

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FELIPE BARROS LARAZ

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE ALUMINA NA  
PRODUÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

FELIPE BARROS LARAZ

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE ALUMINA NA  
PRODUÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Pollyane Márcia de Souto

LONDRINA

2019



---

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

**FELIPE BARROS LARAZ**

### **APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE ALUMINA NA PRODUÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 29 de novembro de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Lucas Freitas Berti  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica)

---

Profª. Drª. Sílvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Profª. Drª. Pollyane Márcia de Souto  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Profª. Drª. Sílvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”.

Aos meus pais, Marcelo Sodré Laraz e Maria Valciléia Cunha Barros, por todo amor, dedicação e paciência em minha formação pessoal e acadêmica.

A minha avó paterna, Maria Edicilda Sodré Laraz, que está sempre ao meu lado, aventurando-se na cidade de Londrina para me fortalecer nesta jornada final.

A minha avó materna, Maria Soledade Cunha Barros, por lembrar-me sempre da bravura e da coragem de conquistar o mundo, que corre em nossas veias.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais, Marcelo Sodré Laraz e Maria Valciléia Cunha Barros, que sempre me encorajaram a viver a vida conforme as minhas escolhas, assumindo os riscos e as suas consequências, presentes sempre em cada conquista mesmo que a milhas de distância.

A minha avó, Maria Edicilda Sodré Laraz, que cuidou de mim desde criança, educou-me na fé e na vida, acompanhou meus passos, esteve sempre ao meu lado, nunca desistiu de mim e me amou como filho.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Pollyane Márcia de Souto. Inicialmente, por aceitar meu convite a contribuir com a sua experiência para o desenvolvimento deste trabalho, mas também por ter sido mais que uma professora, uma amiga que tive ao longo da graduação e quero ter ao longo da vida, motivando-me a ser um profissional cada vez melhor.

Ao Prof. Dr. Lucas Freitas Berti por ter aceito o convite para orientar-me na minha primeira Iniciação Científica e desde lá se tornado um grande amigo presente em minha vida. Sou muito grato ao senhor e a sua esposa, Fernanda Costa Brandão Berti, por toda dedicação a minha pessoa.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa pelo apoio e contribuições dedicadas a este trabalho, pela amizade e por todos os conselhos e apoio junto ao Centro Acadêmico e para a realização da Semana Acadêmica, além do exemplo de profissionalismo.

Ao Ricardo Roma de Carvalho sou grato por toda disponibilidade, por todos os e-mails recebidos, mensagens trocadas, por ter contribuído de maneira excepcional para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Márcio Florian por disponibilizar a estrutura do Laboratório de Materiais Compósitos e Cerâmicas Avançadas para o desenvolvimento das atividades propostas neste trabalho.

Ao Filipe de Carvalho Bernardino pela paciência durante a execução das atividades propostas neste trabalho e compreensão durante as atividades do meu estágio.

A Ana Clara Barbeta pela amizade e confiança, por ter acompanhado de perto e dividido a loucura que é o fim deste ciclo, por ter me feito enxergar, nos momentos que mais precisei para concluir este trabalho, o quanto sou guerreiro, caboquinho e perrechê.

A Gabriela Zoli Simões, que dividiu os dias mais insanos antes das avaliações, seminários e noites resolvendo listas e mais listas, agradeço pela sua parceria e amizade ao longo desses cinco ou seis anos que tivemos morando juntos e que teremos pela frente.

Ao André Luiz Atarasi, que sempre me ajudou nas atividades, listas e atividades do moodle nas disciplinas do curso, mas também sempre esteve ao meu lado fora da Universidade, como um irmão.

Ao Daniel Daré Luziano da Silva pela amizade que construímos durante a gestão do Centro Acadêmico, a quem sou muito grato, pois, logo após a sua visita técnica que organizamos durante a Semana Acadêmica de Engenharia de Materiais, foi que o tema deste trabalho de conclusão foi proposto.

Aos amigos da gestão do Centro Acadêmico que cultivei, Lauro Cesar da Silva II, Ana Luísa Rossi e Júlio Maruyama, sou grato por apoiarem e passarem a confiança que precisava para o fim da graduação.

Aos meus amigos de Manaus, Milena Guimarães, Monick Cássia, Rosa Lucena, Josielly Ribeiro, Dayana Assis, Kenilson Matheus, Yan David e parentes, que não me abandonaram, mesmo a milhas distância me fortaleceram com suas mensagens, ligações, carinho e amor.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo fomento para a realização deste trabalho e pela oportunidade de crescimento nas atividades acadêmicas de iniciação científica e extracurricular.

Muitíssimo obrigado!

*“Contrário sou do Garantido, lindo, touro branco, a realeza do lugar”*  
*BOI BUMBÁ GARANTIDO; Louco Torcedor 2001.*

## RESUMO

LARAZ, F. B. **Aproveitamento de resíduos sólidos de alumina na produção de espumas cerâmicas**. 2019. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Alumina tem sido usada como matéria-prima de peças cerâmicas para o setor agrícola devido suas excelentes propriedades. A produção de tais peças, entretanto, acarreta a geração de resíduos deste material, o que motiva o presente estudo a buscar uma alternativa para reaproveitamento como espumas cerâmicas. A produção de espumas cerâmicas pode ser realizada por métodos clássicos – método da réplica, fase de sacrifício, *gelcasting*, *direct foaming* – ou rotas não convencionais, como atomização por *spray dryer*. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver espumas cerâmicas de poros fechados, a partir de resíduos sólidos de alumina, em diferentes condições de queima. O resíduo industrial foi submetido à moagem via úmida e, posteriormente, atomizado por *spray dryer*. Os grânulos obtidos foram depositados em diferentes cadinhos de alumina e submetidos a três curvas de sinterização distintas para a obtenção das espumas cerâmicas. As espumas obtidas foram caracterizadas fisicamente quanto à sua densidade e porosidade aparente e por meio do ensaio de compressão diametral. A morfologia dos grânulos, pós-atomização por *spray dryer* e das espumas cerâmicas de cada curva de sinterização, pós-ensaio de compressão, foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. Obteve-se espumas cerâmicas de porosidade aparente entre 37,72% e 42,24% e limite de resistência à compressão diametral de 2,75 MPa a 6,54 MPa. As microscopias comprovaram a formação de grânulos do tipo esferas e roscas e a formação de espumas de poros fechados, possibilitando também o estudo de possíveis mecanismos de fratura após o ensaio de compressão diametral. Portanto, foi possível reaproveitar o resíduo de alumina na fabricação de espumas cerâmicas, desenvolvendo espumas de poros fechados e obtendo tanto a porosidade aparente quanto o limite de resistência à compressão diametral equivalentes à literatura.

**Palavras-chave:** Espumas cerâmicas. Resíduos sólidos. Suspensão. *Spray dryer*. Sinterização.



## ABSTRACT

LARAZ, F. B. **Use of solid alumina waste in the production of ceramic foams.** 2019. 52 f. Monograph (Undergraduate in Materials Engineering) – Academic Department of Materials Engineering, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Alumina has been used as raw material for ceramics agricultural pieces field material due its excellent properties. However, these pieces production results in waste generation, fact that motivated this study to search an alternative for use as ceramic foams. Ceramic foams can be produced through classical methods – replication method, sacrificial template, gelcasting, direct foaming – or non-conventional routes, as spray dryer atomization. Considering this, the aim of this study was the development of closed pores ceramic foams from alumina solid waste, using different burn conditions. Industrial waste was submitted to dry milling and then was atomized by spray dryer. Obtained beads were deposited in alumina crucibles and submitted to three sintering conditions to obtain ceramic foams. Obtained foams were physically characterized as to their apparent density, porosity, and through diametral compressive tests. The beads morphology after spray dryer atomization and the foams morphology after compressive tests were studied through scanning electron microscopy. Ceramic foams with apparent porosity from 37,72% and 42,24% and diametral compressive strength limit from 2,75 MPa to 6,54 MPa were obtained. Microscopy images proved the formation of donut-shaped and spherical-shaped beads and the formation of closed pores foams, which enabled the study of possible fracture mechanisms after diametral compressive tests. Therefore, it was possible to use alumina waste in ceramic foams fabrication, developing closed pores foams and obtaining apparent porosity and compressive strength values equivalents to those found in literature.

**Key-words:** Ceramic foams. Solid waste. Suspension. Spray dryer. Sintering.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cerâmica celular: (a) honeycomb; (b) espuma; (c) andaimes; (d) tapete de fibra; (e) esferas ocas conectadas; (f) estrutura biomimética.....	18
Figura 2 – Estrutura celular aberta.....	18
Figura 3 – Alguns componentes de um estrutura celular: (a) espumas de poros abertos; (b) espumas de poros fechadas .....	19
Figura 4 – Esquema de preparação de espuma cerâmica pelo método de réplica .....	20
Figura 5 – Esquema de preparação de espuma cerâmica utilizando uma fase de sacrifício .....	21
Figura 6 – Esponjas cerâmicas .....	22
Figura 7 – Esquema de preparação de espumas cerâmicas pelo método de direct foaming .....	23
Figura 8 – Esquema do crescimento de cristais durante o método de freeze casting.....	24
Figura 9 – Espumas cerâmicas a partir da sinterização direta .....	26
Figura 10 – Sinterização seletiva de esferas ocas .....	26
Figura 11 – Espuma cerâmica sinterizada a 1350°C .....	27
Figura 12 – Fluxograma dos processos realizados .....	29
Figura 13 – Grânulos vertidos nos cadinhos de alumina.....	32
Figura 14 – Curva de sinterização dos três ciclos realizados.....	33
Figura 15 – Curva TGA e sua derivada de primeira ordem (DTG) obtidas do resíduo a taxa de 10°C/min.....	35
Figura 16 – Microscopia dos grânulos após a atomização.....	38
Figura 17 – Histograma da frequência do tamanho dos grânulos após a atomização .....	39
Figura 18 – Porosidade aparente das espumas em diferentes condições de queima .....	40
Figura 19 – Densidade aparente das espumas em diferentes condições de queima .....	40

Figura 20 – Micrografias dos grânulos presentes na espuma em diferentes condições de queima: (a) 1600°C / 2 horas; (b) 1650°C / 2 horas e (c) 1650°C / 3 horas .....	41
Figura 21 – Micrografias das partículas presentes nos grânulos em diferentes condições de queima: (a) 1600°C / 2 horas; (b) 1650°C / 2 horas e (c) 1650°C / 3 horas .....	42
Figura 22 – Resistência à compressão diametral das espumas em diferentes condições de queima .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da alumina .....	28
Tabela 2 – Análise granulométrica do material retido .....	37
Tabela 3 – Cronograma das atividades realizadas no TCC 1 e TCC 2.....	47

