétricos que crescem até colidir uns com os outros [1]. Assim, grãos de CA_6 tiveram espaço suficiente para se desenvolverem com alta razão de aspecto, mais finos e longos.

A ilustração a seguir (Figura 19) apresenta um diagrama esquemático do possível mecanismo para a produção de CA_6 a partir de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando CaCO_3 como fonte de cálcia.

Figura 19 - Ilustração esquemática do processo de formação do CA6.



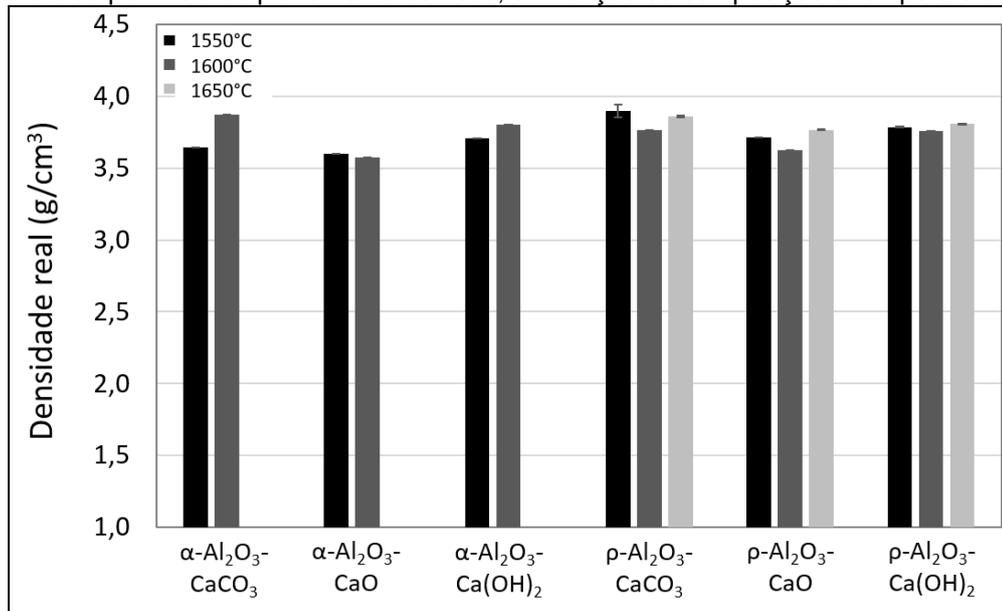
Fonte: Autor.

Dessa forma, grãos de CA_6 com diferentes morfologias podem ser obtidos dependendo das diferenças na difusividade dos pós-precursores [1]. A fundição das partículas de Al_2O_3 ocorrem primeiro do que as fontes de cálcio, portanto, a migração ocorre da alumina para o composto calcinado.

5.4 Caracterização das amostras de CA_6 quanto à densidade real

Os resultados da caracterização das composições selecionadas quanto à densidade real são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Gráfico comparativo da densidade real de amostras de CA6 obtidas por prensagem uniaxial avaliada por meio de picnometria de hélio, em função da composição e temperatura.



Fonte: Autor.

A densidade real ou massa específica real corresponde ao real volume que determinado sólido ocupa não considerando a sua porosidade. De fato, todas as amostras apresentaram densidades reais muito próximas por se tratar da mesma fase obtida (CA₆).

A densidade medida por picnometria de hélio ficou próxima de 3,8 g/cm³. Este valor foi maior comparado à densidade bulk do CA₆ relatado na literatura (3,0 g/cm³) [27]. Para utilização do Hexaluminato como isolantes térmicos, espera-se uma densidade próxima a bulk, pois apresenta um percentual de densificação e porosidade adequados para tal aplicação.

Na densidade volumétrica total (bulk), o volume do material sólido, denominado volume granular (dos grãos) e o volume dos poros são considerados. Dessa forma, a densidade bulk é menor que a densidade real.

As variações entre as densificações apresentadas no gráfico acima são conseqüentes de falhas operacionais e de manuseio das matérias primas até o produto final e suas respectivas caracterizações.

5.5 Caracterização das amostras de CA₆ quanto à retração após queima

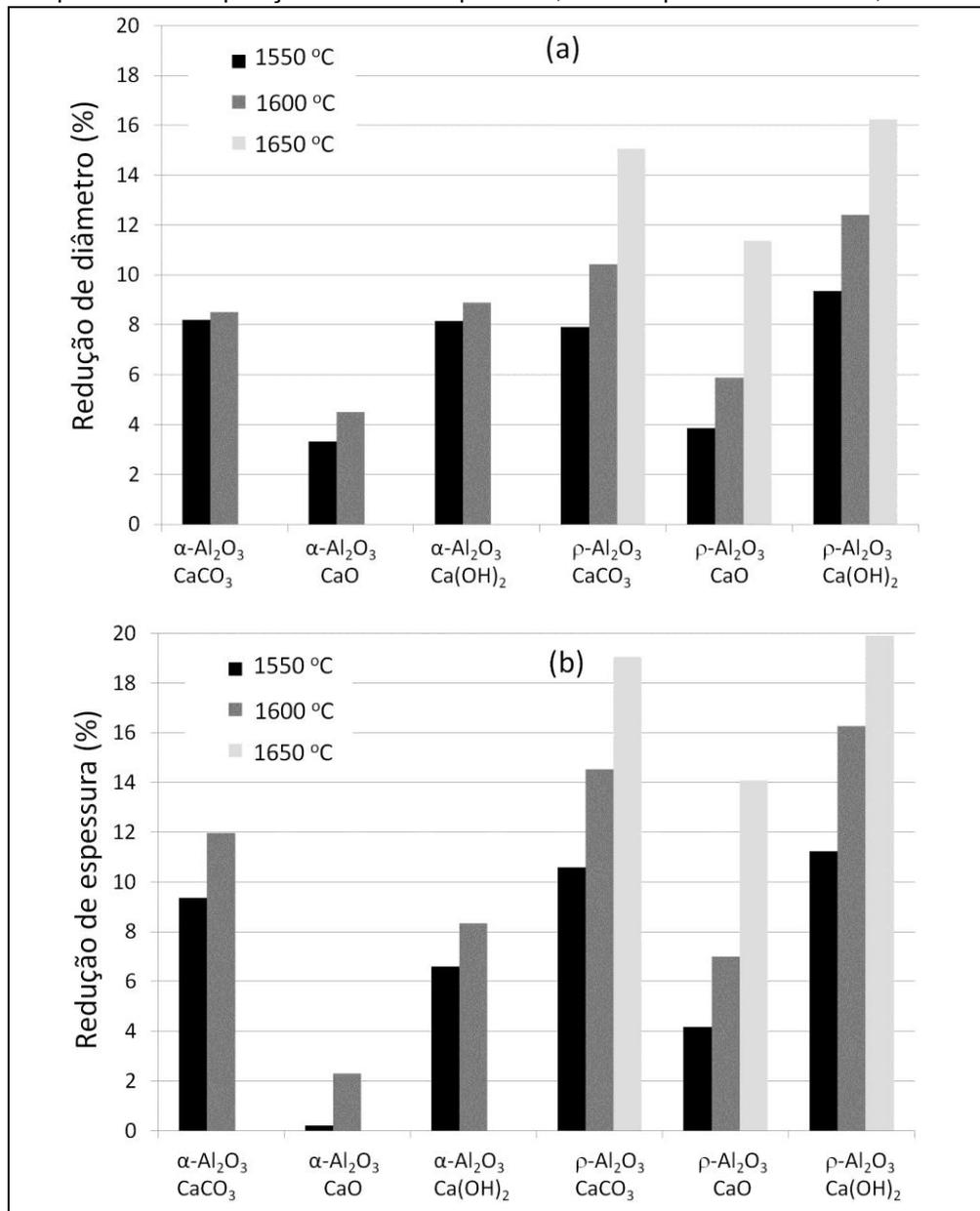
Os resultados das médias das medidas de diâmetro e espessura antes e após a queima são apresentados na Tabela 4. As porcentagens de redução de diâmetro e espessura são apresentadas na Figura 21.

Tabela 4 - Valores calculados das médias de diâmetro e espessura das amostras prensadas, preparadas a partir da composição α -Al₂O₃ e ρ -Al₂O₃ antes e após a queima.