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	14
1.2 PROBLEMAS E PREMISSAS.....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	15
<b>3 JUSTIFICATIVA</b> .....	16
<b>4 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	17
4.1 ESTRUTURA CERÂMICA CELULAR .....	17
4.2 ROTAS CLÁSSICAS DE FABRICAÇÃO.....	19
4.2.1 Método de Réplica .....	20
4.2.2 Fase de sacrifício .....	21
4.2.3 <i>Gelcasting</i> .....	22
4.2.4 <i>Direct foaming</i> .....	23
4.2.5 <i>Freeze casting</i> .....	23
4.3 TIPOS DE MATERIAIS .....	24
4.4 CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS MODERNAS.....	25
4.4.1 Espumas com morfologias de esferas ocas.....	26
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
5.1 MATERIAIS.....	28
5.1.1. Alumina .....	28
5.1.2. Polietilenoglicol (PEG).....	28
5.2 MÉTODOS .....	29
5.2.1 Análise termogravimétrica .....	30
5.2.2 Moagem .....	30

5.2.3 Análise granulométrica.....	30
5.2.4 Preparação da suspensão cerâmica .....	31
5.2.5 Atomização por <i>spray dryer</i> .....	31
5.2.6 Moldagem.....	31
5.2.7 Sinterização.....	32
5.2.8 Caracterizações físicas .....	33
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>35</b>
6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	35
6.2 MOAGEM.....	36
6.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	36
6.4 ATOMIZAÇÃO.....	37
6.5 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE E DENSIDADE APARENTE .....	39
6.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	41
6.7 COMPRESSÃO DIAMETRAL .....	42
<b>7 CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>46</b>
<b>9 CRONOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS .....</b>	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O setor agrícola carece de materiais que apresentem propriedades como alta resistência ao desgaste, durabilidade, qualidade e precisão, para fabricação de peças cerâmicas, que são utilizadas em aplicações de fungicidas e inseticidas, capazes de atuar em larga escala de pressão.

Usualmente, esses produtos são feitos de alumina e durante o seu processamento são adicionados ligantes, com o propósito de conferir elevada resistência a verde durante o seu manuseio nas etapas de usinagem e acabamento, antes da sinterização.

Uma vez que estes materiais apresentem falhas, seja durante o seu manuseio na etapa de acabamento, usinagem ou qualquer outra etapa durante o seu processamento, eles não retornam para a linha de produção e necessitam ser descartados de maneira correta, o que fomenta um custo a empresa.

Desse modo, este trabalho foi motivado pela necessidade de aproveitar esta alumina, dita como resíduo sólido industrial e a partir dela desenvolver espumas cerâmicas de poros fechados que possam vir a ser usadas, como por exemplo, em isolantes térmicos para fornos e trocadores de calor.

### 1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

A delimitação do tema está em reaproveitar o resíduo de alumina para a fabricação de espumas cerâmicas que possuem características morfológicas devidamente controladas.

### 1.2 PROBLEMAS E PREMISSAS

O acúmulo de resíduo proveniente da etapa de processamento está presente em uma empresa deste setor e a pergunta que caracteriza o problema de estudo é: de que forma reaproveitar este material e torná-lo um material de valor agregado? Uma alternativa está na fabricação de espumas cerâmicas, que apresentam propriedades de grande interesse tecnológico, como alta refratariedade e baixa condutividade térmica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a possibilidade de reaproveitamento da alumina utilizada na fabricação de peças cerâmicas do setor agrícola, para produzir espumas cerâmicas.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Desenvolver espumas cerâmicas de poros fechados;
- Preparar uma suspensão para realizar a atomização por *spray dryer* e controlar a geometria dos grânulos;
- Estudar a influência de três curvas de sinterização no desenvolvimento de cerâmicas porosas;
- Determinar a porosidade aparente das espumas cerâmicas, e;
- Determinar o limite de resistência à compressão diametral.



### 3 JUSTIFICATIVA

O aproveitamento de resíduos sólidos é primordial para o desenvolvimento de um país, pois cada vez mais, o uso de novas matérias-primas torna-se escasso no setor industrial. Desse modo, agregar valor final a esses resíduos sólidos é sinônimo de progresso.

A indústria doadora do material estudado gera um total de 1500 kg/mês de resíduo industrial, de forma, que isso encarece o processo devido a necessidade de descartar associado ao custo para realizar o descarte de maneira adequada.

Avaliar a possibilidade do aproveitamento deste material para outras finalidades pode ser uma alternativa de nicho de mercado ou, ainda, do surgimento de pequenas empresas com interesse nestes materiais não beneficiados.

Desse modo, reaproveitar o resíduo para fazer espumas cerâmicas de poros fechados, por meio de um processo relativamente novo, é o que torna este estudo promissor ao desenvolvimento de contribuições científicas e tecnológicas para o setor de materiais cerâmicos porosos.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

No setor industrial de materiais cerâmicos cada vez mais se buscam alternativas para o uso de resíduos formados ao longo dos processos. Um exemplo desses processos se dá na produção de revestimentos, pois, existe a etapa de polimento das superfícies que melhora a aparência estética do produto após a etapa de sinterização e assim gera o acúmulo de resíduos sólidos (WANG et al., 2018a).

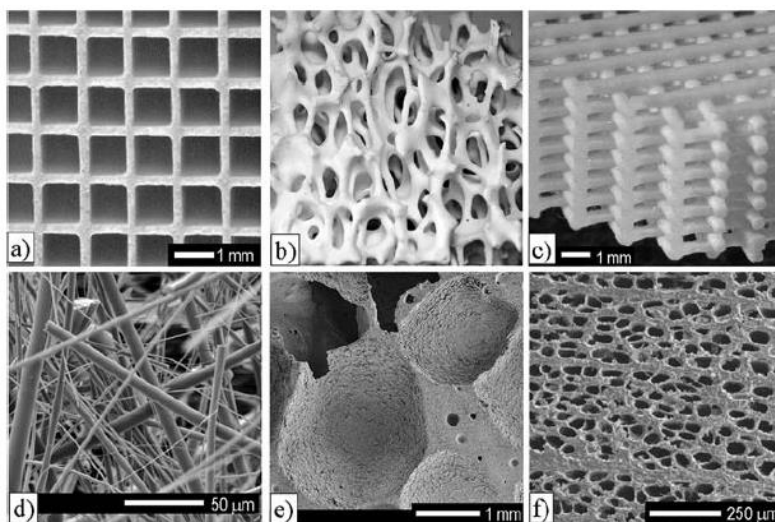
Além disso, o crescimento populacional aliado ao desenvolvimento e consumo de produtos industrializados aumenta a produção de resíduos sólidos e impulsiona o setor industrial a melhorar seus serviços de produção para manter-se competitivo, em busca de ideologias sustentáveis e crescentes no ramo econômico (RANGEL et al., 2018).

Dessa forma, dentre as possibilidades de utilização de resíduos sólidos encontra-se a produção de materiais cerâmicos porosos, que é uma estratégia promissora para a reciclagem de resíduos industriais que apresentam propriedades tecnológicas de grande interesse (WANG et al., 2018b).

### 4.1 ESTRUTURA CERÂMICA CELULAR

A cerâmica celular constitui uma classe específica de materiais cerâmicos porosos que contenham aproximadamente 70% de porosidade. As cerâmicas celulares podem ser produzidas com uma ampla variedade de morfologia e estrutura, como pode ser observado na Figura 1, por exemplo, do tipo *honeycomb*, fibras conectadas, esferas ocas e moldados de espumas (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Figura 1 – Estrutura cerâmica celular: (a) *honeycomb*; (b) espuma; (c) andaimes; (d) tapete de fibra; (e) esferas ocas conectadas; (f) estrutura biomimética

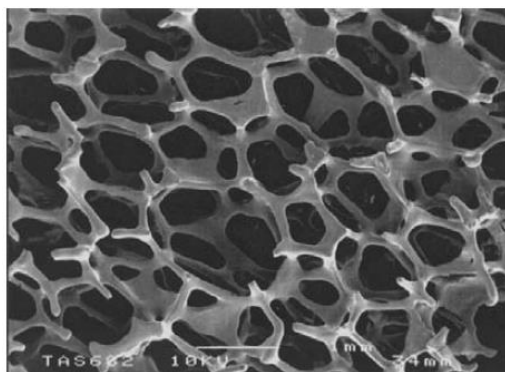


Fonte: SCHEFFLER; COLOMBO (2005).

Os mais diversos campos da tecnologia moderna utilizam de materiais cerâmicos porosos com morfologias planejadas, devido ao interesse relacionado as propriedades especiais que o material possui quando fabricado em um sólido celular altamente poroso (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

As espumas de poros abertos, como visto na Figura 2, são frequentemente usadas como filtros para metais fundidos, filtros industriais para gases quentes e de cozinhas comerciais, suporte de catalisadores, motores e diesel e até em novas aplicações que incluem usos em eletrônica na área biomédica (BERNARDIN, et al., 2007).

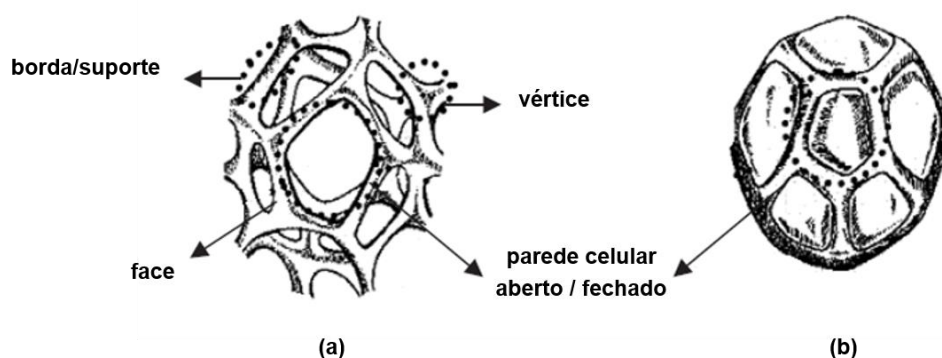
Figura 2 – Estrutura celular aberta



Fonte: SCHEFFLER; COLOMBO (2005).