AMOSTRAS	TEMPERATURA (°C)	MÉDIA DO DIÂMETRO (mm)		MÉDIA DA ESPESSURA (mm)	
		ANTES DA QUEIMA	APÓS A QUEIMA	ANTES DA QUEIMA	APÓS A QUEIMA
α -Al ₂ O ₃ – CaCO ₃ (85,9 : 14,1)	1550	16,04	15,11	7,09	6,66
	1600	15,28	14,92	6,42	5,80
ρ -Al ₂ O ₃ – CaO (90 : 10)	1550	15,47	14,78	7,13	6,43
	1600	15,03	14,61	7,12	6,41
α -Al ₂ O ₃ – Ca(OH) ₂ (89 : 11)	1550	16,54	14,68	5,82	5,42
	1600	16,54	14,41	5,82	5,11
ρ -Al ₂ O ₃ – CaCO ₃ (88 : 12)	1550	20,13	18,58	6,35	5,72
	1600	20,13	18,44	6,35	5,66
	1650	20,13	18,03	6,35	5,48
ρ -Al ₂ O ₃ – CaO (92 : 8)	1550	20,16	18,45	6,44	6,07
	1600	20,16	18,00	6,44	5,80
	1650	20,16	17,26	6,44	5,25
ρ -Al ₂ O ₃ – Ca(OH) ₂ (90,5 : 9,5)	1550	20,15	18,36	6,37	5,75
	1600	20,15	17,71	6,37	5,54
	1650	20,15	17,07	6,37	5,10

Fonte: Autor.

Figura 21 - Gráficos de barras comparativos de (a) diâmetro e (b) espessura para as amostras preparadas a partir das composições α -Al₂O₃ e ρ -Al₂O₃, nas temperaturas de 1550, 1600 e 1650 °C.



Fonte: Autor.

Observa-se que as amostras preparadas com ρ -Al₂O₃ apresentaram maior retração após a queima, principalmente a 1650 °C. Isso ocorre porque a alumina hidráulica é composta pela fase ρ -Al₂O₃ que contém tipicamente de 10-15% em peso de água ligada quimicamente. Na temperatura de aproximadamente 250 °C, ρ -Al₂O₃ se converte em bohemita AlO(OH) e em maiores temperaturas em outras fases de transição da alumina até a fase alfa. Durante este processo, ocorre um significativo aumento de densidade (de 2,7 para 4,0 g/cm³) promovendo maior retração do

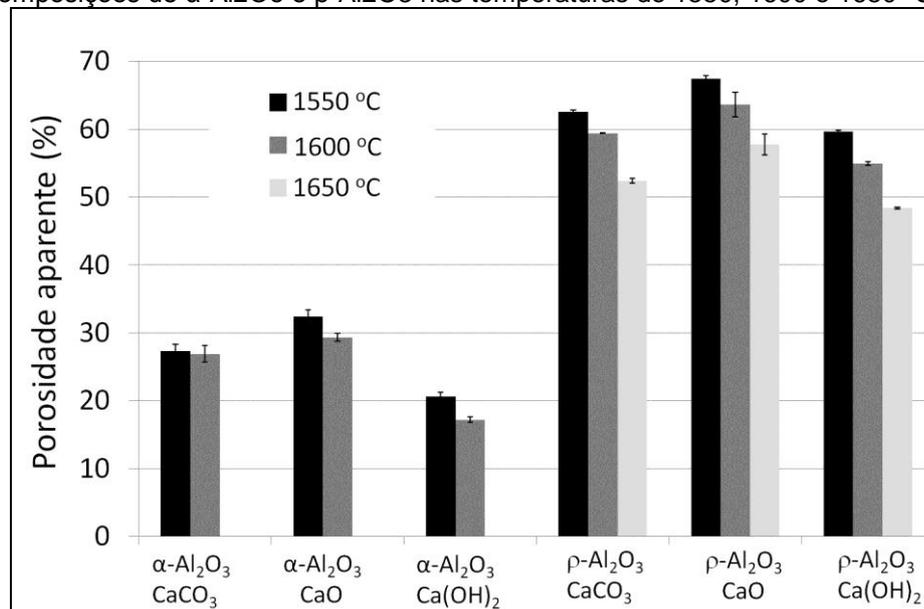
material durante a queima. Por outro lado, a alumina calcinada é um composto altamente estável (formado somente por fases α - Al_2O_3).

Além disso, observa-se menor retração na presença de CaO comparado as demais fontes de cálcio. No caso do CaCO_3 ocorre a decomposição com formação de gás CO_2 (590–753 °C) enquanto Ca(OH)_2 forma vapor de água (420–580 °C). Assim, quando as partículas de carbonatos e hidróxidos são decompostos termicamente, elas sofrem uma retração volumétrica e aumento de densidade.

5.6 Caracterização das amostras de CA_6 quanto à porosidade aparente

Os resultados de porosidade aparente para as amostras preparadas a partir das composições de α - Al_2O_3 e ρ - Al_2O_3 nas temperaturas de 1550, 1600 e 1650°C são apresentadas na Figura 22.

Figura 22 - Gráfico de barras comparativo da Porosidade aparente para as amostras preparadas a partir das composições de α - Al_2O_3 e ρ - Al_2O_3 nas temperaturas de 1550, 1600 e 1650 °C.



Fonte: Autor

Diferentes níveis de porosidade aparente foram obtidos após tratamento térmico dependendo da composição da amostra e temperaturas de queima.

Maiores níveis de porosidade foram obtidos para amostras ρ - Al_2O_3 . Para a mesma fonte de alumina (α ou ρ), amostras preparadas com CaO apresentaram porosidade levemente superior.

A principal diferença foi verificada entre as fontes de alumina. Amostras ρ - Al_2O_3 apresentaram o dobro de porosidade, comparado às amostras α - Al_2O_3 .

Uma vez que alumina é o principal componente das composições é possível considerar que esses resultados possam ser atribuídos às diferenças físicas entre elas. A alumina hidráulica (ρ - Al_2O_3) apresenta maior tamanho médio de partícula (9 μm) e área superficial muito superior (95 m^2/g) comparado a α - Al_2O_3 (1,4 μm , 7 m^2/g). Assim, a eficiência de empacotamento é significativamente menor o que gera alta porosidade nas amostras a verde. Como discutido anteriormente, a alumina calcinada é um composto altamente estável enquanto a alumina hidráulica (ρ - Al_2O_3) se converte em $\text{AlO}(\text{OH})$ e em maiores temperaturas em outras fases de transição da alumina até a fase alfa. O aumento de densidade consiste em um mecanismo gerador de poros na microestrutura. A combinação desses efeitos acentua o espaço médio entre as partículas de ρ - Al_2O_3 e as fontes de cálcia [1].

A porosidade é uma propriedade importante responsável pelo baixo peso dos isolantes e reduzida condutividade térmica. A transferência de calor através dos poros é lenta e ineficiente. Os poros internos contêm ar estagnado o qual possui uma condutividade térmica extremamente baixa [10].