As espumas de poros fechados, como mostrado na Figura 3, são geralmente usadas como estrutura sanduíche leves, móveis e isolantes térmicos para fornos (BERNARDIN et al., 2007), absorção de impacto, trocadores de calor, elementos de aquecimento e sistemas de administração de medicamentos (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Figura 3 – Alguns componentes de um estrutura celular: (a) espumas de poros abertos; (b) espumas de poros fechadas



Fonte: Adaptado de: SCHEFFLER; COLOMBO (2005).

As espumas cerâmicas também podem apresentar uma rede tridimensional de poros dispostos de forma regular e interconectados, de modo a influenciar as suas propriedades, pois essa interconectividade dos poros aumenta a permeabilidade de fluidos e gases através da estrutura porosa (HUANCA; NUNES, 2016). Assim sendo, nos últimos anos, vários métodos vêm sendo empregado para fabricar espumas cerâmicas (MORAES et al., 2012) buscando a obtenção de materiais com geometria complexa e microestrutura projetada (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

#### 4.2 ROTAS CLÁSSICAS DE FABRICAÇÃO

Atualmente, existem vários métodos de processamento para se obter espumas cerâmicas. Isso se deu com o avanço da tecnologia e da necessidade de controlar o processamento e as propriedades finais dos materiais, para os diferentes tipos de aplicações. Devido aos tipos de estruturas porosas existentes e de suas aplicações, necessita-se controlar a porosidade, distribuição, tamanho

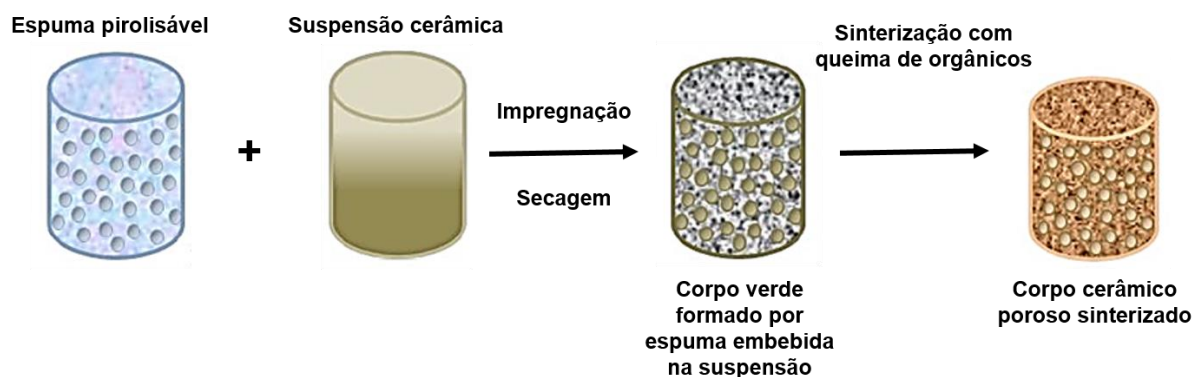
e morfologias durante a sua produção. O controle desses parâmetros inicia-se desde a escolha do método de fabricação (RAMALHO, 2012).

A obtenção de cerâmicas porosas segue algumas rotas clássicas, das quais podem ser citadas: método de réplica, fase de sacrifício, *gelcasting* (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006) e *direct foaming* (RAMALHO, 2012). Entretanto, também pode-se obter por outros métodos, como o de *freeze-casting* (GAUDILLERE; SERRA, 2016).

#### 4.2.1 Método de Réplica

O método da réplica é um processo simples e de baixo custo, que consiste da impregnação de uma espuma polimérica por uma suspensão de pó cerâmico ou vítreo seguido de tratamento térmico. Este método resulta na réplica da espuma original logo após a degradação da parte orgânica e a sinterização do material inorgânico (MORAES et al., 2012), como apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema de preparação de espuma cerâmica pelo método de réplica



**Fonte:** Adaptado de: RANGEL (2015).

Em 1963, o método foi patenteado por Schwartzwalder e Somers e, desde então, tornou-se o mais popular na fabricação de espumas cerâmicas porosas. Atualmente, é amplamente utilizado nas indústrias cerâmicas para a fabricação de filtros cerâmicos ou na filtração de metais fundidos e de gases a altas temperaturas (HUANCA; NUNES, 2016).

As espumas cerâmicas obtidas pelo método da réplica apresentam uma série de defeitos causados pela volatilização da esponja que se utiliza na

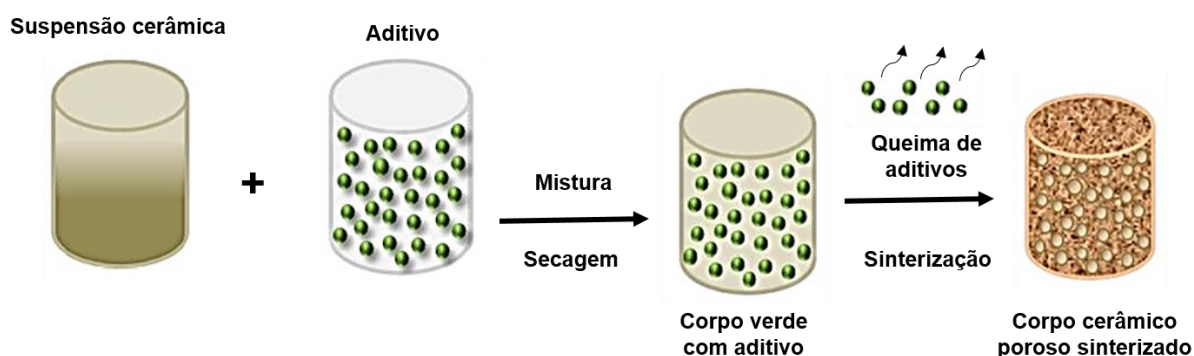
impregnação. Desse modo, pode-se gerar uma expansão térmica entre as fases orgânicas e inorgânicas e resultar danos à sua estrutura, conseqüentemente, influenciando na contaminação dos gases e vazios sem controle dimensional (RANGEL, 2015).

#### 4.2.2 Fase de sacrifício

O método da fase de sacrifício (*sacrificial template*) consiste, basicamente, em se obter uma estrutura celular que é o negativo da réplica do material de sacrifício, após a incorporação do material de sacrifício em um precursor cerâmico ou numa suspensão cerâmica (RAMALHO, 2012).

Utiliza-se esferas de polímeros ou de sílica para promover a formação de um molde inverso. Para as esferas de polímeros necessita-se do tratamento térmico, enquanto para as esferas de sílica necessita-se da lavagem com ácido fluorídrico, que resultarão poros nos espaços ocupados por essas esferas. As paredes dos poros, por sua vez, são formados pelo precursor cerâmico ou suspensão cerâmica que ficam em torno das esferas (ROSA, 2012), como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Esquema de preparação de espuma cerâmica utilizando uma fase de sacrifício



Fonte: Adaptado de: RANGEL (2015).

As espumas cerâmicas formadas pelo método de materiais de sacrifício apresentam grandes vantagens quanto à quantidade de poros e a flexibilidade de composições, pois tanto os materiais sintéticos quanto os materiais naturais podem ser utilizados como materiais de sacrifício. Porém, os poros formados

possuem limitações quanto à geração de calor e formação de voláteis; além da dificuldade de dispersão das misturas, que tornam este método pouco efetivo (SALOMÃO, 2012).

#### 4.2.3 Gelcasting

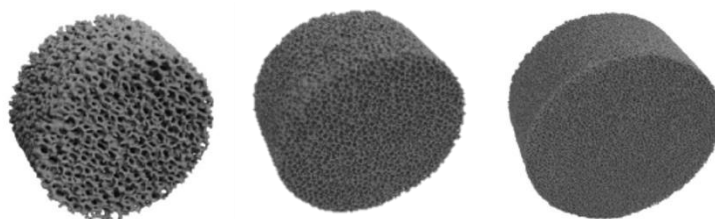
O método de *gelcasting* é um processo que necessita de uma suspensão cerâmica, preparada previamente com dispersantes, a qual são adicionados agentes espumantes e monômeros orgânicos. Após a suspensão preparada, essa passa pela etapa de aeração a fim de se obter espumas cerâmicas com poros abertos e interconectados (RANGEL, 2015).

Este método consiste de uma suspensão cerâmica com monômeros vinílicos e divinílicos, que polimerizam *in situ*, para consolidar o material. Salienta-se que nesse tipo de reação a presença de oxigênio é um fator limitante, pois os radicais livres formados durante a polimerização reagem imediatamente com as moléculas de oxigênio presentes no sistema, interrompendo assim as etapas de reações (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

O material na forma de esponja é gelificado e retirado do molde, sendo procedida a secagem e o tratamento térmico para a fabricação de um produto que apresenta características para o uso como filtros de gases quentes e de metais fundidos (RANGEL, 2015) ou, ainda, suportes catalíticos (SILVA, 2007).

As esponjas cerâmicas são espumas de porosidade aberta e possuem aproximadamente de 75 a 95% de porosidade, sendo caracterizados por duas fases contínuas (fases sólida e fase líquida) que resultam em propriedades vantajosas de transferência de calor (DIETRICH et al., 2009), como visto na Figura 6.

Figura 6 – Esponjas cerâmicas

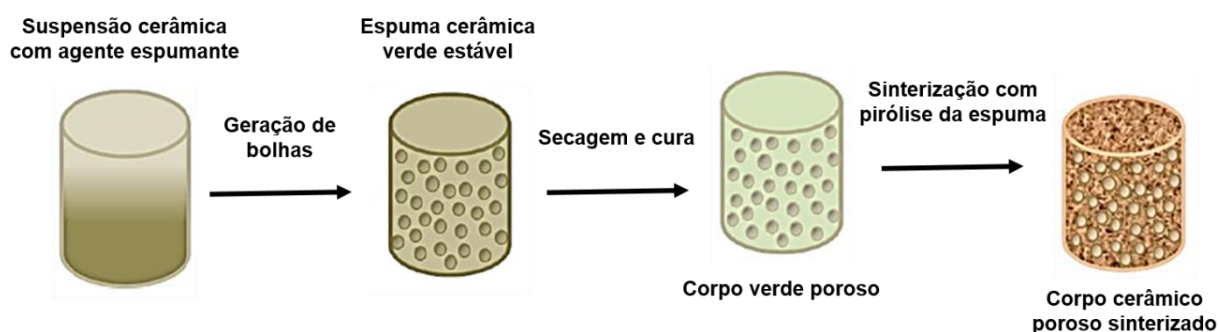


Fonte: Adaptado de: DIETRICH et al. (2009).

#### 4.2.4 *Direct foaming*

O método *direct foaming* consiste na incorporação de ar em uma suspensão ou um meio líquido, a fim de se manter uma estrutura de bolhas de ar. Isso será responsável diretamente pela porosidade formada na espuma cerâmica, logo após a etapa de sinterização (RAMALHO, 2012), como pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema de preparação de espumas cerâmicas pelo método de *direct foaming*



Fonte: Adaptado de: RANGEL (2015).

Este método permite produzir espumas cerâmicas com alto teor de poros abertos devido ao agente de expansão que pode ser um líquido volátil ou um sólido em decomposição. O gás adicionado na mistura líquida ou gerado por reações dentro da suspensão é submetido a vários processos, por exemplo, drenagem, espessamento e ruptura do filme (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Esta técnica, entretanto, apresenta limitações tanto na estabilização da suspensão cerâmica e no controle do processo, quanto no uso dos diferentes materiais para diferentes composições (SILVA, 2007). Nem sempre é adequada para todos os tipos de materiais, pois podem resultar espumas termodinamicamente instáveis, influenciando a microestrutura final com poros abertos ou interconectados (RAMALHO, 2012).

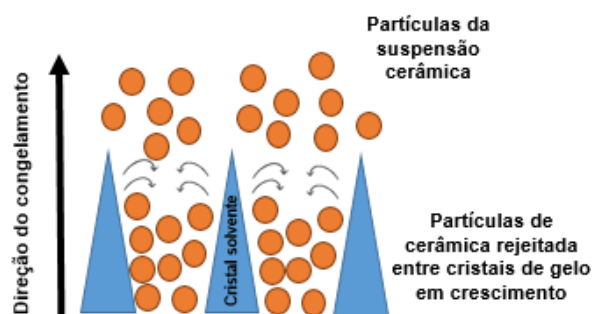
#### 4.2.5 *Freeze casting*

O método *freeze casting* consiste em congelar uma suspensão líquida (aquosa ou não), que solidificará organizando as partículas sólidas, seguida pela



sublimação do líquido sob pressão reduzida e, subsequentemente, sinterização do material poroso. Desse modo, é obtido uma estrutura porosa com canais unidirecionais, onde os poros são uma réplica dos cristais solventes (DEVILLE, 2008), como visto na Figura 8.

Figura 8 – Esquema do crescimento de cristais durante o método de *freeze casting*



Fonte: Adaptado de: GAUDILLERE; SERRA (2016).

A técnica permite obter materiais com estruturas de poros controlados e propriedades anisotrópicas (SOUZA, et. al., 2016). Os poros são formados de 5 a 50 mm através da formação dos cristais e apresentam estrutura porosa interconectada nas espumas cerâmicas (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

O congelamento da suspensão induz um padrão repetitivo ao crescimento dos cristais verticais de solventes ao longo da direção do congelamento e à rejeição associada de partículas de cerâmicas entre esses cristais. Finalmente, o corpo verde obtido após a remoção do solvente por liofilização é sinterizado para consolidação e a amostra final apresenta porosidade alinhada e vertical, que é a réplica dos cristais originais do solvente (GAUDILLERE; SERRA, 2016).

#### 4.3 TIPOS DE MATERIAIS

Os materiais cerâmicos utilizados como matérias-primas para a produção de espumas cerâmicas porosas são alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbetto de silício (SiC) (SANTOS, 2001), hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), fosfato tricálcico  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , mulita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) (DEVILLE; SAIZ; TOMSIA, 2007, apud BICHO, 2012). Esses materiais são comumente empregados por

possuírem alta resistência mecânica, alta refratariedade, resistência ao desgaste a altas temperaturas, baixa condutividade térmica, baixo peso específico, elevada área específica, ampla faixa de permeabilidade e estabilidade química (BARBOSA et al., 2010).

#### 4.4 CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS MODERNAS

Outras técnicas são utilizadas na obtenção de espumas cerâmicas porosas, como por exemplo, a fabricação de alumina porosa por coagulação e gelificação. Adiciona-se um agente espumante na suspensão cerâmica e com o auxílio de um misturador ocorre a incorporação do ar, conseqüentemente, porosidade no material (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006). Outros exemplos são: a produção pelo processo de *gelcasting* sem controle atmosférico e a produção com condições necessárias para que a gelificação ocorra ao ar, resultando em poros geometricamente esféricos e interconectados (SOUSA; ORTEGA; PANDOLFELLI, 2009).

Outro exemplo de inovação é uso de apenas um dispersante e um surfactante, capazes de modificar hidrofobicamente as superfícies das partículas de alumina, a microestrutura do sistema, as propriedades reológicas e as propriedades mecânicas das espumas cerâmicas porosas, que resultam em um produto livre de rachaduras e de elevada resistência (ZHAO et al., 2018).

Aminoácidos hidrofóbicos podem ser adsorvidos na superfície das partículas por grupos carboxílicos ou amino em condições ácidas ou básicas, respectivamente, pelo método *direct foaming*. É possível, então, relacionar a hidrofobicidade dos aminoácidos tanto com a porosidade máxima, quanto com a distribuição de tamanho das bolhas de espumas formadas (CELANI et al., 2018).

Outro estudo indica que espumas vitrocerâmicas podem ser obtidas por meio de resíduos sólidos com diferentes composições químicas e em diferentes temperaturas de sinterização, além disso, é possível utilizá-las na preparação de materiais cerâmicos de alto valor agregado com alta dosagem de resíduos sólidos (LIU et al., 2018).

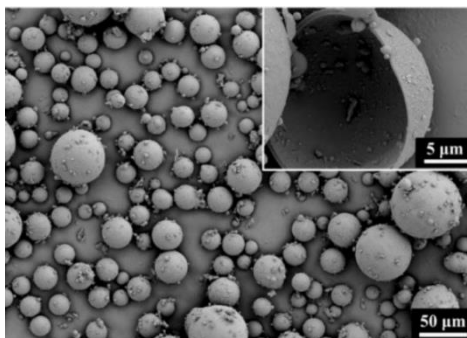
Outro método de produzir espumas cerâmicas com alto teor de porosidade, de morfologia controlada e de esferas ocas é o de sinterização direta. Huo et al., (2018) utilizaram este método vertendo cinzas volantes em um

cadinho revestido de caulim e, posteriormente, sinterizando entre 1200 e 1350°C, em que os poros são induzidos pelos próprios espaços entre as partículas dispostas.

#### 4.4.1 Espumas com morfologias de esferas ocas

As espumas de esferas ocas podem ser preparadas por diferentes métodos, com base ou não nas rotas clássicas. Huo et al. (2018) em seus estudos obtiveram poros uniformes e de parede de revestimento fina, como é apresentado na Figura 9.

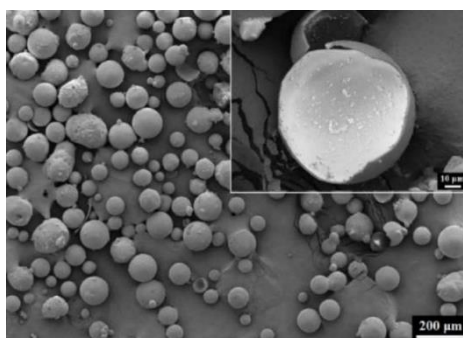
Figura 9 – Espumas cerâmicas a partir da sinterização direta



Fonte: HUO, et al. (2018).

Outro método de obtenção de espumas cerâmicas se deu pelo método de sinterização seletiva de esferas ocas, que permitiu a formação de camadas, como apresentado na Figura 10 (CHEN et al., 2018).

Figura 10 – Sinterização seletiva de esferas ocas



Fonte: CHEN, et al. (2018).

Um exemplo de espuma cerâmica sinterizada a 1350°C pela técnica é mostrado na Figura 11, que apresenta uma retração muito menor do que as espumas cerâmicas obtidas a partir de outros métodos, por exemplo, o método de formação direta, *direct foaming* (ZHANG et al., 2016, apud CHEN et al., 2018).

Figura 11 – Espuma cerâmica sinterizada a 1350°C



Fonte: HUO, et al. (2018).

Uma maneira inovadora de preparar espumas cerâmicas de esferas ocas pode decorrer da preparação de uma suspensão cerâmica, seguida de atomização por *spray dryer*, que resulta em grânulos de escala milimétrica. Esses grânulos serão vertidos em cacinhos refratários e posteriormente sinterizados (QI et al., 2014).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

A seguir são apresentados os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho, salienta-se que o material foi utilizado como recebido, sem nenhum tratamento prévio.

#### 5.1.1. Alumina

O resíduo sólido para a fabricação das espumas cerâmicas é a alumina utilizada na fabricação de peças cerâmicas, procedente de uma empresa do setor agrícola que preferiu não ser citada.

De acordo com a composição química fornecida pela empresa, a alumina utilizada para o desenvolvimento dos objetivos propostos deste estudo apresenta pureza de aproximadamente 96%, como é descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da alumina

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Conteúdo (% em peso)	95,7	3,18	0,62	0,23	0,12	0,07	0,04

Fonte: Autoria própria (2019).