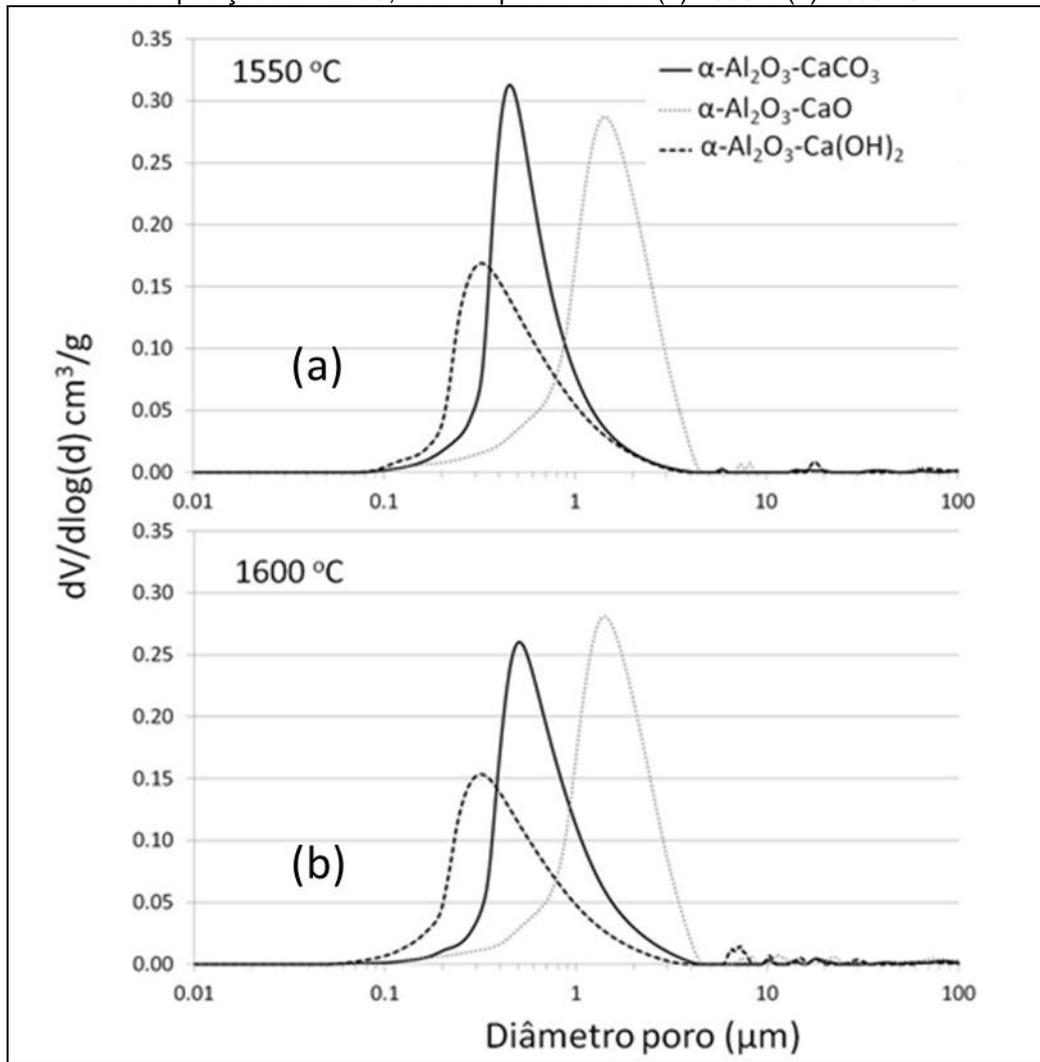
Materiais sintetizados usando ρ - Al_2O_3 apresentou porosidade próxima à verificada para a fase CA_6 comercial (aproximadamente 75%) [4].

A porosidade do hexaluminato de cálcio também é consequência de suas partículas em formato de agulhas (whiskers) e sua estrutura cristalina organizada como um castelo de cartas. Tal morfologia preserva um nível significativo de porosidade entre grãos mesmo após sinterização a temperaturas acima de 1000 °C [1,20,21].