#### 5.1.2. Polietilenoglicol (PEG)

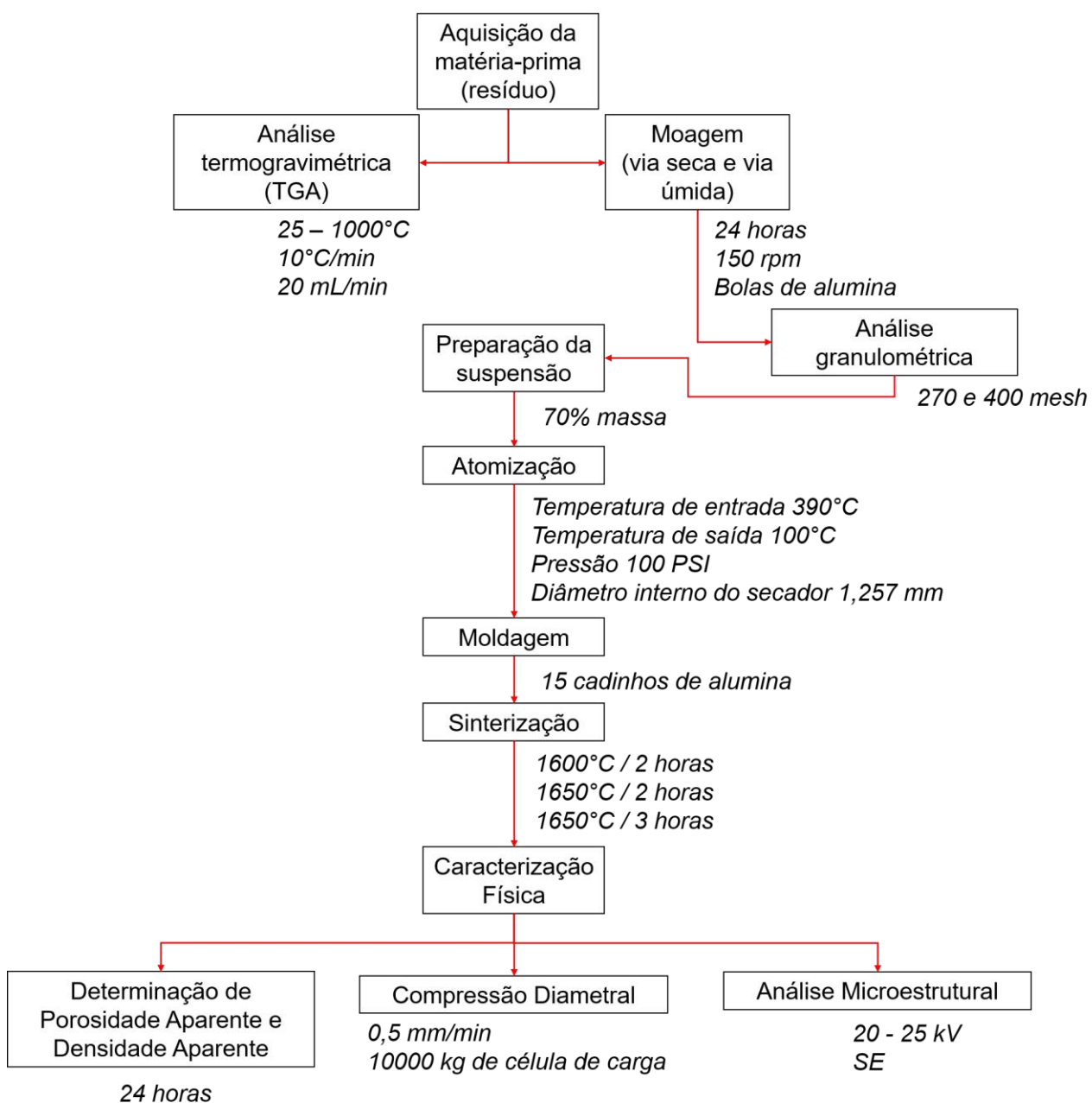
Segundo a empresa, nesta alumina são adicionados cerca de 7% de polietilenoglicol 8000 como ligante durante a etapa de processamento para a confecção de seus produtos.

O PEG é um polímero solúvel em água, com uma baixa ordem de toxicidade, frequentemente usado como plastificante ou lubrificante (HARRIS, 1992), responsável pela resistência a verde e plasticidades dos grânulos formados após a atomização. Este polímero comercialmente pode ser encontrado em pesos moleculares que variam de 200 a 8000 g/mol (WACHTMAN, 1993).

## 5.2 MÉTODOS

Para o desenvolvimento de um material poroso a partir do reaproveitamento de um resíduo industrial, cuja estrutura cerâmica celular desejada é do tipo esferas ocas, seguiu-se as seguintes etapas descritas pelo fluxograma na Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma dos processos realizados



Fonte: Autoria própria (2019).

### 5.2.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do material como recebido foi realizado com o objetivo de determinar o comportamento de degradação e calcinação dos ligantes, realizada no Analisador Termogravimétrico, da marca Shimadzu, modelo TGA-51/51H no laboratório do DAEMA, da UTFPR.

O procedimento de análise ocorreu na faixa da temperatura inicial de 25°C, temperatura ambiente, até 1000°C, em um cadinho de alumina, sob gás de nitrogênio a uma vazão de 20 mL/min.

### 5.2.2 Moagem

O processo de moagem do material teve como objetivo principal a redução do tamanho da matéria-prima e minimização da presença de aglomerados. Foi realizada no laboratório do DAEMA da UTFPR e deu-se, inicialmente, pelo método de moagem via seca, utilizando o moinho de jarros da marca SOLAB, modelo SL 34.

Posteriormente, realizou-se o método de moagem via úmida, também no moinho de jarros, onde variou-se a quantidade de sólidos em 50, 60 e 70 (% em massa). Utilizou-se um jarro de polietileno de alta densidade (PEAD), com sete bolas de alumina, durante 24 horas, sem variar a velocidade de rotação.

### 5.2.3 Análise granulométrica

Para determinar a classificação dos tamanhos das partículas obtidas pelo processo de moagem via úmida, das três composições preparadas de alumina e água, realizou-se a análise granulométrica utilizando duas peneiras, da marca a Bronzinox, de 270 e 400 *mesh*, para quantificar o teor de resíduo retido nas peneiras.

#### 5.2.4 Preparação da suspensão cerâmica

A preparação da suspensão foi adaptada aos estudos de Huo et al. (2018), adicionou-se o resíduo sólido como recebido, água, álcool polivinílico, citrato de amônio e sete bolas de alumina em um jarro de PEAD e realizou-se a moagem por 24 horas com velocidade constante de 150 rpm para uma mistura homogênea.

As proporções utilizadas foram de sólido (70% em massa), de água (30% em massa), do álcool polivinílico (0,2% em massa, a base de água) como ligante e do citrato de amônio (0,5% em massa, a base de alumina) como dispersante.

#### 5.2.5 Atomização por *spray dryer*

O processo de atomização foi realizado em uma empresa que possui um atomizador de fluxo co-corrente. A suspensão cerâmica foi direcionada à câmara por meio de uma bomba peristáltica. Desse modo, quando a suspensão teve contato com os gases quentes da câmara houve a rápida evaporação dos solventes, restando apenas os grânulos formados.

A temperatura de entrada, que é temperatura do ar que entra na câmara, e a temperatura de saída, que é a temperatura máxima que o produto final poderia atingir com um lento processo de recuperação, foram mantidas em torno de 390°C e 100°C, respectivamente. O processo de atomização foi realizado com o objetivo de obter grânulos de tamanhos e morfologias controladas, devido ao diâmetro do furo do bico cerâmico utilizado que foi de 1,257 mm.

#### 5.2.6 Moldagem

A moldagem dos corpos de prova das espumas cerâmicas deu-se com empilhamento dos grânulos formados após o processo de atomização por *spray dryer*. Ao serem vertidos nos cadinhos de alumina, mostrados na Figura 13, foram vibrados para acomodar os grânulos, resultando em preenchimento aleatório de alumina.



Figura 13 – Grânulos vertidos nos cadinhos de alumina



**Fonte:** Autoria própria (2019).

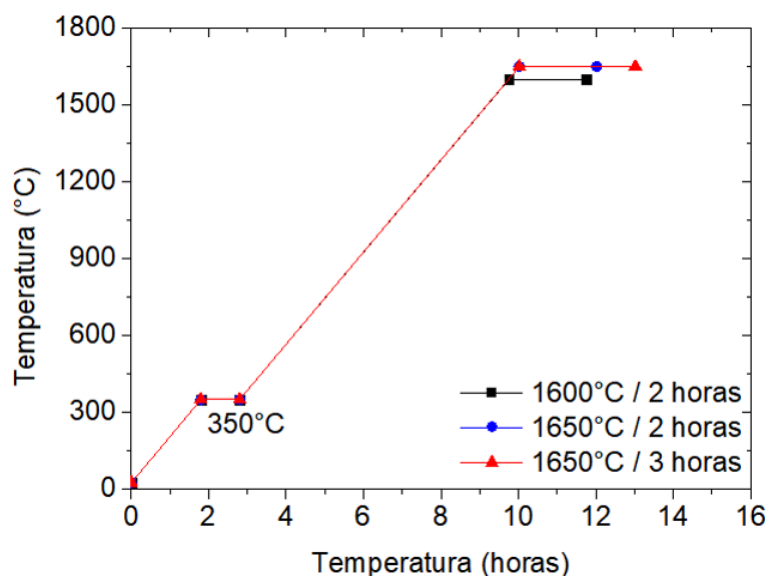
Os cadinhos utilizados foram confeccionados por colagem de barbotina com o mesmo resíduo de alumina para serem utilizados na moldagem dos grânulos. Foram utilizados 15 cadinhos para cada curva de sinterização realizada.

#### 5.2.7 Sinterização

A sinterização dos materiais cerâmicos foi feita em três condições de queima distintas, como pode ser observado na Figura 14. Isso foi feito com o intuito de avaliar tanto a influência da temperatura quanto do tempo de sinterização.

Os processos de sinterização dos materiais foram realizados no forno da marca Nabertherm, de modelo LHT 02/2017 e potência P470/480, do grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Compósitos e Cerâmicas Avançadas – LaMaCCa, da UTFPR.

Figura 14 – Curva de sinterização dos três ciclos realizados



Fonte: Autoria própria (2019).

### 5.2.8 Caracterizações físicas

As caracterizações físicas das amostras sinterizadas foram feitas por meio de medidas de densidade e porosidade aparente, utilizando o Princípio de Arquimedes, caracterização microestrutural, utilizando microscopia eletrônica de varredura e caracterização mecânica, por meio do ensaio de compressão diametral.

Pela medida de porosidade e densidade aparente, feita pelo Princípio de Arquimedes na 15 amostras de cada ciclo de queima, pode-se estimar a porcentagem de porosidade aparente e os valores médios de densidade aparente e seus respectivos desvios. Pode-se, também, comparar com as porcentagens obtidas de outros métodos de fabricação de espumas cerâmicas não convencionais.

Para tanto, determinou-se após a sinterização das espumas cerâmicas a massa seca, posteriormente as amostras foram imergidas em água dentro de um recipiente e, após 24 horas, determinou-se a massa úmida e a massa imersa, com o auxílio de um aparato, adaptado a norma ABNT NBR 16661.

Foi realizado o ensaio de compressão diametral para a determinação do limite de resistência à compressão de seis amostras de cada ciclo de queima.

Utilizou-se a máquina universal de ensaios, da marca Shijin, modelo WDW100E, do laboratório do DAEMA, na UTFPR, a taxa de 0,5 mm/min (SANDOVAL; MARTINEZ; CAMERUCI, 2012; QI et al., 2014), com célula de carga de 10000 kg, com o objetivo de comparar com outros limites de resistência mecânicos obtidos por outras rotas não convencionais de fabricação de espumas.

Para caracterizar de maneira qualitativa a porosidade e morfologias obtidas da espuma cerâmica produzida, empregou-se microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários (SE), a uma resolução de alto vácuo de 20 a 25 kV. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo FEI Quanta 200, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Micro Análise (LMEN), da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

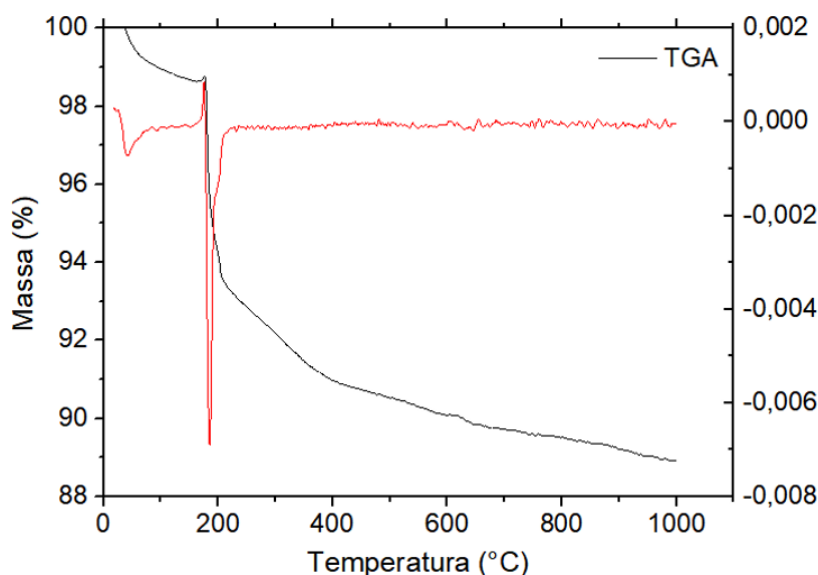
Para caracterização microestrutural foram analisadas quatro amostras, sendo a primeira dos grânulos obtidos após o processo de atomização via *spray dryer*, com o objetivo de se obter o tamanho médio e o desvio padrão, além dos tipos de morfologias produzidas. As outras três amostras são referentes às três curvas de sinterização, respectivamente, pós ensaios de compressão diametral desenvolvidos neste estudo.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Após a aquisição da matéria-prima (i.e., alumina), realizou-se a análise termogravimétrica para avaliar as faixas de temperaturas e etapas de decomposição do resíduo, como pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 – Curva TGA e sua derivada de primeira ordem (DTG) obtidas do resíduo a taxa de 10°C/min



Fonte: Autoria própria (2019).

Na curva TGA, com o auxílio da curva de DTG, é possível identificar a etapa que ocorre a decomposição térmica dos ligantes presentes no material, e com isso determinar as temperaturas inicial e final de degradação.

A temperatura de início de decomposição (i.e., *onset*) do polietilenoglicol (PEG) ocorre aproximadamente a 185°C, de modo que essa temperatura compreende a primeira região exotérmica que acontece na faixa de 170°C até 290°C (WACHTMAN, 1993).

Salienta-se que também pode ser observado na Figura 15 uma inclinação na curva de degradação do resíduo entre as temperaturas de 205°C a 400°C,

que segundo a literatura compreende a segunda região exotérmica que ocorre entre 290°C a 400°C (WACHTMAN, 1993).

A reação exotérmica (i.e., liberação de energia), quando associada a perda de massa, fornece evidências para a oxidação do polímero (VOORHEES et al., 1996), dado que o PEG é susceptível a oxidação por ataques de radicais livres, devido as deformações em sua estrutura lamelar que diminuem a sua energia de ativação para a remoção do hidrogênio (HAN; KIM; KWON, 1997).

Assim, a análise termogravimétrica apresentada na Figura 15 permite identificar a temperatura de trabalho em função do ligante, com o objetivo de promover a sua remoção antes da etapa de sinterização. Pode-se observar que a maior perda ocorre na faixa de 180 a 200°C. Para as curvas de sinterização utilizou-se um patamar a 350°C, de modo a garantir que o ligante residual fosse retirado.

## 6.2 MOAGEM

O processo de moagem via seca resultou em um material consolidado no interior do jarro, do qual não foi possível avaliar a distribuição granulométrica do tamanho das partículas. No entanto, pode-se caracterizar o material recebido como um material plástico devido ao excesso de ligantes, pois, os ligantes adicionados ao pó cerâmico conferem certa plasticidade, que podem ser deformados e consolidados durante a aplicação de carga e pressão (CAMARGO, 1993).

Entretanto, a moagem via úmida apresentou-se uma técnica muito eficiente para a cominuição do material utilizado, resultando em pós muito finos como será discutido adiante. Além disso, salienta-se que a técnica é significativa para redução da presença de aglomerados como discutido por Trombini et al. (2011) e pôde ser utilizada para mistura da suspensão.

## 6.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O teor de resíduos retidos na peneira de 400 *mesh* das diferentes proporções em massa dos sólidos na suspensão são apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise granulométrica do material retido

<b>Teor de sólidos (% em massa)</b>	<b>Teor de resíduo retido de 400 <i>mesh</i> (%)</b>
50	0,032
60	0,012
70	0,011

**Fonte:** Autoria própria (2019).

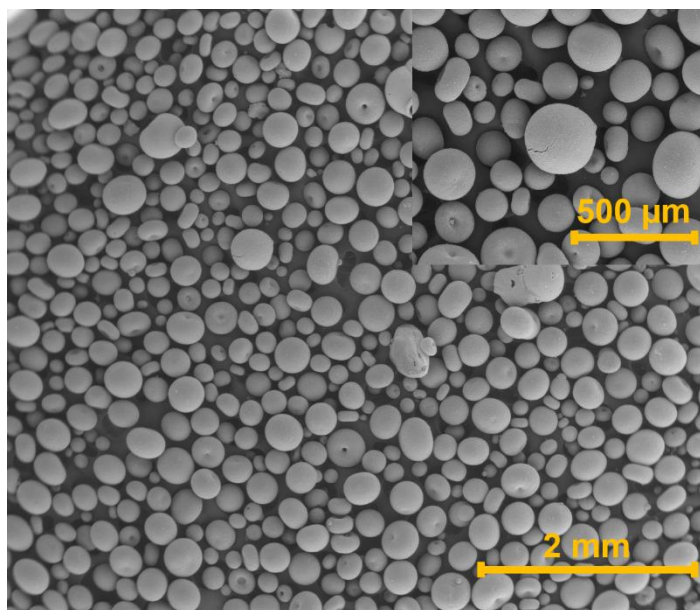
Pode-se observar que os tamanhos das partículas resultaram menores que 37  $\mu\text{m}$  (i.e., 400 *mesh*). Isto corrobora com a etapa de preparação da suspensão, para que se tenha uma maior interação na área superficial entre as partículas e que assim a sinterização dos grânulos seja mais efetiva (RAHAMAN, 2003).

Para a preparação da suspensão optou-se pelo maior proporção – 70% em massa, visto que os resultados de tamanho de partícula mostraram-se equivalentes, apresentando teor de resíduos quase nulo na peneira de 400 *mesh*. Outro fator importante é o de que este teor é utilizado industrialmente, o que justifica sua precedência aos demais.

#### 6.4 ATOMIZAÇÃO

Nas micrografia apresentada na Figura 16 pode ser observado os grânulos e as suas morfologias obtidas após o processo de atomização, que são do tipo esferas e do tipo roscas.

Figura 16 – Microscopia dos grânulos após a atomização



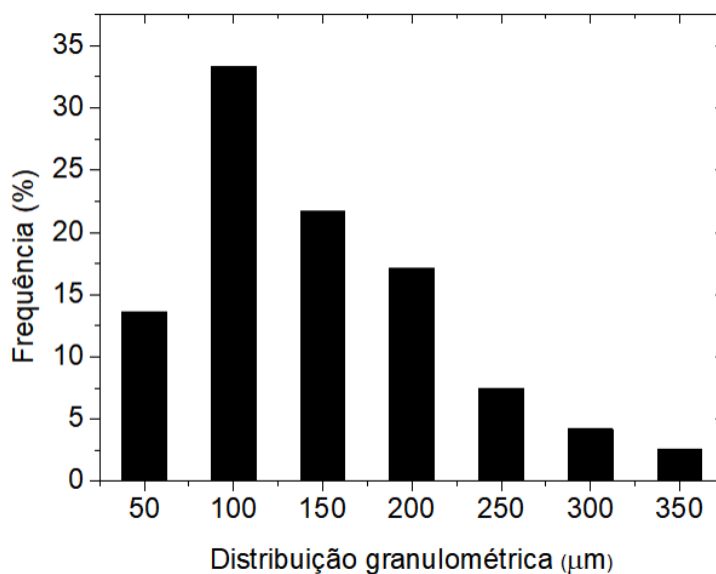
Fonte: A autoria própria (2019).

A razão para formação do tipo rosca deve-se a taxa de evaporação da umidade de dentro da gota ter sido maior que a taxa de difusão através da superfície da gota (YU et al., 2011).

Segundo Qi et al. (2014), a obtenção dos grânulos semelhantes ao apresentados na Figura 16 pode ser tanto pela estabilização das partículas ou estabilização da suspensão. Gonzenbach et al. (2006) utilizaram moléculas anfipáticas para estabilização das partículas para a produção de espumas ultra estáveis, enquanto que o método de estabilização da suspensão deu-se por meio do uso do propil galato. No entanto, os grânulos presentes na micrografia puderam ser obtidos utilizando apenas álcool polivinílico e citrato de amônio, como ligante e dispersante, respectivamente.

Na Figura 17 pode ser observado pelo histograma a classificação granulométrica dos tamanhos dos grânulos formados após a atomização. Para os grânulos do tipo esfera, pode ser analisado a maior frequência na faixa de diâmetro de até 100 µm.

Figura 17 – Histograma da frequência do tamanho dos grânulos após a atomização



Fonte: Autoria própria (2019).