5.7 Caracterização das amostras de CA_6 quanto a distribuição de tamanho de poros

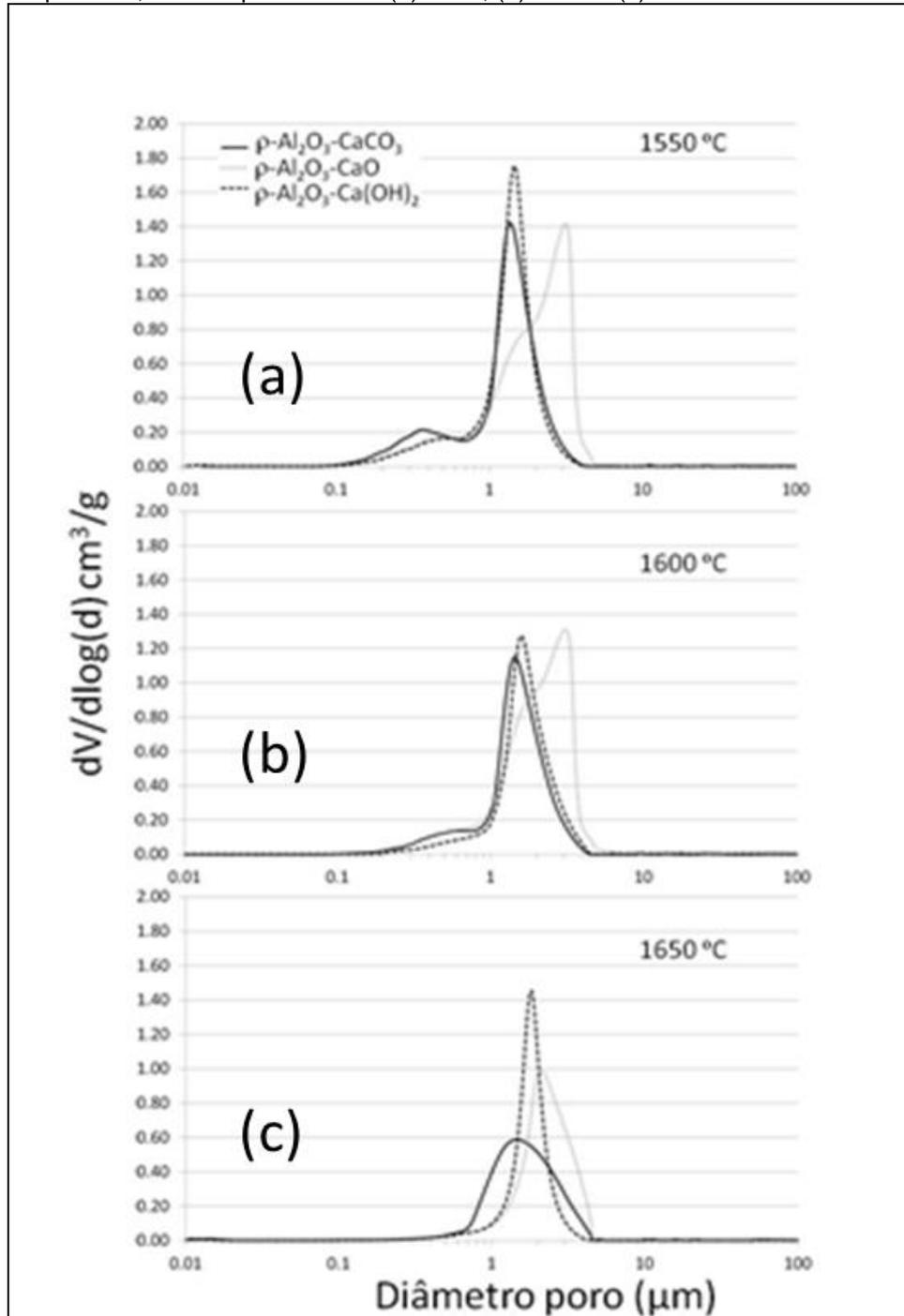
Os resultados de distribuição de tamanho de poros para as amostras preparadas a partir das composições de α - Al_2O_3 e ρ - Al_2O_3 nas temperaturas de 1550, 1600 e 1650°C são apresentadas nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Os resultados de densidade aparente e porosidade total são apresentados na Tabela 4.

Figura 23 - Gráfico da distribuição de tamanho de poros para amostras preparadas a partir das composições $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, nas temperaturas de (a) 1550 e (b) 1600 °C.



Fonte: Autor.

Figura 24 - Gráficos das distribuições de tamanhos de poros para amostras preparadas a partir das composições ρ -Al₂O₃, nas temperaturas de (a) 1550, (b) 1600 e (c) 1650 °C.



Fonte: Autor.

Tabela 5 - Densidade aparente e porosidade total das pastilhas confeccionadas a partir das diferentes composições: α -Al₂O₃ e ρ -Al₂O₃ nas temperaturas de 1550, 1600 e 1650 °C.

Amostra	Temperatura (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade total (%)
α -Al ₂ O ₃ -CaCO ₃	1550	2,57	33,56
α -Al ₂ O ₃ -CaCO ₃	1600	2,58	31,82
α -Al ₂ O ₃ -CaO	1550	2,38	35,71
α -Al ₂ O ₃ -CaO	1600	2,48	35,70
α -Al ₂ O ₃ -Ca(OH) ₂	1550	2,68	27,69
α -Al ₂ O ₃ -Ca(OH) ₂	1600	2,75	27,29
ρ -Al ₂ O ₃ -CaCO ₃	1550	1,32	67,48
ρ -Al ₂ O ₃ -CaCO ₃	1600	1,48	62,29
ρ -Al ₂ O ₃ -CaCO ₃	1650	1,71	55,66
ρ -Al ₂ O ₃ -CaO	1550	1,16	72,92
ρ -Al ₂ O ₃ -CaO	1600	1,25	75,21
ρ -Al ₂ O ₃ -CaO	1650	1,59	59,01
ρ -Al ₂ O ₃ -Ca(OH) ₂	1550	1,39	69,13
ρ -Al ₂ O ₃ -Ca(OH) ₂	1600	1,60	63,46
ρ -Al ₂ O ₃ -Ca(OH) ₂	1650	1,82	53,33

Fonte: Autor.