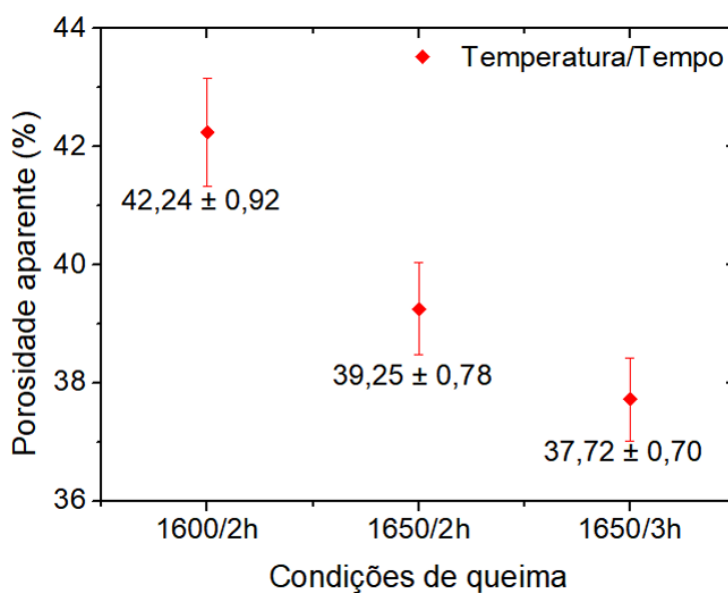
Essa distribuição granulométrica variou de 50 até 350  $\mu\text{m}$  e isso deve-se tanto pela temperatura de entrada quanto pela vazão do atomizador. A vazão do atomizador é resultado do diâmetro interno do secador utilizado, enquanto a temperatura de entrada resulta na rápida evaporação do solvente nos grânulos. Tal evaporação influencia na umidade de dentro pra fora da gota, pois caso a temperatura de entrada estivesse muito alta, o tamanho dos grânulos, conseqüentemente, diminuiria (YU et al., 2011).

## 6.5 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE E DENSIDADE APARENTE

A medida que aumentou-se a temperatura e o tempo de sinterização, a porosidade aparente diminuiu como apresentado na Figura 18. Conseqüentemente, a densidade aparente aumentou, como pode ser visto na Figura 19, devido a sinterização mais efetiva.

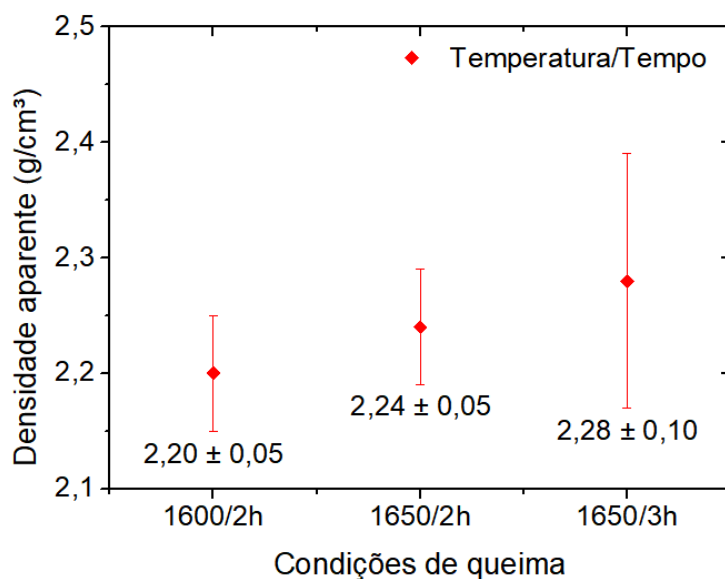


Figura 18 – Porosidade aparente das espumas em diferentes condições de queima



Fonte: A autoria própria (2019).

Figura 19 – Densidade aparente das espumas em diferentes condições de queima



Fonte: A autoria própria (2019).

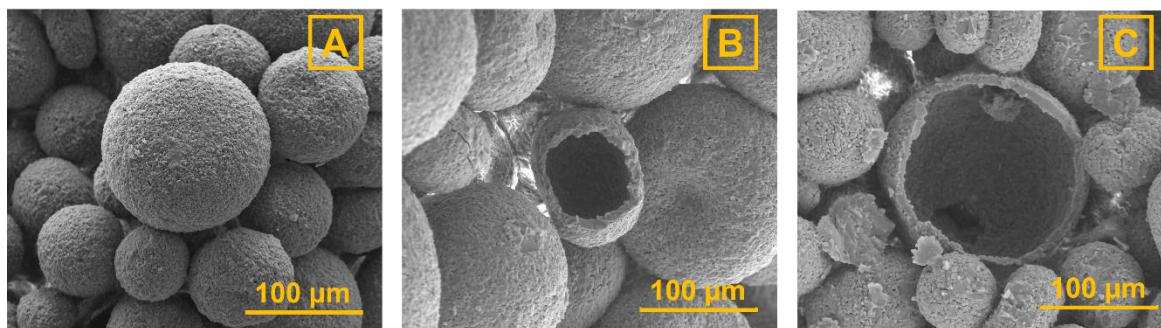
O valor de porosidade obtido neste estudo é muito menor do que das espumas cerâmicas obtidas por outros métodos, como o de espuma direta, que apresenta porosidade de 46,30% a 85,35% variando a temperatura de sinterização de 1200°C a 1500°C (LI et al., 2016) ou pela sinterização direta,

com 42,00% a 59,00% de porosidade ao variar a temperatura de sinterização de 1400°C a 1600°C (QI et al., 2014).

## 6.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Na Figura 20 são apresentadas as morfologias, dos grânulos sinterizados, e os poros resultantes da sinterização referente às condições de queima realizadas.

Figura 20 – Micrografias dos grânulos presentes na espuma em diferentes condições de queima: (a) 1600°C / 2 horas; (b) 1650°C / 2 horas e (c) 1650°C / 3 horas



Fonte: Autoria própria (2019).

De maneira geral, pode-se observar na Figura 20 que os grânulos apresentam morfologia de poros fechados após as três curvas de sinterização. Isso corrobora com os objetivos deste estudo que eram formar cerâmica porosa com estrutura de poros fechados a partir do reaproveitamento do resíduo sólido industrial.

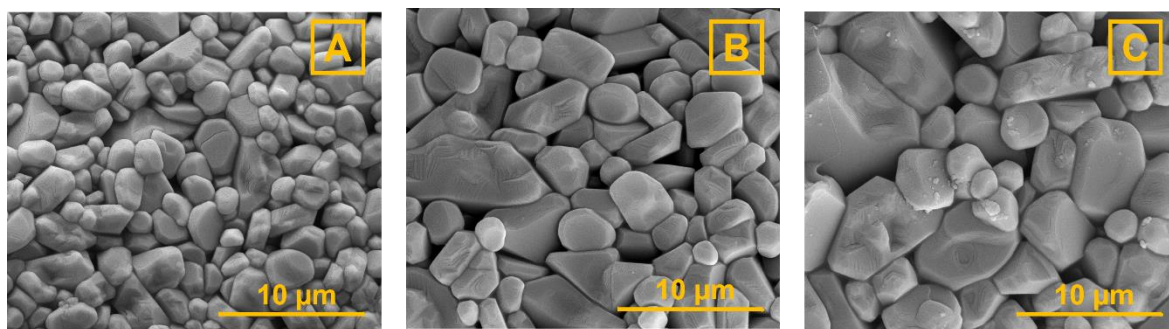
Chen et al. (2018) observaram que as espumas cerâmicas produzidas após a sinterização formam estruturas de poros fechados ocultos além de um espaço entre as esferas, como pode ser visto.

Salienta-se que as amostras antes de serem caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, foram submetidas ao ensaio de compressão diametral. Huo et al. (2018) observaram que o aumento da temperatura influencia no modo de fratura das espumas cerâmicas quando submetida aos esforços de compressão, que podem ser intergranular ou transgranular. Dessa forma, pode-se observar na Figura 20b e Figura 20c o mecanismo de fratura transgranular se deu de maneira pontual, enquanto que

na Figura 20a não houve esse mecanismo de fratura. Tal ausência do mecanismo transgranular pode ser devido à carência de regiões mais sinterizadas entre os grânulos, quando comparada com as demais condições de queima realizadas.

Na Figura 21 pode ser observada as micrografias das partículas presentes nos grânulos sinterizados referente às condições de queima realizadas.

Figura 21 – Micrografias das partículas presentes nos grânulos em diferentes condições de queima: (a) 1600°C / 2 horas; (b) 1650°C / 2 horas e (c) 1650°C / 3 horas



Fonte: A autoria própria (2019).

Inicialmente, o pó de alumina resultante da moagem via úmida apresentou partículas menores que 37 µm. Fica evidente, entretanto, partículas bem menores pós-sinterização com o auxílio da caracterização microestrutural apresentado na Figura 21, o que reforça quanto o processo de moagem foi efetivo.

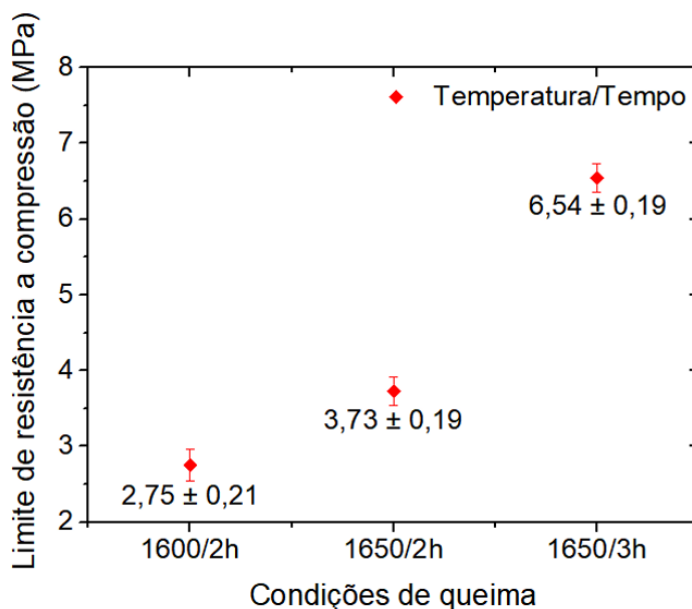
É possível destacar também o crescimento das partículas presentes nas esferas ao variar as condições de sinterização realizadas neste estudo. À medida que se forneceu energia, seja com o aumento da temperatura ou o aumento de tempo na sinterização, obteve-se o crescimento das partículas presentes nos grânulos.

## 6.7 COMPRESSÃO DIAMETRAL

As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos porosos são influenciadas por sua microestrutura em virtude do processo de sinterização e crescimento das partículas que compõem os grânulos. Na Figura 22 são

comparados os valores de limite de resistência à compressão obtidos referente às condições de queima realizadas.

Figura 22 – Resistência à compressão diametral das espumas em diferentes condições de queima



Fonte: Autoria própria (2019).

O valor de limite de resistência à compressão obtido neste estudo é próximo aos das espumas cerâmicas obtidas por outros métodos, como o método de sacrifício, que apresentam resistência à compressão na faixa de 1 a 4 MPa (Qi et al., 2014) ou pelo método de espumas cerâmicas fabricadas com esferas ocas, que apresentam resistência à compressão na faixa de 4,8 a 33,4 MPa (HUO et al., 2018).

O crescimento das partículas presentes nos grânulos sinterizados também corrobora com os resultados de limite de compressão diametral. Qi et al. (2014) observaram que a diminuição da porosidade aberta resultou no aumento da densidade aparente das espumas cerâmicas à medida que aumentaram a temperatura e o tempo de sinterização, como também aqui foi observado. Isso se deve ao aumento na área sinterizada entre os grânulos formados e influencia o comportamento mecânico do material.

Huo et al. (2018), por sua vez, discutiram que com o aumento da temperatura de sinterização a resistência mecânica aumenta porque a área da carga efetiva aumenta, devido a maior difusão atômica para a região de pescoço

da sinterização, resultando em uma mudança do mecanismo de fratura. O mecanismo de fratura transgranular consome uma maior energia, entretanto, quando se fornece maior energia de sinterização (seja tempo ou temperatura), o mecanismo passa a ser verificado pois a maior área de material no pescoço assim o favorece. A presença deste mecanismo nas micrografias confirmam os resultados de compressão.

## 7 CONCLUSÃO

Avaliou-se que é possível reaproveitar o resíduo de alumina utilizado na fabricação de peças cerâmicas do setor agrícola para a produção de espumas cerâmicas.

Desenvolveu-se espumas cerâmicas de poros fechados a partir do resíduos alumina e em três condições de queima distintas.

A esfericidade dos grânulos deu-se devido ao tamanho do diâmetro interno do secador utilizado na atomização e foi possível obter tamanho médio do diâmetro de até 100  $\mu\text{m}$ .

A medida que aumentou-se a temperatura e o tempo de sinterização, as partículas presentes nos grânulos cresceram, diminuiu-se a porosidade e influenciou nos resultados de limite à compressão diametral.

Obteve-se espumas cerâmicas de porosidade aparente entre 37,72% e 42,24% e limite de resistência à compressão diametral de 2,75 MPa a 6,54 MPa, equivalentes à literatura.

Observou-se a mudança do mecanismo de fratura ao comparar as micrografias obtidas pós-compressão diametral das três condições de queima distintas realizadas. Tal mudança deu-se devido a maior difusão atômica para a região de pescoço na sinterização devido ao aumento da temperatura e do tempo de sinterização.

O reaproveitamento deste resíduo de alumina apresentado neste estudo pode ser uma alternativa de nicho de mercado tanto no desenvolvimento de espumas cerâmicas de poros fechados, quanto no beneficiamento de cerâmicas avançadas. Desta forma é possível torná-lo um material de valor agregado.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a atomização por *spray dryer* utilizando outros diâmetros para avaliar a densidade e porosidade após a sinterização;
- Estudar a viscosidade da suspensão cerâmica preparada e a sua influência com o tempo antes da atomização por *spray dryer*;
- Estudar a influência de um agente espumante na suspensão cerâmica, e;
- Aumentar a temperatura de sinterização para avaliar o limite de resistência à compressão diametral e estudar a mudança do mecanismo de fratura.

## 9 CRONOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS

O cronograma apresentado na Tabela 3 descreve as atividades realizadas no reaproveitamento do resíduo sólido provenientes da fabricação de peças cerâmicas para a produção de espumas cerâmicas, atentando-se aos períodos correspondentes das disciplinas de Trabalho de conclusão de curso 1 e 2.

Tabela 3 – Cronograma das atividades realizadas no TCC 1 e TCC 2

Atividades	Ago – Out/18	Nov – Dez/18	Jan – Jun/19	Ago – Nov/19
Referencial teórico	X	X	X	X
<b>Apresentação do TCC 1</b>		X		
Aquisição da matéria-prima		X		
Análise termogravimétrica			X	X
Análise granulométrica			X	X
Moagem via seca e via úmida			X	X
Preparação da suspensão				X
Atomização via <i>spray dryer</i>				X
Sinterização				X
Compressão diametral				X
Caracterização microestrutural				X
Análise dos resultados				X
Escrever para o TCC				X
<b>Seminário final – TCC 2</b>				X

Fonte: Autoria própria (2019).



## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 16661**: Materiais refratários densos conformados – Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 2017, 5 p.

BARBOSA, L. B. et al. Produção de espuma cerâmica com baixo impacto ambiental para aplicação em petróleo. **Scientia Plena**, São Cristóvão, v. 6, n. 12, p. 1-5, 2010.

BERNARDIN, A. M. et al. Cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduos de polimento. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 1, p. 31-35, 2007.

BICHO, R. S. L. **Desenvolvimento de estruturas porosas tridimensionais por Moldação por Congelamento (Freeze-Casting)**. 2012. 40 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Biomédica, Licenciatura em Ciências de Engenharia Biomédica, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

CAMARGO, A. C. **Comparação das características de corpos de alumina, a verde e após sinterização, obtidos pelos processos de prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem uniaxial e isostática**. 1993. 206 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1993.

CELANI, A. et al. Formulation of ceramic foams: a new class of amphiphiles. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 536, p. 104-112, 2018.

CHEN, A. et al. High-porosity mullite ceramic foams prepared by selective laser sintering using fly ash hollow spheres as raw materials. **Journal of The European Ceramic Society**, v. 38, n. 13, p.4553-4559, 2018.

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.

DIETRICH, B. et al. Pressure drop measurements of ceramic sponges – Determining the hydraulic diameter. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 16, p. 3633-3640, 2009.

GAUDILLERE, C.; SERRA, J. M. Freeze-casting: Fabrication of highly porous and hierarchical ceramic supports for energy applications. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, n. 2, p. 45-54, 2016.

GONZENBACH, U. T. et al. Stabilization of Foams With Inorganic Colloidal Particles. **Langmuir**. v. 22, n. 26, p. 10983-109838, 2006.

HAN, S.; KIM, C.; KWON, D. Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol. **Polymer**. v. 38, n. 2, p. 317-323.

HARRIS, J. M. **Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications**. Alabama: Department Of Chemistry, 1992. 395 p.

HUANCA, K. Z., NUNES, A. B. de A. Obtenção de espumas cerâmicas a partir de resíduo da terra diatomácea e ignimbrita pelo método de réplica. **Cerâmica**, v. 62, n. 362, p.110-114, 2016.

HUO, W. et al. Novel mullite ceramic foams with high porosity and strength using only fly ash hollow spheres as raw material. **Journal of The European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 2035-2042, 2018.

Li, N. et al., A simple and efficient way to prepare porous mullite matrix ceramics via directly sintering SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres **Journal of the European Ceramic Society**. v. 36, n. 11, p. 2807-2812, 2016.

LIU, T. et al. Phase evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p. 14393-14400, 2018.

MORAES, G. G. et al. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. **Química Nova**, Joinville, v. 35, n. 1, p.143-148, 2012.

QI, F. et al. A Novel Way to Prepare Hollow Sphere Ceramics. **Journal Of The American Ceramic Society**, v. 97, n. 10, p.3341-3347, 2014.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

RAMALHO, E. G. **Análise do comportamento mecânico de espumas cerâmicas a base de alumina obtidas pelo método da réplica**. 2012. 102 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

RANGEL, B. F. **Caracterização tecnológica de uma espuma cerâmica sustentável**. 2015. 192 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

RANGEL, E. M. et al. Espumas vítreas produzidas a partir de resíduos sólidos. **Revista Matéria**, Pelotas, v. 23, n. 1, 2018.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, São Carlos, v. 52, p. 213-219, 2006.

ROSA, M. A. A. **Espumas cerâmicas produzidas pela conjugação dos processos sol-gel, aeração e emulsificação**. 2012. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

SALOMÃO, R. **Nova rota de síntese de hidrotalcita ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ) a partir de suspensões aquosas de MgO e  $Al(OH)_3$  e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas**. 2012. 74 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SANTOS, E. P. **Estudo da formação de espumas cerâmicas à base de zircônio a partir do processo sol-gel**. 2001. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

SANDOVAL, M. L.; MARTINEZ, A. G. T.; CAMERUCI, M. A. Simulación numérica de ensayos de compresión diametral para la evaluación de discos cerámicos porosos. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 51, n. 3, p. 175-181, 2012.

SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. USA : Wiley, 2005. 670 p.

SILVA, E. R. et al. Espumas cerâmicas como suportes catalíticos. **Actas do 8º Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos**, Lamego, v. 1, n. 8, p.1-4, 21 set. 2007.

SOUSA, E.; ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.. Produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo gelcasting sem controle atmosférico. **Cerâmica**, São Carlos, v. 55, n. 55, p.151-156, 2009.

SOUZA, D. F. et al., Preparação e caracterização estrutural de materiais cerâmicos obtidos via processo freeze-casting. **Cerâmica**. v. 62, p. 351-357, 2016.

TROMBINI, V. et al., Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa. **Cerâmica**. v. 57, p. 416-421.

VOORHEES, K. J. et al., The thermal degradation of poly(ethylene glycol)/poly(vinyl alcohol) binder in alumina ceramics. **Thermochimica Acta** **274**. p.187-207, 1996.

WACHTMAN, J. B. **Treatise on materials science and technology**. 29 ed. New Jersey: Academic Press, 1993.

WANG, H. et al. Synthesis of a foam ceramic based on ceramic tile polishing waste using SiC as foaming agent. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10078-10086, 2018a.

WANG, H. et al. Integrated utilization of high alumina fly ash for synthesis of foam glass ceramic. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p.13681-13688, 2018b.

YU, B. et al., Spray-drying of alumina powder for APS: effect of slurry properties and drying conditions upon particle size and morphology of feedstock. **Bull Mater**. v. 34, n. 7, p. 1653-1661, 2011.

ZHAO, J. et al. Ceramic foams shaped by oppositely charged dispersant and surfactant. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p.210-216, 2018.