Diferentes tamanhos médios de poros foram obtidos após tratamento térmico dependendo da composição da amostra e temperaturas de queima. Maiores tamanhos médios de poros foram obtidos para amostras ρ -Al₂O₃ (1,5-3,0 μ m) comparado às amostras α -Al₂O₃ (0,4-2,0 μ m). Isso ocorre porque em α -Al₂O₃ sofre reação de difusão em estado sólido com baixa geração de fase líquida, conforme apresentado no capítulo 5.3. Por possuir partículas mais finas do que ρ -Al₂O₃, menores níveis de porosidade são gerados durante a reação e conseqüentemente seu tamanho.

A fase CA₆ produzida comercialmente apresenta uma estrutura homogênea com tamanho médio de poro de 3-4 μ m. A microporosidade do material dificulta o transporte de calor por radiação resultando em baixa condutividade térmica em alta temperatura (> 1000 °C). A estrutura do CA₆ em forma de castelo de cartas é

responsável pela microporosidade do material, dificultando a propagação da trinca e contribuindo para a resistência ao choque térmico [24].

Concordando com os resultados de porosidade aparente, as amostras $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram o dobro da porosidade total verificada para as amostras $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A medida que a microporosidade aumenta a densidade aparente do material obtido diminui (Tabela 5) resultando em isolantes mais leves.

6 CONCLUSÕES

Misturas de diferentes fontes de alumina (α - Al_2O_3 , ρ - Al_2O_3) e cálcia (CaCO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) podem ser usadas na produção de cerâmica microporosa a base de hexaluminato de cálcio (CA_6). Os materiais produzidos apresentam uma larga variação de porosidade e distribuição de tamanho de poros. Altos níveis de porosidade (~ 60%) e poros de pequeno tamanho médio (0,4-3,0 μm) podem ser obtidos até mesmo após queima em altas temperaturas (1600, 1650 $^\circ\text{C}$).

A microestrutura obtida é afetada pelas matérias-primas precursoras. A morfologia dos grãos depende da distribuição das fontes de alumina e cálcia na amostra a verde bem como de suas características (tamanho médio de partículas, área superficial). Reações entre alumina calcinada (α - Al_2O_3) e fontes de cálcia resultam em grãos assimétricos com alta razão de aspecto, mais finos e longos, enquanto com alumina hidráulica resulta em grãos com contornos curvados e maior porosidade.

O estudo mostra que as fontes de cálcia avaliadas (CaO e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) podem ser usadas para substituir o CaCO_3 na síntese do isolante térmico hexaluminato de cálcio, com a vantagem de não envolver emissão de CO_2 . Também quando combinado à alumina calcinada o uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resulta em poros menores comparado ao uso de CaCO_3 o que pode ser vantajoso visto que a microporosidade dificultará a condutividade térmica em alta temperatura, melhorando o desempenho como isolante térmico.

Entre as fontes de alumina e cálcia avaliadas neste trabalho, a rota ρ - Al_2O_3 – CaO se destaca por produzir CA_6 com maiores níveis de porosidade.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a síntese de material isolante térmico a base de hexaluminato de cálcio por meio da combinação de diferentes matérias-primas (Al_2O_3 , CaCO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), ligantes inorgânicos (cimento de aluminato de cálcio e alumina hidráulica) e método de conformação fluida (conformação direta);

Avaliar as propriedades dos materiais isolantes obtidos como resistência mecânica (compressão, flexão) e módulo elástico antes e após procedimento de choque térmico, uma vez que os danos por choque térmico comprometem o desempenho dos materiais, tornando este fator determinante do seu tempo de vida útil. Por fim, avaliar a condutividade térmica dos materiais isolantes obtidos.

REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, I. R. et al. Production of porous ceramic material using different sources of alumina and calcia. **Matéria**, v. 20, n.3, p. 739-746, 2015.
- [2] OLIVEIRA, I. R. et al. Avaliação da produção de cerâmica microporosa por meio do uso de alumina calcinada e diferentes fontes de cálcio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICAS, 59, Barra dos Coqueiros, 2015. **Anais...** Barra dos Coqueiros, 2015.
- [3] DELBRUCKE, T.; GOUVÊA, R. A.; CAVA, S. S. Síntese de fibras cerâmicas para aplicação aeroespacial. In: ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, 13, Pelotas, 2011. **Anais...**, Pelotas, 2011.
- [4] LORENZ, R. K.; BUHR, A.; RACHER, R. P. Industrial application experiences with microporous calcium hexaluminate insulating material SLA-92, **Internationalen Feuerfest-kolloquium**, v.48, p. 66-70, 2005.
- [5] GOUVÊA, R. A.; DELBRUCKE, T.; CAVA, S. S. Obtenção de fibras cerâmicas de óxido de alumínio pelo método de biotemplate com diferentes recobrimentos para aplicação aeroespacial. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, 13, Pelotas, 2011. **Anais...**, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2011.
- [6] OVERHOFF, A.; BUHR, A. New microporous materials for use in modern firing plants. **DKG**, v. 82, n. 8, p. E1-E5, 2005.
- [7] NAGAOKA, T. et al. Forming and sintering of porous calcium-hexaaluminate ceramics with hydraulic alumina. **Journal Materials Science**, v. 41, p. 7401-7405, 2006.
- [8] GARSEL, D.; SWANSINGER, T. G.; ROUTSCHKA, G. New insulating raw material for high temperature applications. **Internationalen Feuerfest-kolloquium**, v. 41, p. 122-128, 1998.
- [9] DOMINGUEZ, C. et al. Microstructure development in calcium hexaluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 381-387, 2001.
- [10] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, 2002.

- [11] BOABAID NETO, C. **Transferência de calor (TCL):** volume II – Isolamento Térmico, IFSC: São José, SC, 2009.
- [12] WIT, T. et al. “Innovative ceramic fiber free steel ladle preheaters at Corus Steelworks IJ muiden”, In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 44, Aachen, 2001, **Proceedings...**, Aachen, p. 108-112, 2011.
- [13] VIVALDINI, D. O. et al. Revisão: fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 297-309, 2014.
- [14] TAN, Y. N. et al. Hydroxyapatite formation on surface of calcium aluminate cements. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 8, p. 464-468, 2011.
- [15] PARKER, K.M.; SHARP, J. H. "Refractory calcium aluminate cements", **British Ceramic Transitions Journal**, v. 81, p. 35-42, 1982.
- [16] SORRENTINO, D.; SORRENTINO, F.; GEORGE, M. **Mechanisms of Hydration of Calcium Aluminate Cements**. Material Science of Concrete IV: ACS. Westerville., 1995, p. 41-90,
- [17] PENA, P.; AZA, A. H. Cemento de Aluminatos Cálcicos. Constituição, Características y Aplicaciones. In: BAUDIN, C. **Refractarios Monoliticos**. Sociedad Española de Ceramica y Vidrio. 1999, p. 85-106.
- [18] SINGH, V.K.; MANDAL, U. K. Hydration and some other properties of CA and CA₂ and their mixes. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 43, p. 15-18, 1984.
- [19] SCHNABEL, M. et al. Advantages of calcium hexaluminate in a corrosive environment. **Refractories WorldForum**, v. 3, n. 4, p. 87-94, 2011.
- [20] FERREIRA, V. L. **Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio formado in situ para obtenção de cerâmica refratárias porosas**. São Carlos, 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- [21] MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207 - 216, 2002.
- [22] AMTHAUER, K. et al. New european sinter aggregate with 96% Al₂O₃”, In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 54, Aschen, 2011. **Proceedings...**, Refractories for Industrials: Aachen, Germany, 2011, p. 95-98.

[23] SALOMÃO, R. et al. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA_6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4225–4235, 2016.

ANEXO: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

- OLIVEIRA, I.R.; Leite, V.M.C.; **Lima, M.P.V.P.**; Salomão, R. Production of porous ceramic material using different sources of alumina and calcia. Revista Matéria, v. 20, n. 3, 739-746, 2015.

- **LIMA, M. P. V. P.**; Leite, V. M. C.; Oliveira, I.R. Produção de cerâmica microporosa para aplicação aeroespacial. In: XV Encontro Latino Americano de Pós Graduação, Univap, 2015.

- **LIMA, M. P. V. P.**; Leite, V. M. C.; Salomão, R.; Oliveira, I.R. Caracterização de hexaluminato de cálcio produzido a partir de alumina hidráulica. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia – SP, 2016.

- LEITE, V. M. C.; **Lima, M. P. V. P.**; Reis, L. S.; Salomão, R.; Oliveira, I.R. Caracterização de cerâmica microporosa produzida por moldagem direta. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia – SP, 2016.